

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

## THESE

Présenté à

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

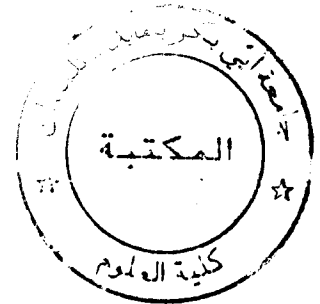
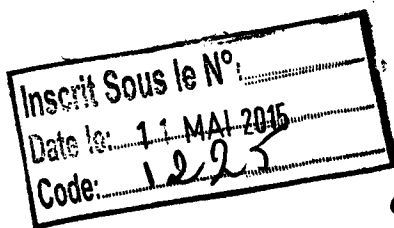
Pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat**

Option : Matériaux et Environnement

Par

M<sup>m</sup> SEKKAL Amina Rim



*Extraction par membranes liquides supportées et  
par point de trouble du chrome (III).  
Optimisation des procédés*

Soutenue le 14 Octobre 2009



Président : M<sup>r</sup> S.A. Taleb Bendiab  
Examineurs : M<sup>r</sup> D. VILLEMEN  
M<sup>me</sup> L. CHERIF  
M<sup>r</sup> B. MOUFFOK  
M<sup>r</sup> M. ATTOU

Professeur  
Professeur  
Professeur  
Professeur  
Maître de Recherche

Université A.B. de Tlemcen  
Université de CAEN France  
Université A. B. de Tlemcen  
Université de Sidi Bel-Abbès  
Centre de développement des  
matériaux Drair  
Université A. B. de Tlemcen

Rapporteur : M<sup>r</sup> M. A. DIDI

Professeur



# SOMMAIRE



<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	5
<b>I. Introduction</b> .....	5
<b>II. Tensioactifs</b> .....	5
<b>II.1 Définition</b> .....	5
<b>II.2 Classification des tensioactifs</b> .....	6
<b>II.2.1 Tensioactifs cationiques</b> .....	6
<b>II.2.2 Tensioactifs anioniques</b> .....	7
<b>II.2.3 Tensioactifs amphotères</b> .....	8
<b>II.2.4 Tensioactifs non ioniques</b> .....	9
<b>II.3 Propriétés</b> .....	11
<b>II.3.1 Adsorption aux interfaces</b> .....	11
<b>II.3.2 Etude de micellisation</b> .....	14
<b>II.3.3 Concentration micellaire critique (CMC)</b> .....	16
<b>II.3.4 Etude thermodynamique de micellisation</b> .....	17
<b>II.3.5 Type de micelles</b> .....	20
<b>II.4 Solubilisation</b> .....	22
<b>II.4.1 Définition</b> .....	22
<b>II.4.2 Concentration maximale en additif</b> .....	23
<b>II.4.3 Les sites de solubilisation</b> .....	24
<b>II.5 Solubilité</b> .....	25
<b>II.5.1 Point de Krafft</b> .....	25
<b>II.6 Point de trouble</b> .....	26
<b>II.6.1 Interprétation du phénomène de trouble</b> .....	28
<b>II.6.2 Effet de la structure du tensioactif sur le point de trouble</b> .....	33
<b>II.6.3 Effet des électrolytes sur le point de trouble</b> .....	31
<b>II.6.4 Effet des tensioactifs sur le point de trouble</b> .....	31
<b>II.6 Biodégradabilité</b> .....	32
<b>III. Extraction liquide-liquide</b> .....	34
<b>III.1 Généralités sur l'extraction liquide-liquide</b> .....	34
<b>III.2 Principe de l'extraction liquide-liquide</b> .....	36
<b>III.2.1 Coefficient de distribution ou de partage</b> .....	38
<b>III.2.2 Aspect cinétique</b> .....	39
<b>III.3 Représentation des équilibres</b> .....	39
<b>III.3.1 Diagrammes binaires</b> .....	40
<b>III.3.2 Diagrammes ternaires</b> .....	41
<b>IV. Extraction par membranes liquides supportées</b> .....	43
<b>IV.1 Généralités</b> .....	43
<b>IV.2 Principe de l'extraction par membranes liquides supportées</b> .....	45
<b>IV.2.1 Transfert de masse</b> .....	46
<b>IV.2.2 Piégeage d'analytes</b> .....	48
<b>IV.2.3 Facteurs influençant sur l'extraction par membranes liquides supportées</b> .....	49
<b>IV.2.4 Enrichissement en concentration</b> .....	49
<b>IV.3 Sélectivité</b> .....	50
<b>IV.4 Applications</b> .....	50
<b>V. Les tensioactifs en extraction liquide-liquide</b> .....	51
<b>V.1 Extraction par microémulsion</b> .....	51
<b>V.2 Extraction par membrane liquide</b> .....	53
<b>V.3 Extraction par micelles inverses</b> .....	54
<b>V.4 Extraction par point de trouble</b> .....	55



V.4 Ultrafiltration micellaire .....	58
VI. Description des pollutions .....	60
VI.1 Généralités .....	60
VI.2 Notion de toxicité .....	60
VI.3 Pollution métallique .....	61
VI.3.1 Les rejets industriels .....	64
VI.4 Types de traitement .....	65
VII. Conclusion .....	67
Chapitre II : <i>ETUDE THERMODYNAMIQUE ET PHISICO-CHIMIQUE</i> .....	68
I. Introduction .....	68
II. Etablissement de corrélation à partir de données bibliographiques .....	68
II.1 HLB .....	71
II.2 Concentration micellaire critique .....	74
II.3 Point de trouble .....	76
III. Choix des alcools polyéthoxylés .....	79
IV. Solutés utilisés .....	82
V. Réactifs et solvants .....	82
VI. Appareillage .....	82
VII. Propriétés de surface .....	84
VII.1 Tension superficielle .....	84
VII.1.1 Description du phénomène .....	84
VII.1.2 Tensiométrie .....	84
VII.1.3 Effet de la température sur la tension superficielle .....	86
VII.2 Excès superficiel .....	87
VII.3 Concentration micellaire critique .....	89
VIII. Paramètres thermodynamique.....	90
VIII.1 Micellisation .....	90
VIII.2 Adsorption .....	92
IX. Diagrammes de phases binaires eau/tensioactif .....	93
IX.1 Courbes de point de trouble .....	93
IX.2 Effet d'additifs sur le point de trouble .....	95
IX.2.1 Effet des électrolytes sur le point de trouble.....	95
IX.2.1.1 Effet de NaCl sur le point de trouble .....	95
IX.2.1.2 Effet de l'anion et du cation de l'électrolyte sur le point de trouble .....	98
IX.2.2 Effet du chrome (III) sur le point de trouble .....	99
IX.2.3 Effet du tensioactif sur le point de trouble .....	100
IX.3 Effet du pH sur le point de trouble .....	102
X. Diagrammes ternaires eau/tensioactif/additifs .....	104
X.1 Méthode de construction .....	104
X.2 Système eau/tensioactif/métal .....	106
X.2.1 Effet de la température .....	109
X.2.2 Effet du tensioactif .....	111
X.2.3 Effet de la longueur de la chaîne hydrophobe .....	112
XI. Conclusion .....	112
Chapitre III : <i>PROCEDES D'EXTRACTION DU CHROME (III)</i> .....	115
I. Introduction .....	115
II. Réactifs, solutés et solvants utilisés.....	115
III. Mode opératoire .....	116
III.1 Purification du tensioactif C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> .....	116
III.2 Mise en œuvre de la membrane liquide .....	117



III.3 Procédure d'extraction.....	118
III.3.1 Extraction par point de trouble.....	118
III.3.2 Extraction liquide-liquide.....	118
III.3.3 Extraction par membrane liquide supportée.....	118
IV. Caractéristiques des métaux lourds.....	119
V. Méthodes d'analyse utilisées.....	122
V.1 Analyse par spectroscopie (ICP) .....	123
V.2 Analyse par UV-Visible .....	124
VI. Extraction par point de trouble .....	128
VI.1 Choix du tensioactif à étudier .....	128
VI.2 Agrégation de tensioactifs .....	130
VI.2.1 Etude du phénomène de micellisation .....	130
VI.2.2 Formation des micelles mixtes .....	131
VI.3 Concentration micellaire critique et point de trouble des micelles mixtes .....	133
VI.4 Extraction du chrome (III) .....	135
VI.4.1 Effet de la concentration du tensioactif non ionique sur l'extraction .....	135
VI.4.1.1 Pourcentage d'extraction .....	135
VI.4.1.2 Fraction volumique du coacervat .....	137
VI.4.1.3 Facteur de concentration .....	138
VI.4.1.4 Le coefficient de partage .....	140
VI.4.1.5 Concentration résiduelle en tensioactif .....	141
VI.4.2 Effet du tensioactif anionique (SDBS) sur l'extraction .....	144
VI.4.2.1 Pouvoir d'extraction .....	144
VI.4.2.2 Fraction volumique du coacervat .....	146
VI.4.3 Effet de la température sur l'extraction .....	147
VI.4.4 Effet de NaCl sur l'extraction .....	148
VI.4.5 Effet du pH sur l'extraction .....	149
VI.5 Cinétique de séparation de phases .....	152
VI.5.1 Ordre des réactions .....	153
VI.5.1.1 Diffusion à travers le coacervat .....	154
VI.5.1.2 Diffusion à travers le coacervat .....	154
VI.5.1.3 Transfert de masse par réaction chimique .....	154
VI.6 Formation du complexe métallique .....	155
VII. Extraction liquide-liquide .....	156
VII.1 Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le D2EHPA.....	156
VII.1.1 Cinétique d'extraction du chrome (III) .....	156
VII.1.2 Extraction du chrome (III) en présence de KCl .....	157
VII.2 Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le TOPO .....	162
VII.2.1 Cinétique d'extraction du chrome (III) .....	162
VII.2.2 Extraction du chrome (III) en présence de KCl .....	163
VII.3 Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le mélange D2EHPA/TOPO .....	164
VII.3.1 Cinétique d'extraction du chrome (III) .....	164
VII.3.2 Extraction du chrome (III) en présence de KCl .....	165
VII.4 Ordre des réactions .....	167
VII.4.1 Diffusion des ions de la phase aqueuse vers la surface organique .....	167
VII.4.2 Diffusion des ions dans la phase organique.....	168
VII.4.3 Transfert de masse par réaction chimique.....	169
VIII. Extraction par membrane liquide supportée.....	171
VIII.1 Extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) par le D2EHPA..	172



VIII.1.1 Cinétique d'extraction du chrome (III) .....	172
VIII.1.1.1 Système continu .....	172
VIII.1.1.2 Système discontinu .....	176
VIII.1.2 Extraction du chrome (III) en présence de KCl .....	178
VIII.1.2.1 Système continu .....	178
VIII.1.2.2 Système discontinu .....	182
VIII.2 Extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) par le TOPO ....	186
VIII.2.1 Système continu .....	186
VIII.2.2 Système discontinu. ....	187
VIII.2.3 Extraction du chrome (III) en présence de KCl .....	189
VIII.2.3.1 Système continu .....	189
VIII.2.3.2 Système discontinu .....	192
VIII.3 Extraction par membrane liquide supportée du chrome (III) par le mélange D2EHPA/TOPO .....	195
VIII.3.1 Système continu .....	195
VIII.3.2 Système discontinu.....	197
VIII.3.3 Extraction du chrome (III) en présence de KCl.....	199
VIII.3.3.1 Système continu .....	199
VIII.3.3.2 Système discontinu .....	01
VIII.4 Ordre des réactions .....	204
VIII.4.1 Diffusion des ions à travers le film liquide autour de la membrane .....	204
VIII.4.2 Diffusion des ions dans la membrane .....	206
VIII.4.3 Transfert de masse par réaction chimique .....	207
IX. Comparaison entre les différentes méthodes d'extraction du chrome (III).....	209
IX.1 Comparaison lors de l'extraction liquide-liquide du chrome (III) .....	209
IX.2 Comparaison lors de l'extraction par membranes liquides supportées du chrome (III) .....	211
IX.3 Comparaison lors de l'extraction par cocervat du chrome (III).....	214
IX.4 Comparaison entre les trois méthodes d'extraction .....	215
X. Conclusions .....	218
<b>Chapitre IV : ETUDE D'ELECTROLYTE : APPLICATION AUX METAUX DE TRANSITION.....</b>	<b>221</b>
I. Introduction .....	221
II. Mode opératoire.....	221
II.1 Solutés... ..	221
II.2 Réactifs et solvants .....	221
II.3 Procédure d'extraction .....	221
III. Caractéristiques des métaux lourds .....	222
III.1 Choix des métaux à étudiés.....	222
III.2 Propriétés.....	222
IV. Choix du tensioactif à étudier.....	224
V. Extraction de polluants métalliques .....	225
V.1 Pourcentage d'extraction .....	226
V.2 Fraction volumique du cocervat.....	228
V.3 Facteur de concentration .....	229
V.4 Coefficient de partage .....	230
VI. Effet de la température sur l'extraction des métaux .....	231
VII. Influence des propriétés des métaux sur la facilité d'extraction .....	233
VIII. Cinétique de séparation de phases .....	236
VIII.1 Ordre des réactions .....	238
VIII.1.1 Diffusion des ions de la phase diluée vers la surface micellaire .....	238



VIII.1.2 Diffusion des ions dans le coacervat .....	239
VIII.1.3 Transfert de masse par réaction chimique.....	239
IX- Conclusions .....	241
Chapitre V : <i>ETUDE DUPLAN FACTORIEL</i> .....	243
I. Introduction .....	243
II. Modélisation des essais d'extraction.....	243
II.1 Généralités.....	243
II.2 Notion de modélisation mathématique.....	244
II.3 Choix des facteurs d'étude.....	244
II.4 Domaine d'étude.....	245
III. Modélisation de l'extraction des solutés.....	246
IV. Test Student et test de Fisher .....	252
V. Lissage du modèle.....	254
V.1 Lissage des résultats .....	254
V.2 Lissage du modèle .....	256
VI. Modèle réel .....	258
VII. Réponses de surface.....	261
VIII. Conclusion.....	271
CONCLUSION GENERALE .....	272



*INTRODUCTION GENERALE*





L'utilisation des agents tensioactifs ne cesse de croître dans le monde. Les quantités consommées augmentent avec la croissance démographique et avec l'amélioration des conditions de vie et d'hygiène en particulier dans les pays du Tiers-Monde. Les tensioactifs sont présents dans la vie de tous les jours et interviennent dans la formulation de nombreux produits d'usage courant tels que les lessives et produits d'entretien. Ils ont en revanche un effet particulièrement négatif sur la qualité des eaux de surface et des eaux usées.

Bien qu'il doive être possible d'éliminer presque tous les tensioactifs résiduels des effluents aqueux par des voies physiques ou chimiques, les coûts de telles opérations deviendraient vite totalement inacceptables. C'est la raison pour laquelle il est devenu indispensable d'utiliser des tensioactifs biodégradables et de laisser la nature « prendre les choses en main » par le mécanisme de biodégradation. Ainsi, dès les années 60, les alkylbenzènesulfonates à chaînes ramifiées (ABS), classés en tête des tensioactifs utilisés en détergence ont été remplacés dans la plupart de leurs usages par leurs isomères à chaîne linéaire (LAS ; Linear AlkylbenzeneSulfonate) (Falbe, 1986). Dans la plupart des pays, seules subsistent actuellement quelques fabrications d'ABS à longues chaînes utilisés en quantités bien moindres comme additifs pour lubrifiants.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux alcools polyéthoxylés (AE, de formule abrégée :  $C_iE_j$ ) qui présentent une chance pour le future en raison de leurs propriétés toxicologiques et éxotoxicologiques satisfaisantes. Cela permet de s'orienter vers une chimie « verte », laquelle consiste à concevoir des procédés non polluants et peu coûteux en énergie.

En plus de leurs propriétés d'adsorption et d'association, les alcools polyéthoxylés, éventuellement propoxylés avec moins de quatre unités d'oxyde de propylène, et même dérivé de la synthèse OXO, sont aisément biodégradables et peu coûteux. En outre, les variations progressives de leur structure par insertion de groupes méthylène ou de chaînons oxyde d'éthylène en font une famille modèle dans laquelle il est facile d'envisager des applications pour divers usages (détergents, dispersants, émulsifiants, solubilisants). C'est pourquoi leurs applications sont de plus en plus nombreuses pour des usages domestiques, collectifs et industriels variés (Bognolo, 2004).

L'extraction à deux phases aqueuses ou extraction par coacervat tire son origine de la propriété que possèdent un certain nombre d'agents tensioactifs non ioniques polyéthoxylés de présenter dans le diagramme de phases température-composition du binaire  $H_2O$ -AE, une courbe de démixtion à point critique inférieur. Les solutions aqueuses des alcools polyéthoxylés deviennent troubles quand elles sont chauffées au-dessus d'une température



dite précisément « point de trouble ». Au-delà de cette température la solution de tensioactif se sépare en deux phases liquides en équilibre, la plus concentrée en tensioactif est dite « coacervat » et celle dont la concentration du tensioactif est proche de sa concentration micellaire critique est dite « phase diluée ». Grâce à la solubilisation micellaire de composés hydrophobes, amphiphiles ou même ioniques et à leur concentration dans le volume de coacervat, une extraction à deux phases aqueuses peut être réalisée et appliquée à des opérations de dépollution d'effluents industriels, à la concentration ou à la séparation de substances à haute valeur ajoutée. Cette technique d'extraction est appelée aussi « extraction par point de trouble » ou « extraction par coacervat ». Un tiers corps dissous dans l'eau, tel qu'un composé organique simple ou une macromolécule biologique, se partagera davantage en faveur du coacervat, grâce au phénomène de solubilisation micellaire (Mackay, 1987). Le solubilisé est incorporé dans des sites plus profonds de la micelle (cœur micellaire) et/ou dans la région hydrophile de la micelle (palissade). Il s'établit un équilibre dont les caractéristiques dépendent de la nature et de la quantité de tensioactif et de solubilisé ainsi que de la température.

Cette technique constitue alors une alternative intéressante à l'extraction liquide-liquide traditionnelle qui est employée couramment dans l'hydrométallurgie (Doroschuk, 2005 ; De Jong, 2005 ; Haddou, 2006) et présente certains avantages sur une extraction liquide-liquide classique notamment :

- Une simplicité et une sécurité du procédé (utilisation d'eau seulement et l'exclusion des solvants organiques volatils et inflammables utilisés couramment en extraction liquide-liquide classique) ;
- La biodégradabilité des tensioactifs non ioniques ;
- La compatibilité de l'extractant avec la chromatographie liquide (CLHP) (les mêmes tensioactifs peuvent être utilisés en chromatographie liquide micellaire).

La technique d'extraction par point de trouble est utilisable dans des opérations de dépollution d'effluents industriels, de concentration ou de séparation de produits de la chimie fine. Elle peut être employée par exemple pour la préconcentration (Cui, 2003 ; De Jong, 2005 ; Sun, 2007 ; Ferreira, 2007 ; Yin, 2007 ; Suvadhan, 2007 ; Lu, 2007 ; Madrakian, 2008), séparation et/ou la purification d'ions en métal (De Jong, 2005 ; Liang, 2006 ; Ferreira, 2007 ; Priya, 2007 ; Tabrizi, 2007), métal chélate (De Jong, 2005 ; Shemirani, 2006 ; Mansoori, 2007 ; Lemois, 2007), les matières biologiques (De Jong, 2005 ; Li, 2006 ; Donati, 2006) et les composés organiques (Haddou, 2006 ; Bingjia, 2007).



Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. Pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement des technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. C'est dans cet esprit que nous nous sommes fixés comme objectif de développer une technique de dépollution par extraction simple, performante et respectueuse de l'environnement.

Notre travail de thèse se consacrera à l'étude des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des alcools éthoxylés et surtout aux expériences de dépollution de solutions contaminées par des polluants métalliques dangereux pour l'environnement (chrome, bismuth et zirconyle) ainsi que la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus lors de l'extraction par membranes liquides supportées dans le cas du chrome.

Dans le premier chapitre, nous aborderons une description générale des notions de base concernant les tensioactifs, leur classification, leurs propriétés et leur biodégradabilité. Nous ferons ensuite un bref rappel sur l'extraction liquide-liquide et l'extraction par membranes liquides supportées et signalerons certains procédés utilisant des tensioactifs. Puis nous accorderons une attention particulière aux caractéristiques des pollutions métalliques.

Le chapitre II débute par l'établissement de corrélations empiriques entre la structure chimique des alcools éthoxylés et quelques-unes de leurs propriétés. Par la suite, comme préliminaire à la mise au point d'un procédé d'extraction par coacervat, il est nécessaire d'étudier les propriétés thermodynamiques superficielles et l'association de ces tensioactifs en solution aqueuse, ainsi que l'effet d'additifs variés et l'effet du pH sur leur point de trouble et enfin de construire des diagrammes de phases isothermes.

Le troisième chapitre concerne l'analyse de l'évolution des principaux paramètres qui gouvernent l'efficacité de l'extraction par coacervat en vue de choisir le tensioactif le plus performant pour un procédé visant à traiter des solutés métalliques, à savoir le chrome. Nous utiliserons pour cela des micelles mixtes non ionique/anionique. Il aura été nécessaire au préalable d'étudier le mécanisme de formation des micelles mixtes. Ensuite nous nous proposons de tracer les courbes d'équilibre des diagrammes ternaires isothermes. Nous réaliserons des expériences d'extraction du chrome (III). Les constantes d'équilibre correspondantes (constante de solubilisation micellaire, coefficient de partage et coefficient de



distribution) seront aussi déterminées. L'influence du pH sur le coefficient de distribution et sur le rendement de l'extraction seront également proposées. Nous présenterons aussi l'étude de l'extraction liquide-liquide ainsi que l'étude de l'extraction par membrane liquide supportée (système continu et discontinu) du chrome (III). Enfin, nous comparerons les différentes techniques d'extraction du chrome (III) : à savoir l'extraction liquide-liquide, l'extraction par membrane liquide supportée et l'extraction par coacervat afin de les comparer et de les optimiser.

Dans le chapitre IV, nous étudierons l'extraction par coacervat du bismuth et du zirconyle. Nous utiliserons pour cela des micelles directes. Ensuite nous réaliserons des expériences d'extraction des cations métalliques. Nous étudierons l'influence de la température et des propriétés des métaux sur la facilité d'extraction. Enfin, une cinétique d'extraction des métaux a été réalisée.

Pour terminer, le chapitre V, est consacré à la modélisation des essais d'extraction par un plan d'expériences qui dérive du plan factoriel. Cette étude permet la représentation mathématique et graphique des résultats expérimentaux afin de déterminer les zones d'intérêt lors de l'extraction par coacervat du chrome, du bismuth et du zirconyle.



*Chapitre I :*

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.



## Chapitre I : *ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.*

<b>I. Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>II. Tensioactifs</b> .....	<b>5</b>
<b>II.1 Définition</b> .....	<b>5</b>
<b>II.2 Classification des tensioactifs</b> .....	<b>6</b>
<b>II.2.1 Tensioactifs cationiques</b> .....	<b>6</b>
<b>II.2.2 Tensioactifs anioniques</b> .....	<b>7</b>
<b>II.2.3 Tensioactifs amphotères</b> .....	<b>8</b>
<b>II.2.4 Tensioactifs non ioniques</b> .....	<b>9</b>
<b>II.3 Propriétés</b> .....	<b>11</b>
<b>II.3.1 Adsorption aux interfaces</b> .....	<b>11</b>
<b>II.3.2 Etude de micellisation</b> .....	<b>14</b>
<b>II.3.3 Concentration micellaire critique (CMC)</b> .....	<b>16</b>
<b>II.3.4 Etude thermodynamique de micellisation</b> .....	<b>17</b>
<b>II.3.5 Type de micelles</b> .....	<b>20</b>
<b>II.4 Solubilisation</b> .....	<b>22</b>
<b>II.4.1 Définition</b> .....	<b>22</b>
<b>II.4.2 Concentration maximale en additif</b> .....	<b>23</b>
<b>II.4.3 Les sites de solubilisation</b> .....	<b>24</b>
<b>II.5 Solubilité</b> .....	<b>25</b>
<b>II.5.1 Point de Krafft</b> .....	<b>25</b>
<b>II.6 Point de trouble</b> .....	<b>26</b>
<b>II.6.1 Interprétation du phénomène de trouble</b> .....	<b>28</b>
<b>II.6.2 Effet de la structure du tensioactif sur le point de trouble</b> .....	<b>33</b>
<b>II.6.3 Effet des électrolytes sur le point de trouble</b> .....	<b>31</b>
<b>II.6.4 Effet des tensioactifs sur le point de trouble</b> .....	<b>31</b>
<b>II.6 Biodégradabilité</b> .....	<b>32</b>
<b>III. Extraction liquide-liquide</b> .....	<b>34</b>
<b>III.1 Généralités sur l'extraction liquide-liquide</b> .....	<b>34</b>
<b>III.2 Principe de l'extraction liquide-liquide</b> .....	<b>36</b>
<b>III.2.1 Coefficient de distribution ou de partage</b> .....	<b>38</b>
<b>III.2.2 Aspect cinétique</b> .....	<b>39</b>
<b>III.3 Représentation des équilibres</b> .....	<b>39</b>
<b>III.3.1 Diagrammes binaires</b> .....	<b>40</b>
<b>III.3.2 Diagrammes ternaires</b> .....	<b>41</b>
<b>IV. Extraction par membranes liquides supportées</b> .....	<b>43</b>
<b>IV.1 Généralités</b> .....	<b>43</b>
<b>IV.2 Principe de l'extraction par membranes liquides supportées</b> .....	<b>45</b>
<b>IV.2.1 Transfert de masse</b> .....	<b>46</b>
<b>IV.2.2 Piégeage d'analytes</b> .....	<b>48</b>
<b>IV.2.3 Facteurs influençant sur l'extraction par membranes liquides supportées</b> .....	<b>49</b>
<b>IV.2.4 Enrichissement en concentration</b> .....	<b>49</b>
<b>IV.3 Sélectivité</b> .....	<b>50</b>
<b>IV.4 Applications</b> .....	<b>50</b>



<b>V. Les tensioactifs en extraction liquide-liquide .....</b>	<b>51</b>
<b>V.1 Extraction par microémulsion .....</b>	<b>51</b>
<b>V.2 Extraction par membrane liquide .....</b>	<b>53</b>
<b>V.3 Extraction par micelles inverses .....</b>	<b>54</b>
<b>V.4 Extraction par point de trouble .....</b>	<b>55</b>
<b>V.4 Ultrafiltration micellaire .....</b>	<b>58</b>
<b>VI. Description des pollutions .....</b>	<b>60</b>
<b>VI.1 Généralités .....</b>	<b>60</b>
<b>VI.2 Notion de toxicité .....</b>	<b>60</b>
<b>VI.3 Pollution métallique .....</b>	<b>61</b>
<b>VI.3.1 Les rejets industriels .....</b>	<b>64</b>
<b>VI.4 Types de traitement .....</b>	<b>65</b>
<b>VII. Conclusion .....</b>	<b>67</b>



## I- Introduction

Dans ce premier chapitre, nous donnerons, d'après la littérature, une description générale des tensioactifs (classification, propriétés, structure, biodégradabilité). Ensuite nous aborderons quelques notions fondamentales sur l'extraction liquide-liquide, l'extraction par membranes liquides supportées ainsi qu'en utilisant les tensioactifs. Enfin, nous porterons une attention particulière sur les caractéristiques des pollutions métalliques.

## II- Tensioactifs

### II. 1- Définition

Les tensioactifs, appelés aussi agents de surface ou surfactifs, sont des composés amphiphiles (composés dont les molécules possédant une partie polaire ayant une affinité marquée pour l'eau liée à une partie non polaire ayant une affinité pour les huiles), d'origine naturelle ou synthétique. La structure chimique des tensioactifs est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargé) liée à une chaîne hydrocarbonée (linéaire ou ramifié) à caractère hydrophobe, comme le montre la figure « 1 ».

L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets lipophiles et hydrophiles est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules du tensioactif sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau ou solide-eau) voir la figure « 2 », ce qui leur confère le nom d'agent de surface. Ceci suggère que leur partie polaire se trouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant organique ou à la surface et, par le même fait, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'interfaces.

**Chaîne linéaire ou ramifiée  
hydrocarbonée ou fluorocarbonée**

**Tête polaire**

Fig-1- Représentation schématique d'un tensioactif





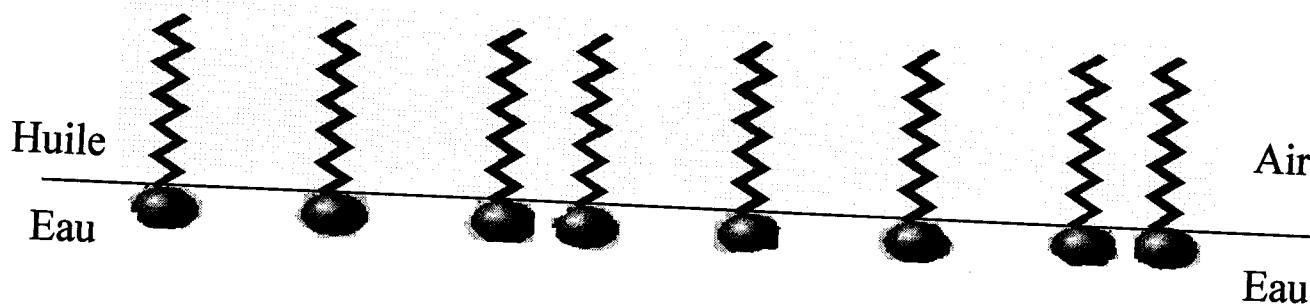


Fig-2- Adsorption des tensioactifs aux interfaces

La partie polaire souvent dite « tête polaire » apporte le caractère de solubilité dans l'eau par les interactions dipôle-dipôle ou ion-dipôle. L'équilibre entre les parties hydrophobes et hydrophiles (HLB) est un paramètre caractéristique de l'agent tensioactif (Doroschuk, 2005 ; De Jong, 2005 ; Haddou, 2006).

## II. 2- Classification des tensioactifs

Les agents tensioactifs sont répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse ou suivant la nature de leur tête polaire. Il en existe ainsi quatre grandes classes : cationiques, anioniques, amphotère et non ionique (Falbe, 1986 ; Larpent, 1995 ; Valfredo, 2008).

### II. 2. 1- Tensioactifs cationiques

Ces surfactifs s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs sont soit des amines grasses soit des hétérocycles azotés. Ces derniers renferment deux catégories différentes par la nature des groupements azotés.

La première catégorie comporte les composés de types alkylammonium : sels d'ammonium possédant au moins une longue chaîne alkyle ou alkylaryle et une tête polaire  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  ou  $\text{NH}^+$  (sensibles au pH) et composés d'ammonium quaternaire « quats » dans lesquels tous les atomes d'hydrogène liés à l'azote ont été remplacés par des radicaux organiques. Le contre ion peut être un halogénure, l'ion sulfate, acétate, etc. Si l'anion possède lui-même une longue chaîne hydrocarbonée, on a à faire à des espèces globalement neutre dites « cationique » aux propriétés très particulières et étudiés depuis relativement peu de temps (Larpent, 1995).

La deuxième catégorie comporte les composés hétérocycliques comprenant notamment les cations pyridinium, morpholinium et imidazolium. Venant en second après



les « quats » du point de vue des quantités produites, ces derniers permettent la préparation de formulations concentrées en raison de leur grande solubilité dans l'eau (Falbe, 1986). En terme de consommation ils représentent moins de 10% de l'ensemble des agents de surface.

La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils s'adsorbent très facilement sur les surfaces chargées négativement (hydrophiles), pour les rendre lipophiles, cette propriété est mise à profit lorsqu'on désire inverser la mouillabilité d'une surface.

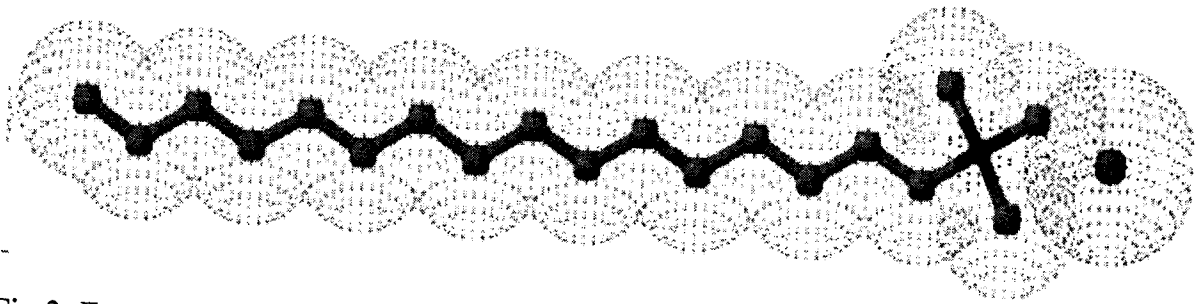


Fig-3- Exemple de tensioactif cationique amine secondaire  $\text{RNH}_2$  en milieu acide (HCl)

## II. 2. 2- Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour donner un anion organique tensioactif et un cation (contre-ion) généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou une éthanolamine. Les sous-groupes majeurs de cette classe sont les hydroxylates à longue chaîne alkyl linéaire ou savons (plus de 8 atomes de carbone), les différentes sortes de sulfates (alkylsulfates, alkyléthersulfate) et de sulfonates (alkylbenzènesulfonates, alcanesulfonates secondaires, sulfonates de pétrole, lignosulfonates) et à moindre degré les phosphates. Cette classe de surfactants est la plus importante industriellement. Néanmoins les tensioactifs les plus anciennement connus et utilisés sont des sels d'acides gras, plus connus sous le nom de « savons », sont les seules espèces anioniques dont la partie hydrophobe provient directement de la biomasse (huiles ou graisses végétales ou animales). Leur partie hydrophile est un groupement carboxylique (sous forme de sel de sodium ou de potassium) tandis que leur partie lipophile est une chaîne alkyle linéaire, saturée ou non, comportant entre 7 et 21 atomes de carbone. Mais les savons sont très sensibles à la présence des cations divalents ou trivalents, les sels correspondants peu solubles précipitent ou produisent une écume. A forte concentration on observe ce phénomène même avec un sel monovalent tel NaCl. Par ailleurs, à faible pH les savons forment des acides gras



libres insolubles dans l'eau. Les sulfates et les sulfonates sont plus tolérants vis-à-vis des cations multivalents, mais la sensibilité aux électrolytes reste un point faible de cette classe de tensioactifs.

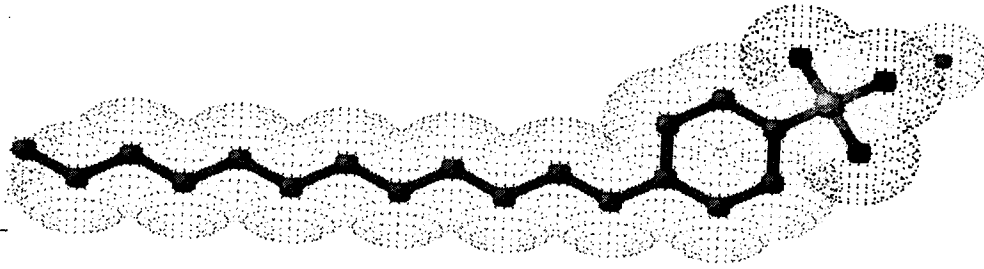


Fig-4- Exemple de tensioactif anionique  
(dodécylsulfonate de sodium ( $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$ ,  $Na^+$ ))

### II. 2. 3- Tensioactifs amphotères

Cette classe de tensioactifs est la moins courante, mais les espèces correspondantes possèdent des propriétés spécifiques très appréciées pour certains usages en particulier dans le domaine cosmétique. Ils possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkylaminoacides, les sulfobétaïnes, certains constituants des lécithines (phospholipides tels phosphatidycholines et phosphatidyléthanolamines) et les bétaïnes. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en donnant au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides. Au voisinage du point isoélectrique leurs solutions aqueuses ne sont pas conductrices car ils possèdent les deux charges à la fois. De plus, ils possèdent la particularité d'avoir une solubilité et des propriétés tensioactives minimales.



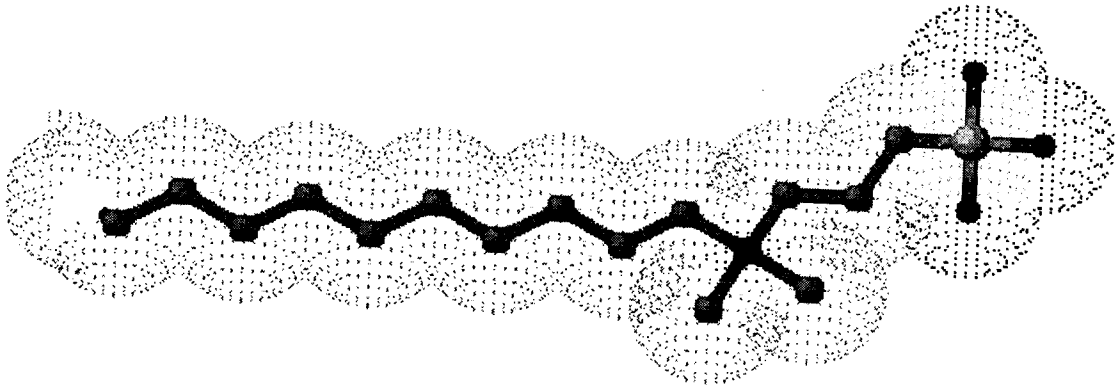


Fig-5- Exemple de tensioactif amphotère  
(N-dodécyl N,N-diméthylammonioethanesulfonate ( $C_{12}H_{25}N^+CH_2CH_2SO_3^-$ ))

## II. 2. 4 Tensioactifs non ioniques

Tous les types des tensioactifs cités précédemment peuvent être caractérisés par l'existence de charges sur la molécule ce qui leur donne une certaine solubilité dans l'eau. Il existe une quatrième classe de tensioactifs qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse (leur charge étant nulle). Ces tensioactifs dits « non ioniques » présentent plusieurs avantages tels que:

- Une faible sensibilité à la présence d'électrolytes,
- Une faible sensibilité au pH,
- Biodégradabilité,
- Une plus grande souplesse dans la structure moléculaire,
- De bonnes propriétés toxicologiques,
- Une position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur,
- Une facilité d'approvisionnement,
- Un bon rapport coût/efficacité,
- Une large variété des produits disponibles,
- Une compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs,
- Des propriétés physico-chimiques importantes.

Durant les trois dernières décennies, ces tensioactifs non ioniques ont pris chaque jour plus d'importance, jusqu'à représenter aujourd'hui plus de 45% de la production mondiale.



Cependant, ils possèdent de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Ainsi, les monomères et (ou) les micelles peuvent établir des liaisons hydrogène avec les cations présents dans la solution aqueuse et posséder une charge légèrement positive.

Les tensioactifs non ioniques sont obtenus le plus souvent par fixation d'oxyde d'éthylène et (ou) d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés possédant des atomes d'hydrogène réactifs. L'oxyde d'éthylène donne des produits hydrophiles tandis que l'oxyde de propylène conduit à des composés hydrophobes. Lors de ce processus, l'oxyde d'éthylène et (ou) l'oxyde de propylène n'est pas fixé quantitativement sur les groupements réactifs. Les produits ne sont donc pas des composés uniformes sur le plan chimique mais sont des mélanges d'homologues avec divers degrés d'éthoxylation et de propoxylation (avec différentes longueurs de chaînes hydrophiles). Ainsi des différences de propriétés peuvent être observées pour un même type de tensioactif en fonction du fournisseur (Bognolo, 2004 ; Holmberg, 2003 ; Shi, 2007).

De nos jours, ce sont les oxydes d'éthylènes généralement fixés sur une fonction hydroxyle qui dominent le marché. Ces produits, plus particulièrement les alcools polyéthoxylés (AE) de formule générale abrégée  $C_iE_j$  sont utilisés dans tous les domaines industriels (détergence, textile, préparations pharmaceutiques et d'agriculture).

La majorité des tensioactifs non ioniques éthoxylés sont bon marché. Le prix de ces derniers est lié au coût du procédé de fabrication, aux variations de l'offre et de la demande, aux volumes produits par rapport aux dimensions des unités de fabrication et au secteur d'application. Les alcools à 3 ou 7 moles d'oxyde d'éthylène ont de bon prix grâce :

- ✓ au nombre des producteurs,
- ✓ aux volumes consommés,
- ✓ à la livraison en vrac,
- ✓ à la simplicité du procédé de fabrication,
- ✓ à la taille des réacteurs.

Ces prix bon marché évoluent très rapidement en fonction du coût de l'oxyde d'éthylène et des alcools gras (Bognolo, 2004).



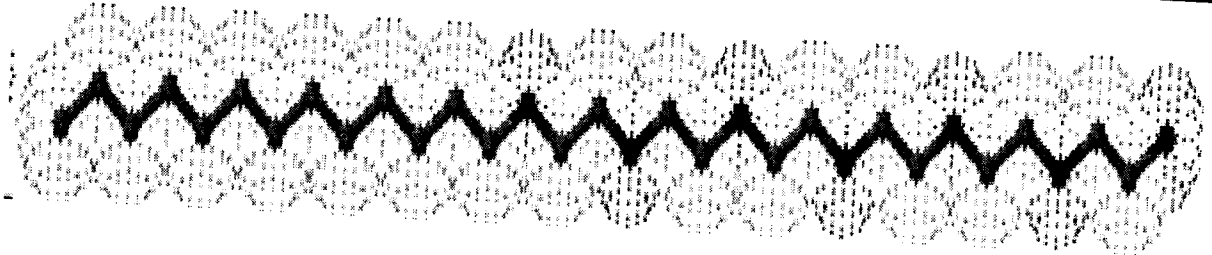


Fig-6- Exemple de tensioactif non ionique  
(dodécanol hexaéththoxylé  $n - C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$ )

## II. 3- Propriétés

### II. 3. 1- Adsorption aux interfaces

Un tensioactif est un composé chimique qui une fois dissous ou dispersé dans un liquide peut s'adsorber aux interfaces, ce qui mène à un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. Cette adsorption mène à deux types d'effets différents intervenant séparément ou simultanément :

- ✓ diminution d'une ou de plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système,
- ✓ stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées s'opposant mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale.

Ces deux facteurs provoquent l'abaissement de la tension superficielle du solvant (Larpent, 1995).

Mais encore, les molécules tensioactives modifient non seulement les propriétés de la surface mais également les interactions entre les surfaces.

L'approche de Gibbs représente un modèle adéquat pour les systèmes à interfaces fluide-fluide à petite échelle. Le développement des relations thermodynamiques pour les variables superficielles ou interfaciales peut se faire par le calcul différentiel de l'énergie interne à l'interface à température constante. Ceci permet d'écrire l'énergie associée à la surface :

$$dG = \gamma \cdot dA + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (1)$$

Avec  $\gamma \cdot dA$  : le travail nécessaire pour augmenter la surface libre d'une unité d'aire,  
 $\mu_i$  : le potentiel de surface du composé  $i$ .

En utilisant la différentielle de l'équation (1) et les principes thermodynamiques, l'isotherme d'adsorption de Gibbs s'écrit :

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (2)$$

Avec  $\gamma$  : la tension superficielle ou interfaciale du solvant,

$\Gamma_i$  l'excès superficiel (ou concentration superficielle d'excès) de l'espèce  $i$ .

Cette relation représente la concentration superficielle : une quantité supérieure ou inférieure à une concentration dans un volume du fluide. Afin d'estimer la valeur de l'excès superficiel, il est nécessaire de relier la concentration superficielle à des quantités accessibles expérimentalement.

A température constante, l'équation du potentiel chimique est la suivante :

$$d\mu_i = R \cdot T \cdot d(\ln a_i) \quad (3)$$

Avec  $a_i$  l'activité chimique du soluté  $i$ .

En utilisant les équations (2) et (3) et en sachant que  $a_i = C$  on en déduit l'expression de  $\Gamma_{\max}$  :

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{2,301 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{\delta\gamma}{\delta \log C} \quad (4)$$

Cette équation qui donne la variation de la tension superficielle en fonction de la composition est la forme la plus utilisée de l'isotherme d'adsorption de Gibbs. La mesure expérimentale de la tension superficielle d'un liquide en fonction de la concentration en tensioactif, à une température fixée conduit à une estimation de l'excès de surface  $\Gamma_{\max}$  présent à la surface liquide.

L'excès superficiel  $\Gamma_{\max}$  est une quantité algébrique, elle peut être positive ou négative. Pour des composés comme les tensioactifs  $\Gamma_{\max}$  est positive ; donc la concentration en tensioactif à la surface est supérieure à celle dans la phase volumique.



L'aire minimale par molécules adsorbée à la surface de la solution aqueuse,  $A_{\min}$  ( $\text{Å}^2$ ) est obtenue à partir de la relation suivante :

$$A_{\min} = A_{CMC} = \frac{1,66 \cdot 10^{-4}}{\Gamma_{\max}} \quad (5)$$

Selon Rosen (1989), la tension superficielle d'un tensioactif donné  $\Pi$  est exprimée par la réduction de la tension de surface par rapport à l'eau ( $\gamma_0$ ) jusqu'à formation des agrégats ( $\gamma_{CMC}$ ).

$$\Pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC} = \Delta\gamma_{CMC} \quad (6)$$

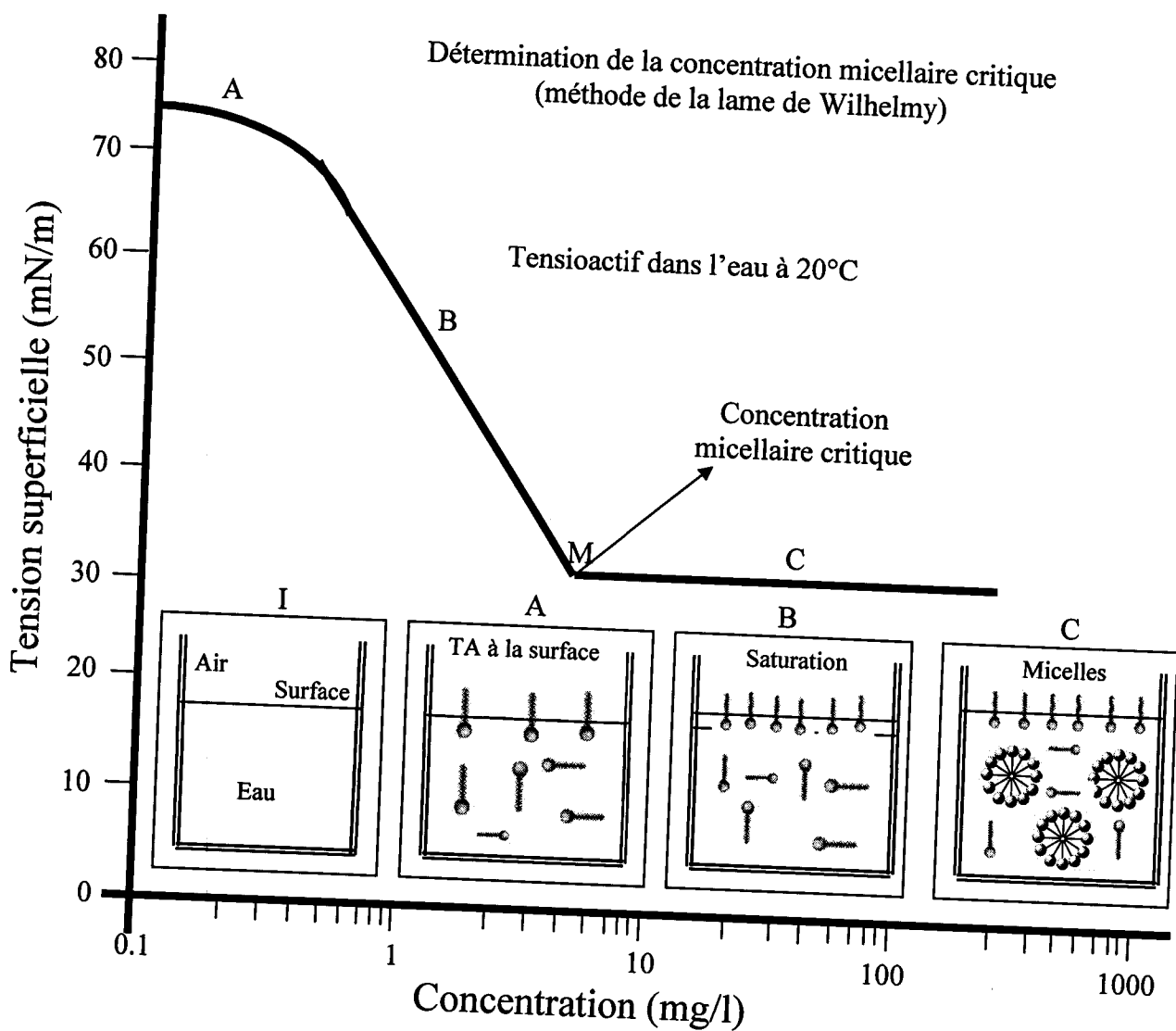


Fig-7- : Diminution de la tension superficielle par addition d'un agent tensioactif.



L'isotherme de Gibbs d'un tensioactif comprend plusieurs zones (A, B, C) comme le montre la figure (7). On remarque que :

- ✓ Dans la zone A [ $d\gamma/d \log c$ ] diminue, donc  $\Gamma_{\max}$  augmente avec la concentration en tensioactif,
- ✓ Dans la zone B [ $d\gamma / d \log c$ ] est constant et par conséquent  $\Gamma_{\max}$  reste constante : l'interface est proche de la saturation en tensioactif,
- ✓ Dans la zone C la tension superficielle est constante donc [ $d\gamma / d \log c$ ] = 0.

Au-delà de la concentration micellaire critique, l'équation de Gibbs n'est plus valable, les solutions micellaires ne peuvent plus être considérées comme diluées et les monomères de tensioactifs sont en équilibre avec les micelles.

### II. 3. 2- Etude de micellisation

La différence entre l'énergie de cohésion d'un système contenant des molécules et un système contenant uniquement des monomères dissous mène à la formation d'agrégats. Thermodynamiquement les forces qui gouvernent la micellisation des molécules de tensioactifs en solution sont :

1. Les forces hydrophobes des chaînes hydrocarbonées-eau : celles-ci étant attractives elles forcent les molécules à s'associer,
2. Les forces hydrophiles ioniques ou stériques entre les têtes hydrophiles : forces répulsives qui forcent les molécules à rester en contact avec l'eau.

Ces deux forces sont opposées et agissent principalement dans la région « interfaciale ». La zone interfaciale est définie comme étant l'aire occupée par une molécule exposée à un solvant donné. Les forces hydrophobes font diminuer la région interfaciale tandis que les forces hydrophiles la font augmenter (Israelachvili, 1992 ; Evans, 1999). L'aire optimale est l'aire occupée par une molécule à la surface d'un agrégat, il correspond au minimum d'énergie libre d'interaction (figure 7).



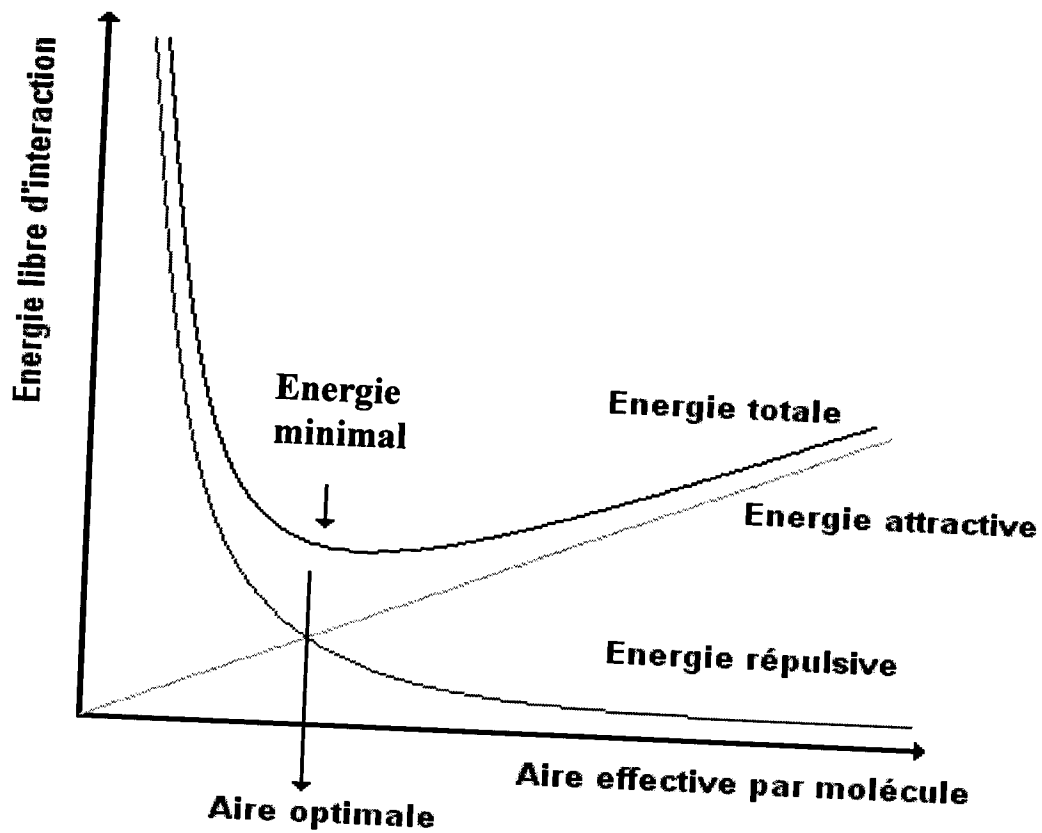


Fig-7- Aire optimale pour laquelle les forces opposées (hydrophobes et hydrophiles) sont équilibrées (Israelachvili, 1992)

La cinétique de relaxation micellaire est associée à la fois à l'équilibre dynamique entre les monomères et les agrégats dans la solution ( $\tau_1$ ) et au temps de vie micellaire ( $\tau_2$ ), comme le montre la figure (8). L'équilibre dynamique entre monomères et agrégats est le temps moyen que mettent les micelles à se couper et à se recombiner continuellement pour maintenir un niveau constant de monomères en solution. Le temps de vie d'un monomère dans une micelle est très court (allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  s) alors que le temps de vie micellaire varie entre 1ms et des dizaines de secondes selon le système (Patist, 2001)

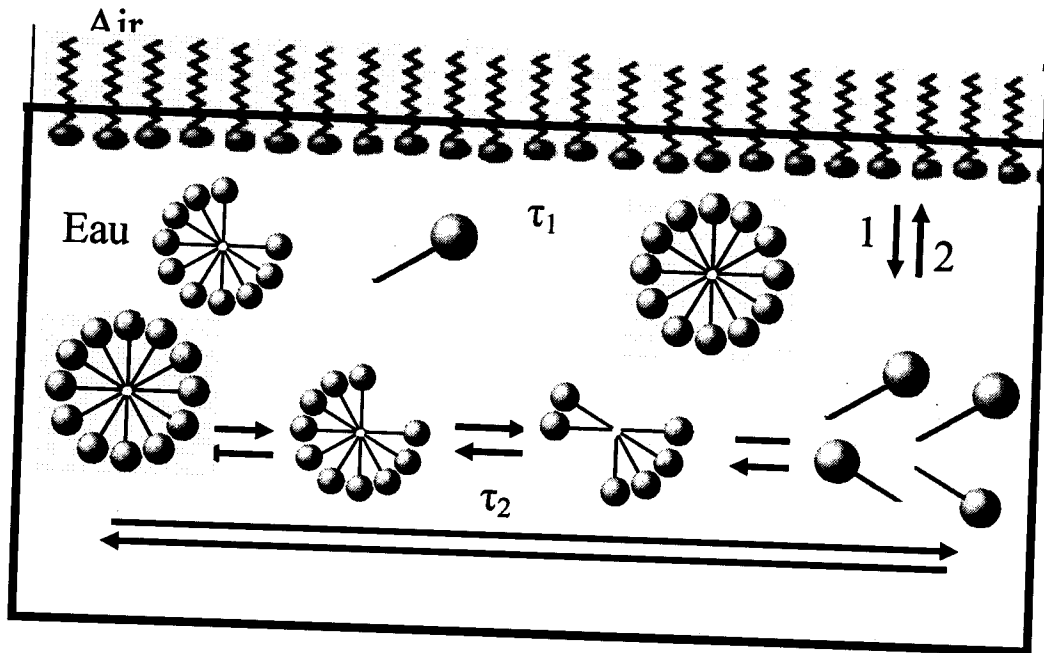


Fig-8- Temps de relaxation liés à l'auto association des tensioactifs.

(1) adsorption ; (2) désorption

### II. 3. 3- Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats ordonnés dits « micelles ». A cette concentration de nombreuses propriétés physico-chimiques (tension superficielle, la conductivité électrique, la diffusion de la lumière, etc) subissent une brusque discontinuité. Expérimentalement, la concentration micellaire critique est déterminée par une rupture de pente sur une courbe représentant la variation d'une propriété en fonction de la concentration du tensioactif. La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applications pratiques de ces molécules.

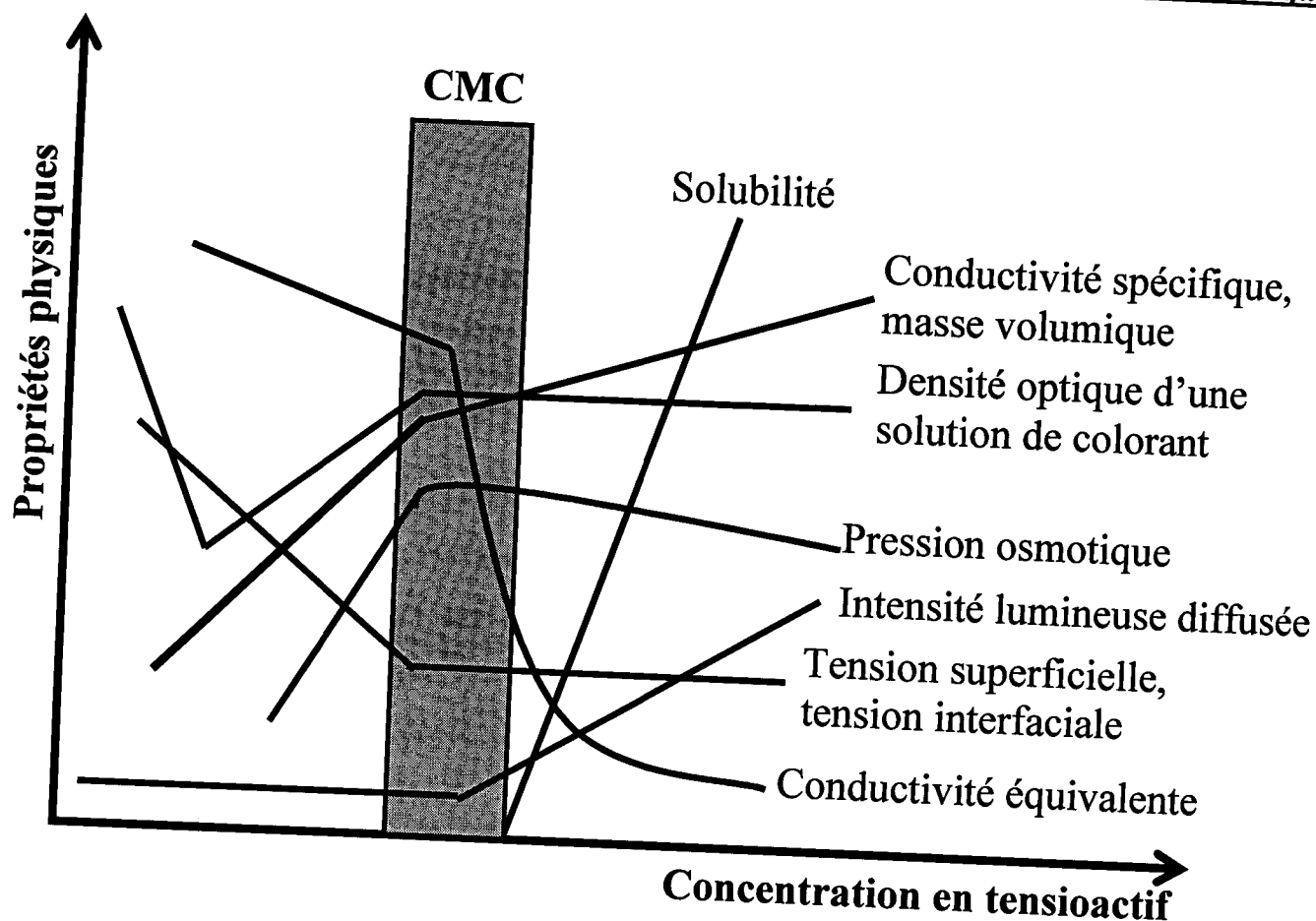


Fig-9- Variation des propriétés physico-chimiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la concentration micellaire critique.

La rupture de la pente est interprétée par un changement significatif de forme et (ou) de taille des espèces de soluté. La diminution de la pente de la courbe conductivité spécifique en fonction de la concentration du tensioactif peut s'expliquer par une augmentation de la masse par unité de charge des espèces conductrices. Tandis que l'augmentation de la pente de la courbe de diffusion de la lumière en fonction de la concentration en tensioactif indique l'apparition d'une dispersion de taille plus grande que les espèces de soluté monomère.

### II.3. 4- Etude thermodynamique de micellisation

La formation des micelles intervient quand les interactions attractives entre les monomères (M) de tensioactif sont supérieures aux interactions répulsives. D'un point de vue thermodynamique, la micellisation peut être considérée comme un mécanisme permettant de diminuer l'énergie interfaciale du tensioactif lorsque toutes les interfaces sont saturées en molécules adsorbées. On peut imaginer deux processus de formation : coopératif et pas à pas

(Myers, 1999). Les deux modèles thermodynamiques les plus simples et les plus couramment utilisés s'appliquent au processus coopératif ( $nM \leftrightarrow M_n$ ), où  $n$  est le nombre de monomères.

Ces deux modèles, loi d'action de masse et séparation de phases, négligent les interactions entre micelles et supposent qu'avec une concentration totale en tensioactif supérieure à la concentration micellaire critique la concentration en monomères non intégrés dans les micelles en milieu aqueux reste égale à la concentration micellaire critique (Rosen, 1989).

**1. Modèle de la loi d'action de masse :** les micelles se forment en une seule étape en agrégats monodispersés (de même taille) par association réversible de  $n$  monomères de tensioactifs. La loi d'action de masse se traduit par la constante d'association (Evans, 1999):

$$K_n = \frac{[S_{N_{ag}}]}{[S]^{N_{ag}}} \quad (7)$$

**2. Cas de tensioactifs ioniques :** l'énergie libre de micellisation standard est alors décrite par l'équation (Attwood, 1983 ; Evans, 1999):

$$\Delta G_{mic} = R \cdot T \cdot \left[ \left( 1 - \frac{1}{N_{ag}} \right) \cdot \ln X_{CMC} + f(N_{ag}) \right] \quad (8)$$

En supposant que  $N_{ag}$  est élevé, l'énergie libre peut se réécrire sous la forme suivante (Attwood, 1983):

$$\Delta G_{mic} = R \cdot T \cdot \ln X_{CMC} \quad (9)$$

**3. Modèle de la séparation des phases:** la solution micellaire est assimilée à un système à deux phases (la phase micellaire et la phase aqueuse). Dans ce modèle  $\Delta G_{mic}$  est la

différence entre les potentiels chimiques du monomère dans la micelle ( $\mu_{mic}$ ) et dans la solution aqueuse ( $\mu_{mon}$ ) (Evans, 1999) :

$$\Delta G_{mic} = \mu_{mic} - \mu_{mon} = R.T. \ln X_{CMC} \quad (10)$$

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

$$\Delta H_{mic} = -R \cdot T^2 \cdot \frac{\delta \ln X_{CMC}}{\delta T} \quad (11)$$

L'enthalpie de micellisation peut alors être obtenue par la relation suivante :

$$\Delta S_{mic} = \frac{\Delta H_{mic} - \Delta G_{mic}}{T} \quad (12)$$

Le processus de micellisation est thermodynamiquement favorable ( $\Delta G_{mic} < 0$ ). Dans l'eau cela résulte d'une augmentation importante de l'entropie du système ( $\Delta S_{mic} > 0$ ) alors que la variation d'enthalpie ( $\Delta H_{mic}$ ) est nulle ou très faible.

En effet même si la micellisation ordonne les molécules (ou les ions) du tensioactif, le terme entropie est lié principalement au gain de degrés de liberté des molécules d'eau bloquées sous forme « d'icebergs » ou de « clusters » dans la solution prémicellaire (interaction hydrophobe).

L'adsorption est un phénomène d'interface qui a pour origine la non compensation dans toutes les directions des attractions intermoléculaires aux interfaces. Il en résulte des forces résiduelles dirigées vers l'intérieur qui ne sont neutralisées que lorsque des entités amphiphiles se fixent à la surface (Israelachvili, 1992). On peut obtenir des informations sur ce phénomène en déterminant les grandeurs thermodynamiques d'adsorption et leurs variations avec la température.

En ce qui concerne l'énergie libre d'adsorption standard, il a été démontré par Rosen (1989) et Carnero-Ruiz (2001) que cette énergie peut être définie comme la différence entre l'énergie libre de micellisation et la pression à la surface donc :

$$\Delta G_{ads} = R \cdot T \cdot \ln X_{CMC} - \frac{\Pi_{CMC}}{\Gamma_{max}} \quad (13)$$

L'entropie d'adsorption est déterminée par la variation de l'énergie libre d'adsorption en fonction de la température, donc :

$$-\Delta S_{ads} = \frac{\delta \Delta G_{ads}}{\delta T} \quad (14)$$

Par conséquent l'enthalpie d'adsorption peut être exprimée à partir des valeurs de l'énergie libre et l'entropie d'adsorption ainsi :

$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads} \quad (15)$$

### II. 3. 5- Types de micelles

A partir des mesures d'activité osmotique de solution de stéarate de potassium McBain et Salmon (1920) ont suggéré l'existence d'agrégats de molécules de tensioactifs qu'ils ont nommés « micelles ». En 1936 Hartley a proposé un modèle de micelles sphériques d'un diamètre égal à deux fois la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif. Il a suggéré que ces micelles sont constituées par 50 à 100 molécules et que cette association se manifeste au-delà d'une certaine concentration dite « concentration micellaire critique ». En jouant sur la structure des chaînes hydrophobe et hydrophile, la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un cotensioactif ajoutés et la température, on obtient des micelles de structures très variées : micelles directes, micelles cylindriques, micelles inverses, micelles vésicules, micelles bicouches (cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires) (Rosen, 2000 ; Holmberg, 2002 ; 2003). Ces structures sont représentées dans la figure suivante.



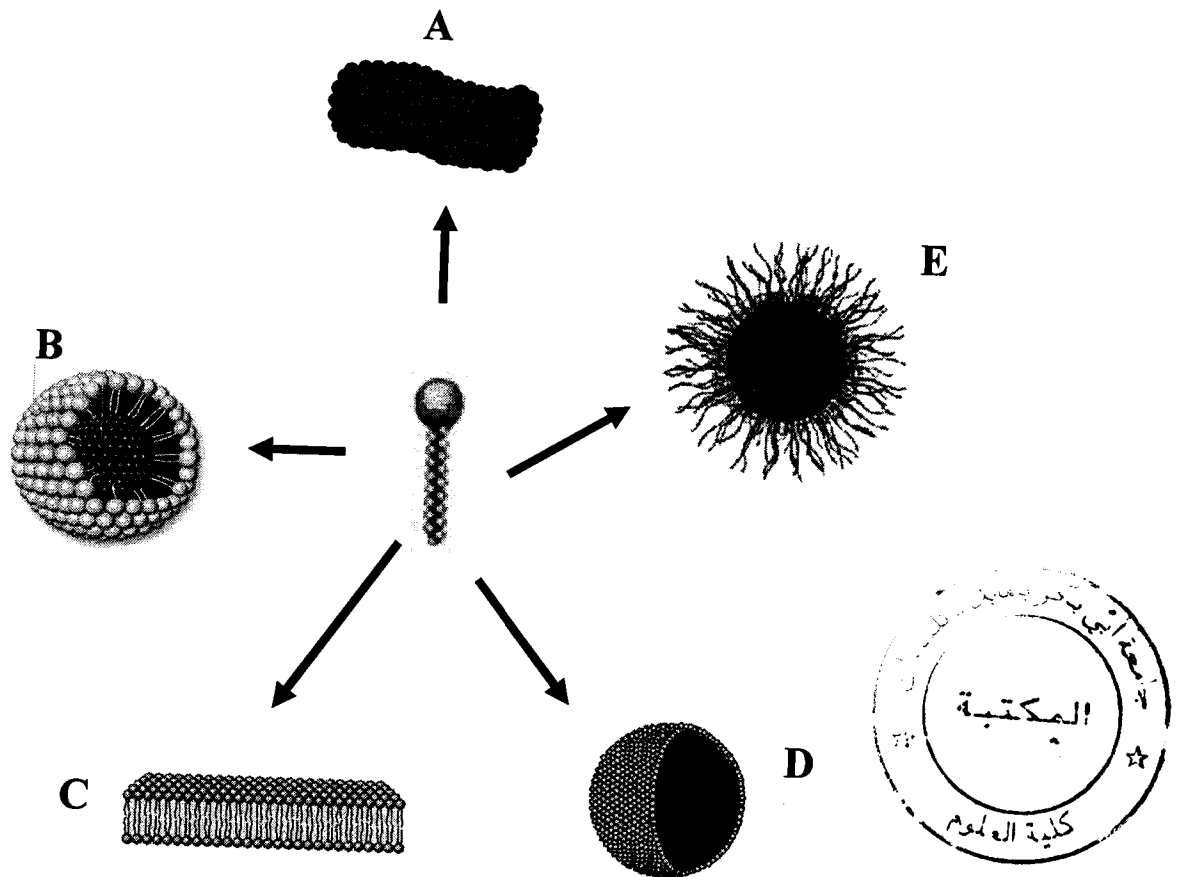


Fig-10- Différentes structures de micelles : A- micelle cylindrique, B- micelle directe, C- micelle bicouche, D- micelle vésicule, E- micelle inverse.

Ces différentes structures qui possèdent des propriétés rhéologiques et optiques différentes doivent leurs existences au fait que dans chaque condition de composition et de température le système doit opter pour la configuration de plus basse énergie.

Les micelles directes sont formées en présence de solvants polaires. Leurs parties hydrophiles sont orientées vers l'extérieur en contact avec l'eau et leurs parties hydrophobes vers l'intérieur de l'agrégat dans un état proche de celui des hydrocarbures liquides. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

Les micelles inverses, quand à elles, se forment lorsque certains tensioactifs sont dissous dans des liquides non polaires à des concentrations plus faibles que dans les solvants polaires. Dans ce cas les têtes polaires constituent le cœur de la micelle et les chaînes hydrophobes sont en contact avec le solvant.



Lorsque la concentration du tensioactif augmente les micelles sphériques grossissent en s'allongeant pour donner naissance à des ellipsoïdes de révolution, à des cylindres puis à des cristaux liquides lyotropes de types hexagonales (Corkill, 1969 ; Tiddy, 1985).

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

- ✓ le pouvoir dispersant ou la capacité à augmenter la solubilité de suspensions de petites particules solides dans un liquide,
- ✓ le pouvoir émulsifiant ou la capacité à former une émulsion (dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre),
- ✓ le pouvoir mouillant ou la possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface solide,
- ✓ le pouvoir solubilisant où 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.

## **II. 4- Solubilisation**

### **II. 4. 1- Définition**

Telle que définie par McBain (1955), la solubilisation consiste en une dissolution spontanée de substances peu solubles dans un milieu donné grâce à la présence de colloïdes d'association capable d'incorporer ces substances peu solubles.

Une définition plus récente et plus générale de la solubilisation dans les micelles ou autres colloïdes d'association (microémulsion, cristaux liquides lyotropes) pourrait être la suivante : c'est l'obtention d'une solution isotrope (formée grâce à des interactions réversibles avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné) et thermodynamiquement stable d'une substance initialement insoluble ou peu soluble dans un solvant donné par addition d'un ou de plusieurs composés amphiphiles à une concentration supérieure ou égale à un certain seuil (Rosen, 1989 ; 2000 ; Li, 2002).

D'un point de vue analytique, la capacité à solubiliser des substances de nature différentes est l'une des plus importantes propriétés des agrégats micellaires (Mackay, 1987).



Lorsque la concentration du tensioactif augmente les micelles sphériques grossissent en s'allongeant pour donner naissance à des ellipsoïdes de révolution, à des cylindres puis à des cristaux liquides lyotropes de types hexagonales (Corkill, 1969 ; Tiddy, 1985).

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

- ✓ le pouvoir dispersant ou la capacité à augmenter la solubilité de suspensions de petites particules solides dans un liquide,
- ✓ le pouvoir émulsifiant ou la capacité à former une émulsion (dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre),
- ✓ le pouvoir mouillant ou la possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface solide,
- ✓ le pouvoir solubilisant où 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.

## **II. 4- Solubilisation**

### **II. 4. 1- Définition**

Telle que définie par McBain (1955), la solubilisation consiste en une dissolution spontanée de substances peu solubles dans un milieu donné grâce à la présence de colloïdes d'association capable d'incorporer ces substances peu solubles.

Une définition plus récente et plus générale de la solubilisation dans les micelles ou autres colloïdes d'association (microémulsion, cristaux liquides lyotropes) pourrait être la suivante : c'est l'obtention d'une solution isotrope (formée grâce à des interactions réversibles avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné) et thermodynamiquement stable d'une substance initialement insoluble ou peu soluble dans un solvant donné par addition d'un ou de plusieurs composés amphiphiles à une concentration supérieure ou égale à un certain seuil (Rosen, 1989 ; 2000 ; Li, 2002).

D'un point de vue analytique, la capacité à solubiliser des substances de nature différentes est l'une des plus importantes propriétés des agrégats micellaires (Mackay, 1987).



## II. 4. 2- Concentration maximale en additif

Les études de la solubilisation doivent commencer par la détermination de la concentration maximale de soluté qui peut être solubilisé dans un système donné en fournissant une solution homogène et isotrope. Cette concentration dite « concentration maximale en additif » MAC est le rapport entre le nombre de moles de solubilisé en excès par rapport à la solubilité et le nombre de moles de tensioactif micellisé.

$$MAC = \frac{C_1 - S}{M(C - CMC)} \quad (16)$$

Où S : la solubilité du solubilisé dans le solvant pur,

$C_1$  : la concentration limite du solubilisé dans la solution micellaire,

M : la masse molaire du solubilisé,

C : la concentration du tensioactif,

CMC : la concentration micellaire critique du tensioactif.

Les méthodes de détermination de la concentration maximale en additif sont identiques à celles de la détermination de la solubilité de n'importe quel composé dans un solvant donné avec la différence de la présence d'un tensioactif. La solubilité est un paramètre très sensible à la température, donc ils faut effectuer les manipulations à une température adéquate et bien contrôlée. Les études de la solubilisation des vapeurs consiste simplement à mesurer les volumes de gaz dissous à l'équilibre dans le solvant pur et dans la solution respectivement. Cependant, la détermination de la concentration maximale en additif des solides et des liquides dans des solutions de tensioactif nécessite l'observation d'une deuxième phase. Si les indices de réfraction des solutions de solubilisé et du solubilisant sont suffisamment différents, la saturation est détectée par l'apparition d'agrégats supracolloïdaux (macroscopique) entraînant une augmentation de l'opacité.

Une façon plus rigoureuse thermodynamiquement de décrire la solubilisation est le coefficient de partage «  $p(x)$  » du solubilisé entre la pseudo phase micellaire et l'eau (exprimé dans l'échelle des fractions molaires) :



$$p(X) = \frac{X_m}{X_h} = \frac{MAC}{1 + MAC} \quad (17)$$

Avec  $x_m$  : la fraction molaire du solubilisé dans la pseudo phase micellaire,  
 $X_h$  : la fraction molaire du solubilisé dans l'eau.

## II. 4. 3- Les sites de solubilisation

Les solutions micellaires agissent sur la distribution des solubilisés dans un système liquide car elles permettent la localisation de ces substances. Des études ont été réalisées pour essayer de relier les sites de solubilisation dans la micelle à la nature chimique et à la polarité du solubilisé (Mackay, 1987 ; Bognolo, 2004 ; Rosen, 2000 ; Maniasso, 2001). Par la suite, Li et Chen (2002) ont mentionné que la cinétique de solubilisation est gouvernée habituellement soit par la diffusion soit par des propriétés interfaciales.

La figure (11) montre les différents sites de solubilisation :

- (A) l'adsorption à la surface des micelles peut se produire avec des solubilisés (métalliques ou organiques) dans les micelles ioniques ou mixtes ;
- (B) les solubilisés comme le phénol et l'o-nitroaniline sont incorporés (généralement par des liaisons hydrogène) entre les chaînes d'oxyde d'éthylène des tensioactifs polyéthoxylés ;
- (C) certains solubilisés comme le benzène et le naphthalène sont orientés de manière radicale dans la micelle entre les parties hydrophiles et hydrophobes ;
- (D) les solubilisés non polaire comme les hydrocarbures aliphatiques sont solubilisés dans le cœur hydrocarboné des micelles.



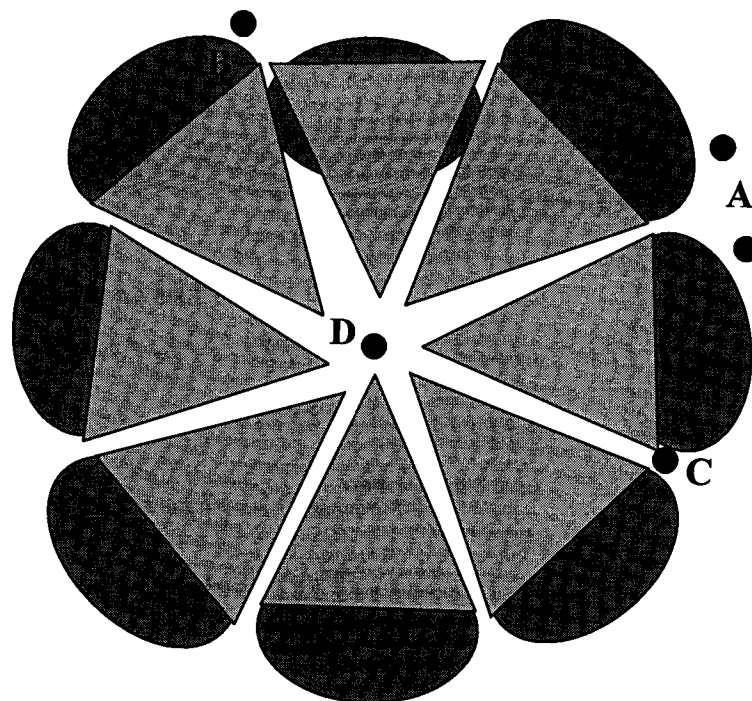


Fig-11- Sites d'incorporation des solubilisats dans la micelle.

## II. 5- Solubilité

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet de choisir des produits adéquats pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. L'étude de la solubilité des tensioactifs est basée sur l'analyse des diagrammes de phases.

### II. 5. 1- Point de Krafft

Le point de Krafft « K » est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques, c'est la température au dessous de laquelle aucune micellisation n'est permise. Autrement dit c'est température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la concentration micellaire critique. A partir de cette température la solubilité augmente brusquement tandis que la concentration micellaire critique reste pratiquement constante. Le point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température-composition du système binaire eau-tensioactif ionique (figure12). Ce point est très sensible à la formule chimique du tensioactif, pour le laurylsulfate de sodium il est de 16°C et pour le dodecanoate de sodium 36°C.



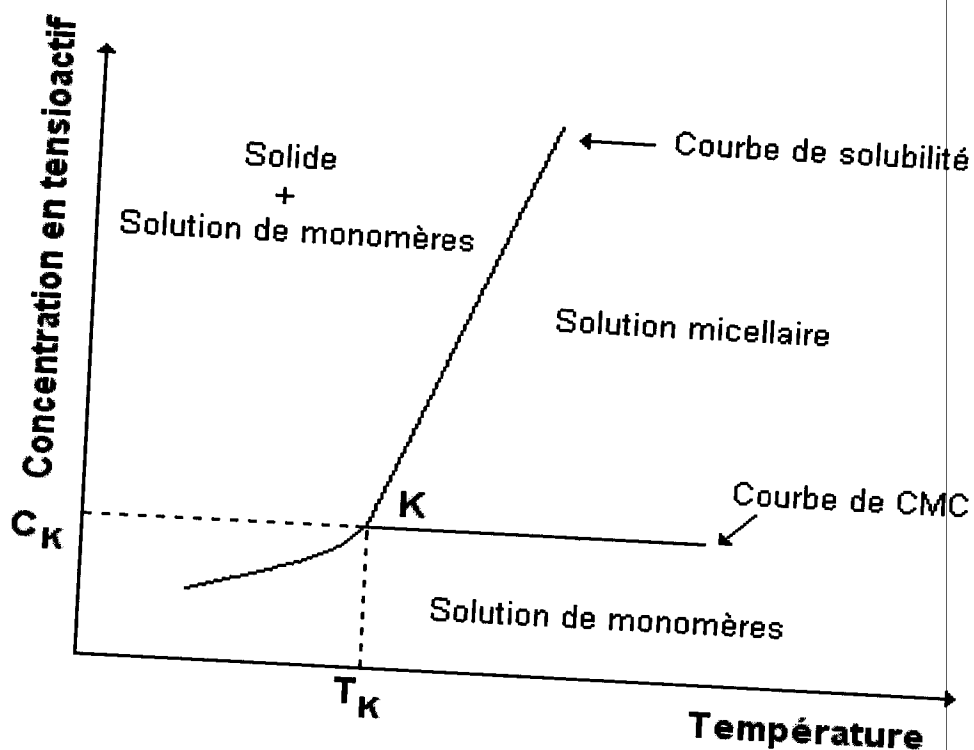


Fig-12- Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.

## II. 6- Point de trouble

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces tensioactifs à une température dite « point de trouble » l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et l'eau (Corti, 1984 ; Blankschtein, 1985 ; Rupert, 1992 ; Quina, 1999). Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre, la plus concentrée en tensioactif étant le « coacervat » et l'autre « phase diluée » dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la concentration micellaire critique (figure 13).

Le point de trouble varie en fonction:

- ✓ de la formule chimique des tensioactifs non ioniques,
- ✓ des agents externes tels que les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques.



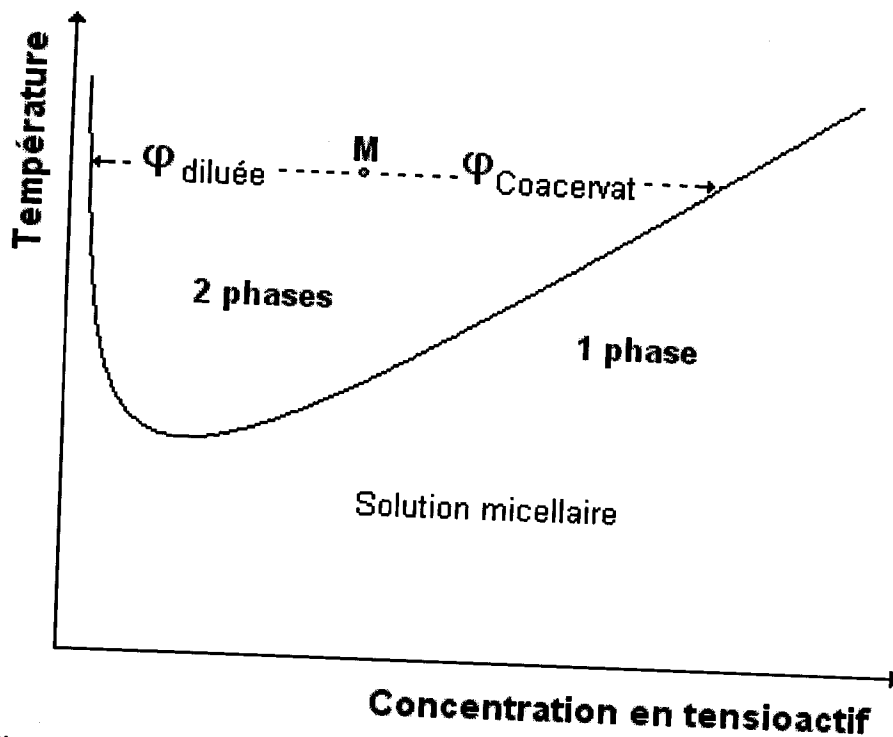


Fig-13- Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique

La force motrice de la séparation des phases est la différence entre les masses volumiques des phases diluée et coacervat. La démixtion des phases est réversible par refroidissement, à une température au-dessous de la température de trouble le mélange redevient homogène.

La définition d'un phénomène de trouble a plusieurs interprétations très semblables qui se complètent. Le mécanisme selon lequel a lieu la séparation de phases a été assez discuté dans les années 60 à 90, néanmoins il continue d'être une source de controverse. Pour certains auteurs (Schick, 1962 ; Nakagawa, 1966) le mécanisme de séparation de phases est expliqué par la diminution de la solubilité du tensioactif dans l'eau suite à un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la tête polaire du tensioactif (déshydratation) quand le système est chauffé. Mais pour Degiorgio (1985) ce mécanisme est dû à un changement dans les interactions entre les micelles qui répulsives à basse température deviennent attractives à température élevée. Enfin Lindman (1991) l'explique par l'effet de la température sur l'augmentation du nombre d'agrégation des micelles (croissance des micelles).

Le phénomène de trouble existe également pour les autres classes de tensioactifs. Avec les tensioactifs amphotères la concavité de la courbe de démixtion est inversée par



rapport au cas des tensioactifs non ioniques (figure 14) : en effet la séparation des phases est obtenue par refroidissement des solutions (Hinze, 1993).

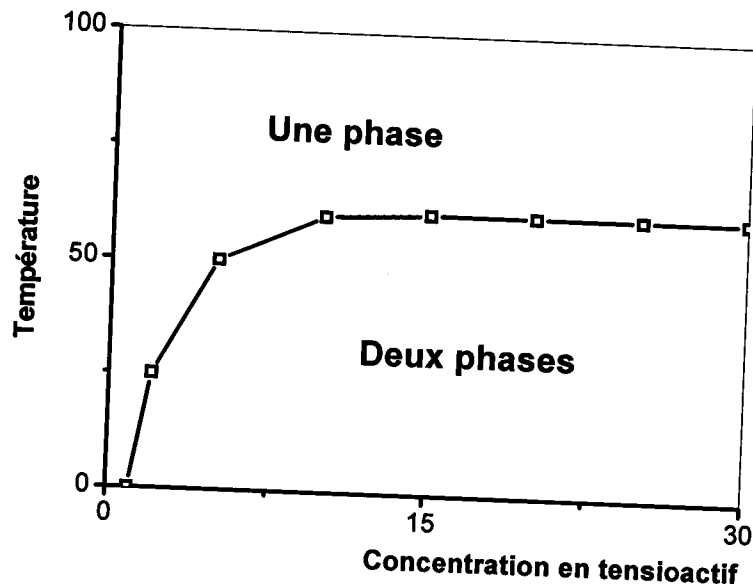


Fig-14- Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif amphotère

Passons en revue quelques phénomènes qui ont lieu durant la formation des micelles jusqu'à la température de trouble.

### II.6. 1- Interprétation du phénomène de trouble

En théorie l'attraction hydrophobe entraîne les molécules non polaires (queues hydrophobes par exemple) à s'attirer entre elles dans un milieu aqueux afin de réduire les interactions non favorables avec l'eau en diminuant l'aire « interfaciale ». En d'autres termes la présence du corps hydrophobe détruit la structure initiale des molécules d'eau et contraint ces molécules à adopter un nouvel ordre (Tandford, 1980). D'un point de vue thermodynamique on peut en déduire que la réorientation et la restructuration de l'eau autour de la chaîne hydrophobe du tensioactif sont très favorables du point de vue entropique. On peut donc supposer qu'au sein de l'agrégat ce sont les forces attractrices (hydrophobes c.à.d Van Der Waals) entre toutes les chaînes du tensioactif mais également les liaisons hydrogènes uniquement entre les parties polaires qui interviennent (figure 15).

Quelle que soit la concentration à une température donnée au dessus du point de trouble certains tensioactifs, qu'ils soient sous forme de monomères ou de micelles ne



possèdent plus assez de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau pour contrebalancer les forces attractives d'origine hydrophobe et dans une moindre mesure les forces attractives de types Van Der Waals (Corti, 1984 ; Israelachvili, 1992 ; Inoue, 2003) (figure 15). On assiste alors à une séparation de phases de la solution aqueuse. Un milieu concentré en agrégats (grosses particules colloïdales) donne naissance à la phase coacervat tandis que les monomères et quelques micelles constituent la phase diluée.

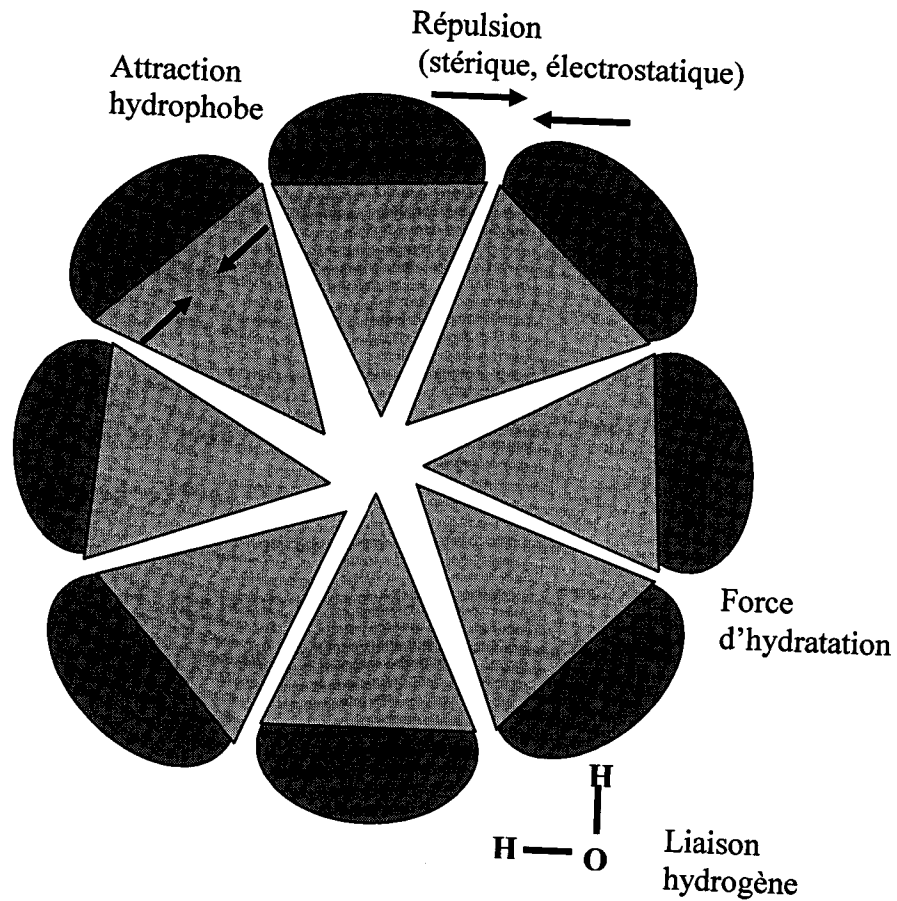


Fig-15- Représentation des interactions dans une micelle en solution aqueuse.

Lorsqu'une solution de tensioactif non ionique est à une température supérieure à la température de trouble il est possible que quelques chaînes hydrophiles des tensioactifs situés à l'interface des agrégats forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Les chaînons oxyde d'éthylène liés aux molécules d'eau vont alors créer une répulsion d'hydratation entre les agrégats voisins. Cette répulsion sera d'autant plus grande que la chaîne hydrophile est longue et hydratée. Il existe aussi une répulsion d'origine stérique à laquelle s'ajoute la répulsion de la double couche électrique si des cations ou des anions sont



liés aux chaînes hydrophiles (figure 15). Une force attractive de déplétion qui apparaît à une distance de l'ordre du diamètre des micelles de tensioactifs dans le coacervat est aussi présente (Raniso, 1998).

L'augmentation de la température a une grande influence sur les agrégats micellaires. En effet, plus la température sera élevée plus la proportion de tensioactifs déshydratés formant de larges agrégats sera importante et plus la taille des agrégats sera grande. En d'autres termes plus on élève la température plus le groupement hydrophobe est volumineux par rapport au groupement hydrophile. L'apport thermique peut également participer à l'affaiblissement des forces répulsives d'origine stérique devant les forces attractives de Van Der Waals.

La première conséquence des zones de solvation autour des tensioactifs non ioniques est la modification de la constante diélectrique locale du solvant due à la restriction de la mobilité des molécules d'eau (Blankschtein, 1985 ; 1986 ; Carabias-Martinez, 2000). La deuxième conséquence est l'apparition d'une force répulsive lorsque deux zones de solvation se chevauchent. Dans le cas de l'eau cette force est appelée force d'hydratation.

Il est important de mentionner que les liaisons hydrogènes font adopter aux molécules d'eau une coordination tétraédrique. Cependant l'élévation de la température rend cette structure peu stable de façon que le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule en l'absence de tensioactifs non ioniques n'est plus que de 3,5 et le temps de vie moyen de ces liaisons est de  $10^{-11}$  s. Les énergies des liaisons sont donc plus fortes que les interactions de Van Der Waals ( $\sim 1$  KJ/mol) mais bien plus faibles que les liaisons covalentes ou ioniques ( $\sim 500$  KJ/mol).

## II. 6. 2- Effet de la structure du tensioactif sur le point de trouble

Le nombre des groupes oxyde d'éthylène et la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif non ionique ont une influence importante sur la température de trouble. L'augmentation du nombre de chaînons d'oxyde d'éthylène dans les alcools polyéthoxylés (Lang, 1980 ; Mitchell, 1983 ; Schubert, 1991) a tendance à élever la température de trouble à cause de l'augmentation de la solubilité du tensioactif dans l'eau par interaction de celui-ci avec les groupements oxydes d'éthylènes.

En revanche l'allongement de la chaîne hydrophobe est responsable de la réduction de la température de trouble des tensioactifs non ioniques de type alcools polyéthoxylés (Degiorgio, 1985 ; Schubert, 1991 ; Ruppert, 1992). Cela est dû à la réduction de la solubilité des tensioactifs non ioniques dans l'eau quand le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe augmente.



### II. 6. 3 Effet des électrolytes sur le point de trouble

En présence d'électrolytes, le point de trouble est extrêmement sensible aux interactions avec le système dans lequel les électrolytes se trouvent. A des concentrations inférieures à 0,01M la plupart des électrolytes n'ont pas d'influence significative sur le point de trouble des solutions de tensioactif non ionique (Marszall, 1988). Plusieurs auteurs ont néanmoins montré que les électrolytes abaissent généralement le point de trouble mais les concentrations nécessaires pour provoquer cet effet sont habituellement élevées (supérieure à 0,1M) (Yoesting, 1988). L'abaissement du point de trouble suite à l'addition des électrolytes dans les solutions de tensioactif non ionique est expliqué par le phénomène de relargage « salting-out » qui affaiblit la liaison hydrogène entre la molécule d'eau et la tête polaire du tensioactif en raison de la solvatation des ions (Saito, 1967 ; Schott, 1990 ; 1995). Ce phénomène a été aussi remarqué par Akita (1995) et Lins (1999). Le phénomène de relargage est dû principalement à l'anion de l'électrolyte (Broze, 1995). Le cation a une influence moins importante car il peut former des complexes avec les atomes d'oxygène des fonctions éther du tensioactif. Les ions se classent dans l'ordre suivant leur pouvoir décroissant sur le point de trouble :  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cs^{2+}$ ,  $Rb^{+}$ ,  $NH_4^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Li^{+}$  pour les cations et  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3COO^{-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $I^{-}$ ,  $SCN^{-}$ ,  $ClO_4^{-}$  pour les anions (Schott, 1984).

### II. 6. 4 Effet des tensioactifs sur le point de trouble

Les solutions mixtes de tensioactifs ioniques et non ioniques utilisables en récupération améliorée du pétrole montrent des comportements avantageux de solubilité, des point de trouble plus élevés que ceux des tensioactifs non ioniques purs et aussi des températures de Krafft plus basses que celles des tensioactifs ioniques purs (Abdullah, 1996). 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, 1988). Gu et Galera (1995) a remarqué que l'addition de 1,25mM de dodécylsulfate de sodium « SDS » ou de bromure de cetyltriméthylamonium « CTAB » à une solution 1% massique de Triton X-114 provoque une augmentation du point de trouble de 50°C (de 25°C à 75°C). 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 pénètrent dans les micelles du tensioactif non ionique et chargent leur surface. Cela augmente les forces de répulsion entre les micelles et les rend plus hydrophiles. Ainsi le point de trouble augmente.



Il est généralement possible d'élever le point de trouble d'un agent non ionique en y ajoutant un autre tensioactif polyéthoxylé de température de trouble supérieure (Canselier, 1997). Il semble cependant que peu d'études systématiques sur ces variations de température de trouble aient été publiées.

## II. 7- Biodégradabilité

Les tensioactifs sollicités dans des applications spécifiques doivent répondre aux normes de législation des produits chimiques et aux critères imposés par leur domaine d'application. Ils doivent également répondre aux impératifs de biodégradabilité et de toxicité. Face à une telle situation des approches sont mises en œuvres pour aboutir à une évaluation approfondie des risques encourus par l'utilisateur ou le consommateur ainsi que par l'environnement (ASPA, 1990 ; Bognolo, 2004).

Ces approches concernent les analyses physico-chimiques avec notamment :

- ✓ Des testes toxicologiques : testes évaluant les divers effets du produit sur l'être humain;
- ✓ Des testes écotoxicologiques : testes précisant le comportement et le devenir des produits dans l'environnement ;
- ✓ Des testes biologiques : testes déterminant l'efficacité et la sélectivité du produit vis-à-vis d'une culture microbienne.

Il est indispensable de prendre en compte les contraintes techniques mais aussi les normes législatives lorsqu'il s'agit de l'utilisation spécifique de tensioactifs.

La biodégradation des tensioactifs peut être définie comme l'élimination ou la destruction de composés chimiques sous l'action d'organismes vivants, le plus souvent des microorganismes. L'ensemble des processus de biodégradation se subdivise en deux grandes étapes :

- **Une dégradation primaire** : qui assure principalement une modification de la structure chimique des composés de façon à éliminer toute activité superficielle du tensioactif. C'est lors de cette étape que la structure chimique d'un tensioactif a le plus d'influence sur la biodégradation ;
- **Une dégradation ultime** : au cours de laquelle les composés organiques sont complètement éliminés de l'environnement par transformation en dioxyde de carbone, eau, sels et matières volatiles.

Une des premières observations sur la biodégradation des tensioactifs a été faite en Angleterre où il a été observé que les alkylsulfates connus sous le nom commercial de « Teepol » étaient biodégradables tandis que les alkylbenzènesulfonates (ABS) présentaient une résistance à l'action des microorganismes. Spécifiquement, on a remarqué que la biodégradabilité d'un ABS dépendait énormément de la structure chimique donc du procédé de fabrication de ce dernier. Bogan et Sawyer (1955) et Bogan et coll (1956) ont suggéré que la résistance à la biodégradation des ABS dans le radical alkyle est du type tétrapropylène, était due au nombre important de ramification du groupe alkyle par opposition au cas des dérivés du kérosène et à celui des alkylsulfonates linéaires. Après des recherches intensives sur différents types de tensioactifs, Hammerton (1955) a proposé que la nature des groupes hydrophobes des tensioactifs fût déterminante pour leur biodégradabilité, tandis que la nature et la position du ou des groupes hydrophiles sur la ou les chaînes avait un effet moins significatif. Bien que les bases chimiques de la biodégradation des tensioactifs continuent à être étudiées dans les détails, on a pu aboutir à des généralités concernant la relation entre la structure chimique et la biodégradabilité des tensioactifs :

- 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 groupe alkyl inhibe la biodégradation ;
- La nature des groupes hydrophiles n'influence pas beaucoup la biodégradation ;
- Une grande distance entre le groupe hydrophile et l'extrémité de la chaîne hydrophobe augmente la vitesse de la première étape de la biodégradation.

Aujourd'hui la réglementation relative à la biodégradabilité des tensioactifs est régie par plusieurs directives afin d'éviter des effets défavorables sur le plan de la santé et de l'environnement. Cependant de nouvelles directives plus strictes devraient être mises en place en vue d'un élargissement de leur champ d'application et d'un renforcement des critères environnementaux.

De nombreux tensioactifs non ioniques présentent un meilleur impact sur l'environnement et des propriétés toxicologiques supérieures à celles des tensioactifs anioniques, cationiques et à celles de certains amphotères. Leurs produits de dégradation ont sur l'environnement un effet relativement faible, voir pratiquement inexistant ce qui est à l'origine de l'accroissement de leur utilisation. Les alcools gras linéaires ou quasi-linéaires possèdent en général de bonnes biodégradabilités primaire et ultime. En revanche les alkylphénols éthoxylés malgré une bonne biodégradabilité primaire possèdent une



biodégradabilité ultime réduite probablement à cause de la ramification de la chaîne hydrophobe ainsi que des effets néfastes possibles des produits de dégradation.

A notre connaissance une nouvelle directive plus restrictive sera basée sur des critères de biodégradabilité ultime. Les restrictions à l'usage des alkylphénols éthoxylés favoriseront les alcools alcoxylés et la substitution se fera rapidement car les aspects législatifs seront sans doute dominants.

Les agents tensioactifs éventuellement présent dans des effluents industriels ne doivent pas être tenus pour responsables de dégâts dans l'environnement. Les concentrations admises dans les rejets doivent respecter la législation en vigueur. Généralement ces concentrations varient entre 0,01 et 0,1 mg/l (ASPA, 1990).

Il est nécessaire de mentionner que les tensioactifs éthoxylés sont biodégradables mais pour les copolymères oxyde d'éthylène/oxyde de propylène la biodégradabilité chute rapidement dès que l'on ajoute plus de quatre moles d'oxyde de propylène par mole de réactif (Bognolo, 2004).

### III. Extraction liquide-liquide

#### III. 1- Généralités sur l'extraction liquide-liquide

La séparation des constituants d'un mélange liquide est un des problèmes les plus fréquents que doit résoudre le Génie Chimique. Considérons une solution diluée dont on veut éliminer le soluté soit pour récupérer, soit seulement pour purifier le solvant.

La distillation est sans doute la technique la plus utilisée quand au moins un des constituants du mélange est volatil.

Si le soluté n'est pas volatil, le solvant peut être éliminé par évaporation ; le soluté est alors récupéré sous forme de résidu liquide ou solide (cristallin ou amorphe). La cristallisation peut aussi être provoquée par refroidissement de la solution ou par combinaison évaporation-refroidissement.

La séparation d'un soluté volatil d'un solvant relativement non volatil peut être effectuée par « stripping » au cours de cette opération un gaz inerte, l'air par exemple est amené en contact avec la solution, le composé volatil est évaporé avec le gaz puis récupéré par condensation ou adsorption.

Par ailleurs l'addition d'un sel inorganique comme le chlorure de sodium provoque généralement la séparation (démixtion ou précipitation) d'un soluté organique de sa solution aqueuse, ce phénomène est dit « relargage » ou « salting out ».



Quand à l'extraction liquide-liquide, elle exploite la différence de solubilité du soluté entre deux phases liquides non miscibles. La solution initiale (soluté dans le diluant) est mise en contact avec un second liquide (solvant) non miscible qui dissout préférentiellement le soluté. Afin de mieux concentrer le soluté dans la phase solvant on peut être amené à chauffer ou refroidir le mélange.

Elle est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, le pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire.

Par ailleurs, l'extraction liquide-liquide peut être envisagée pour la séparation de plusieurs composés, étant donné qu'elle consomme peu d'énergie et peut remplacer des techniques classiques comme la distillation et la cristallisation bien qu'elle est moins ancienne que ces dernières. Ce n'est que dans les années 1930 que l'on a commencé à réaliser des installations en nombre importants. Quatre aspects principaux sont à considérer dans l'étude et la conception d'un procédé d'extraction :

- ✓ L'équilibre entre phases qui décrit la distribution des concentrations des substances entre les phases ;
- ✓ 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 ;
- ✓ Le bilan matière qui décrit la quantité des différentes substances dans les deux phases au cours des différentes étapes du procédé ;
- ✓ La capacité et la performance de l'équipement.

Actuellement, ce procédé de séparation est particulièrement employé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorable, comme c'est le cas pour :

- ✓ La séparation de composés à températures d'ébullition voisines : hydrocarbures aliphatiques et benzéniques ;
- ✓ La séparation de composés instables ou thermosensibles tels la pénicilline : séparations rapides et non dégradantes ;
- ✓ La séparation de métaux en solution et le traitement de combustibles irradiés : concentrations des solutions sans apport d'énergie trop important.

Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de ses nombreuses applications dans divers secteurs.

L'application industrielle de l'extraction par solvant passe par l'exploitation de connaissances relevant de domaines traditionnels (thermodynamique et cinétique du transfert de matière), mais aussi de domaines plus spécifiques (physico-chimie des interfaces et des systèmes micellaires, par exemple).

### III. 2- Principe de l'extraction liquide-liquide

C'est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange. Elle est basée sur leur distribution inégale entre deux liquides peu miscibles. Bien que le principe de cette technique soit relativement simple, les modalités de mise en œuvre sont choisies en fonction d'un grand nombre de paramètres : température, pH, divers solvants, etc....

En pratique, une extraction par solvant nécessite deux opérations :

- La mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide dite « solvant » qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme « d'extrait », la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est dite « raffinat » (figure 16). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique et pratiquement à un état lié à la vitesse de diffusion d'une phase dans l'autre.
- La séparation des deux phases extrait et raffinat sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces.





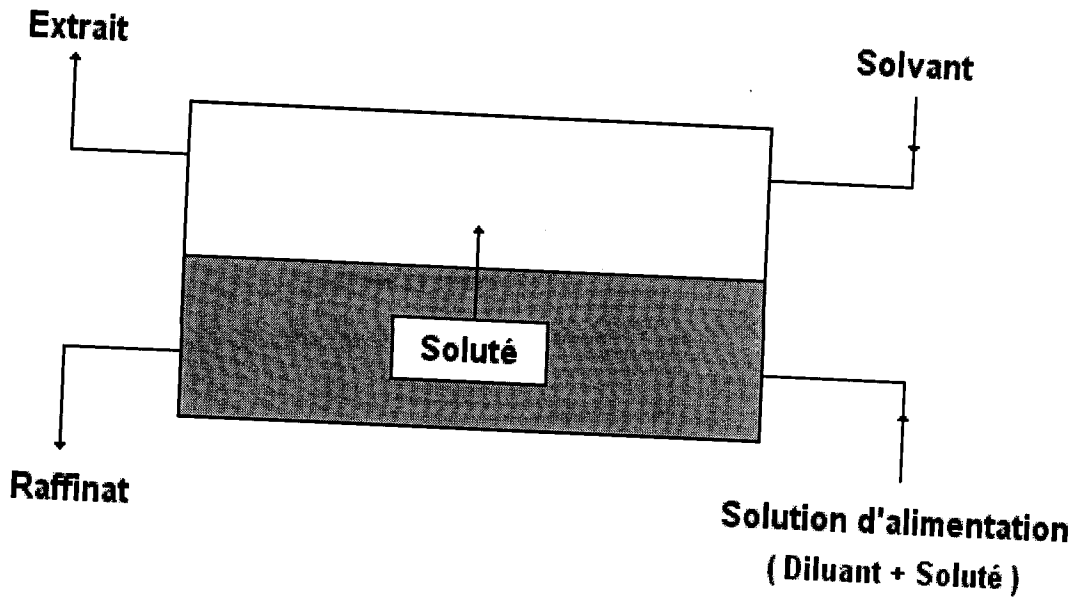


Figure-16- Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

Tout contact entre phases qui conduit à l'équilibre thermodynamique des phases en présence est dit « étage théorique d'extraction ». Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération appelée « réextraction » ou « dés extraction » qui consiste à effectuer une régénération du solvant afin de le recycler.

L'extraction liquide-liquide comporte toujours la même suite d'opérations physiques de mise en contact et de séparation de phase. Selon les spécifications recherchées notamment sur le raffinat et la nature du solvant, on peut être amené à réaliser divers modes de contacts : extraction par simple contact, extraction à contacts multiples ou extraction à courants croisés, extraction à contre-courant, contre-courant avec reflux et par contact différentiel.

➤ **Extraction par simple contact** : il s'agit de réaliser un seul étage théorique. Ceci peut se faire de différentes manières : soit en discontinu en mélangeant intimement alimentation et solvant dans une cuve pendant un temps suffisamment long pour que l'équilibre soit atteint. Soit en continu en faisant circuler à co-courant alimentation et solvant dans le même appareil, la longueur de l'appareil étant suffisante pour qu'en sortie les phases extrait et raffinat atteignent l'équilibre thermodynamique.

➤ **Extraction par contacts multiples** : il s'agit de réaliser plusieurs contacts donc plusieurs étages théoriques. Dans ce cas après le premier étage le raffinat devient l'alimentation d'un second étage dans lequel on le mélange à nouveau avec le solvant. 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.

➤ **Extraction par contact à contre-courant** : dans ce dernier cas on fait circuler à contre-courant l'alimentation et le solvant, les phases riches (alimentation et extrait) 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.

La mise en œuvre généralement la plus performante et économique à l'échelle industrielle consiste à réaliser une extraction à contre-courant qui consiste à faire 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.

### III. 2. 1- Coefficient de distribution ou de partage

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité d'un soluté entre le diluant et le solvant. En considérant les deux phases dans l'ordre extrait « E » et raffinat « R » à l'équilibre, le coefficient de distribution ou de partage se définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée, qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires)  $C_{S,E}$  et  $C_{S,R}$  d'un soluté entre ces deux phases. Cette grandeur dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

$$K = \frac{C_{S,E}}{C_{S,R}} \quad (18)$$

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



### III. 2. 2- Aspects cinétiques

Les données thermodynamiques ne fournissent aucune information sur la vitesse à laquelle s'effectue le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre. Conventionnellement, le transfert de matière dans l'extraction liquide-liquide a été considéré comme un processus de diffusion entre deux phases qui dépendent des étapes successives suivantes (Cote, 1998) :

- ✓ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase alimentation
- ✓ La diffusion à travers des films d'interface et l'interface
- ✓ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase extractante

### III. 3- Représentation des équilibres

Le système le plus simple que l'on puisse rencontrer dans l'extraction liquide-liquide est le système ternaire où un seul soluté se partage entre deux liquides peu miscibles, décrit à l'aide d'un diagramme de phases triangulaires. Les deux notions de bases décrivant et permettant de prévoir le comportement d'un système ternaire du type solvant-soluté-diluant à l'équilibre sont la variance et le coefficient de partage.

La variance  $v$  ou le nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre s'exprime par la relation de Gibbs :

$$V = C + 2 - \Phi \quad (19)$$

$V$  : représente le nombre de variables indépendantes (température, pression et composition) à fixer pour définir complètement le système à l'équilibre.

$C$  : le nombre de constituants indépendants (le plus petit nombre de constituants nécessaires pour donner la composition de chaque phase).

$\Phi$  : le nombre de phases (une phase est n'importe quelle partie homogène d'un système capable d'être séparé mécaniquement du reste du système).

Le coefficient de partage a déjà été défini plus haut (voir III.2.1).

Ces diagrammes de phases délimitent par des courbes les zones monophasiques ou polyphasiques d'un système donné. Il existe deux types de diagrammes de phases :

### III. 3. 1- Diagrammes binaires

Ces diagrammes représentent un système à deux constituants qui est en fait deux liquides A et B partiellement miscibles. Si en premier lieu on commence à ajouter « A » à « B » par petites quantités à ce moment  $c = 2$  et  $\varphi = 2$  (une phase liquide et l'autre vapeur) donc  $v = 2 - 2 + 2 = 2$ . Le système est bivariant, les variables sont température et pression. Les concentrations en « A » et « B » peuvent varier dans certaines limites sans que le nombre de phases ne change ou la pression et la température peuvent varier sans qu'une nouvelle phase n'apparaisse. Quand la quantité de « A » ajoutée à la solution atteint une certaine valeur dite la « limite de solubilité de A dans B », une addition supplémentaire de « A » provoque l'apparition de deux phases liquides qui sont des solutions saturées de « A » dans « B » et de « B » dans « A ». La figure (17) montre un exemple typique de variation de la concentration des phases liquides saturées à l'équilibre en fonction de la température du système décrit.

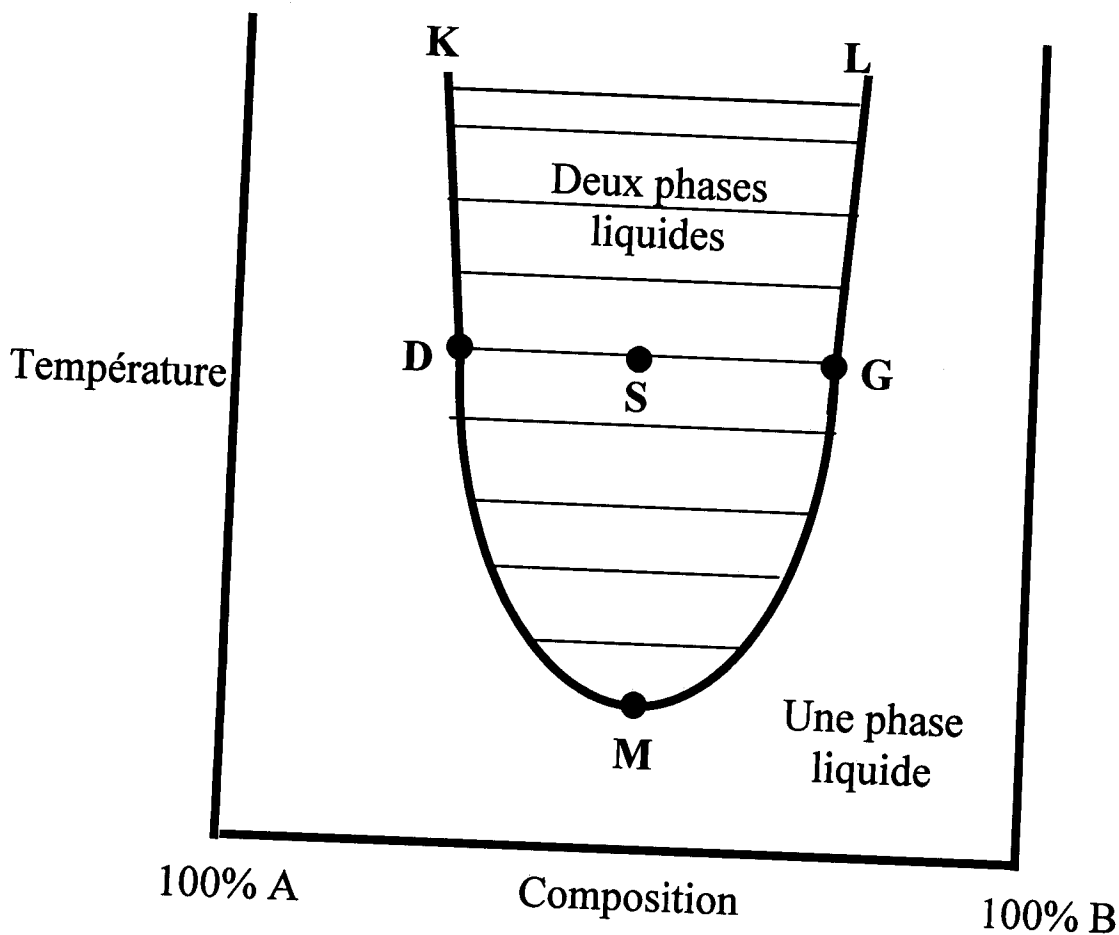


Figure-17- Composition à l'équilibre d'un système à deux constituants avec un point critique inférieur

Dans ce diagramme la pression n'est pas constante, elle est égale à la pression des vapeurs saturantes des liquides à l'équilibre. La courbe « KDM » montre la composition de la solution saturée de « B » dans « A » en fonction de la température et « LGM » celle de « A » dans « B ». Si on considère un mélange « S » entre les deux branches de la courbe, les deux solutions saturées formées par ce mélange de compositions « D » et « G » sont dite « solutions conjuguées », la droite « DG » est dite « conodale » ; on peut tracer une infinité de conodales dans le plan de la courbe.

### III. 3. 2- Diagrammes tertiaires

Ils représentent un système à trois constituants. En extraction liquide-liquide, on considère habituellement les systèmes ternaires constitués par un solvant, un soluté et un diluant. Comme dans le cas des systèmes binaires l'effet de la pression sur les équilibres liquide-liquide est très peu significatif ; donc seule la température et la composition sont prises en compte. La représentation graphique la plus utilisée pour ce système est le prisme droit à base triangulaire. En fait il est plus commode de considérer une section du prisme parallèle à sa base pour étudier le comportement isotherme du système. Les sommets du triangle représentent les constituants purs « A », « B » et « C » (figure 18). Un point sur un côté du triangle représente le mélange binaire de deux constituants indiqués aux extrémités. En traçant des parallèles aux côtés du triangle à partir de n'importe quel point intérieur au triangle, on lit directement sur les cotés du triangle les pourcentages des trois constituants en ce point. Ainsi le point « M » est un mélange de 20% de « A », 40% de « B » et 40% de « C » (somme des pourcentages égale à 100%).

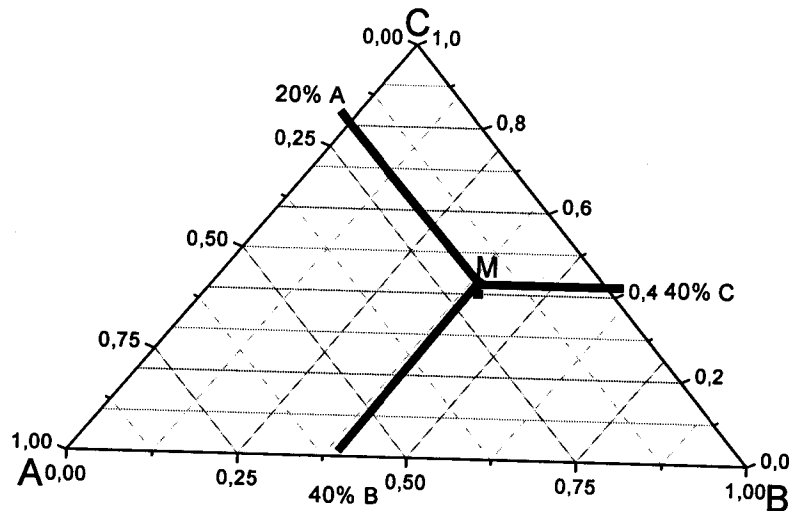


Figure-18- Représentation d'un système ternaire en coordonnées triangulaires

Si les trois composants du mélange sont miscibles en toutes proportions. Le système est inutilisable en extraction liquide-liquide. Au contraire, les systèmes présentant deux phases liquides dans certaines zones de compositions ont de l'intérêt.

La figure (19) montre le cas le plus fréquent où l'un des mélanges binaires présente une lacune de miscibilité (diagramme de type II). Il en résulte dans leur diagramme ternaire un domaine de démixtion limité par des courbes binodales. Sur cette figure le soluté est miscible en toutes proportions avec le diluant et le solvant, mais le diluant et le solvant ne sont pas totalement miscibles. De plus l'isotherme de solubilité partage le diagramme en deux régions ; au-dessous de la courbe le système ternaire comporte deux phases, au-dessus le système est homogène. Dans la région d'immiscibilité, si « M » est le point représentatif d'un système, les points « R » et « E » représentant les compositions des deux phases sont fixes. La droite qui joint ces points est dite « ligne d'équilibre ou de conjonction ou conodale ».



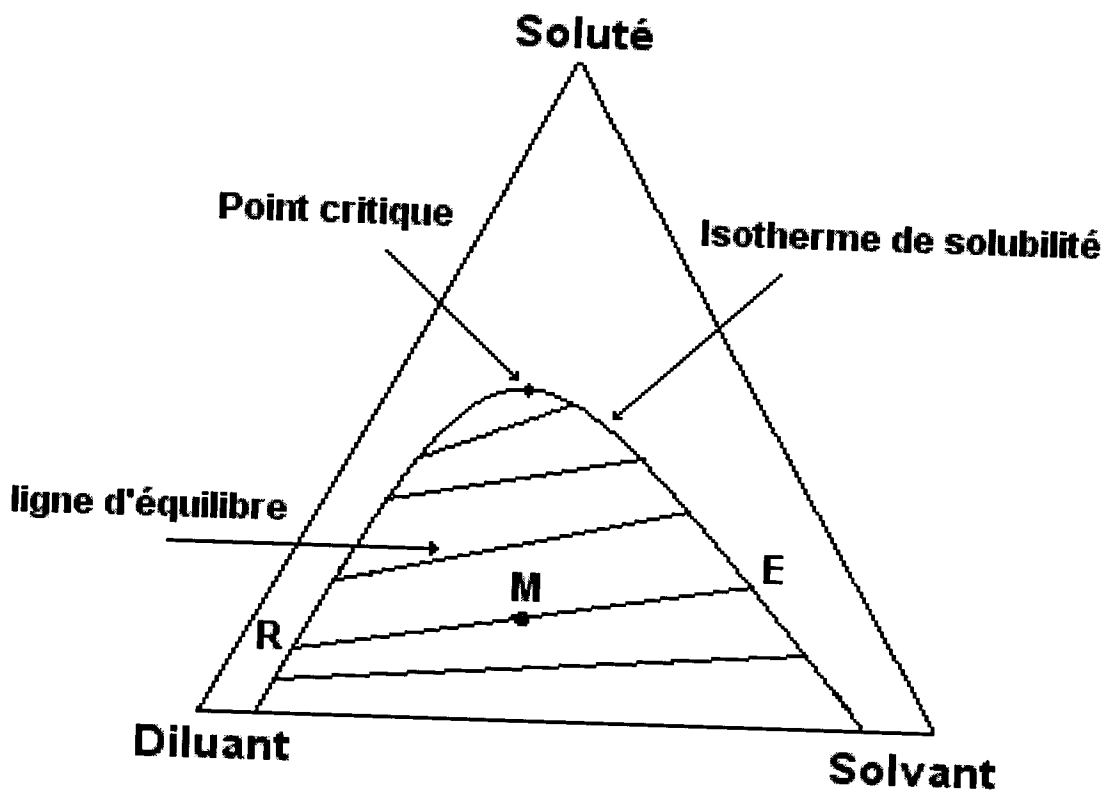


Figure-19- Diagramme isotherme d'équilibre liquide-liquide (système type II)

## IV- Extraction par membranes liquides supportées

### IV. 1- Généralités

La technique classique, pour la préparation des échantillons liquides, dans l'analyse organique est l'extraction liquide-liquide (ELL) (Holden, 1999). Malgré ses inconvénients tels que : large consommation de solvants purs, coût élevé pour l'acquisition et la disposition de ces solvants et l'utilisation de solvants interdits par les lois de l'environnement (produits chlorés et/ou fluorés), elle est fortement utilisée. En outre, l'extraction liquide-liquide dans sa forme classique est difficile à connecter directement sur des instruments analytiques. Après de longues recherches une technique plus moderne à vue le jour, l'extraction en phase solide (EPS) (Thurman, 1998 ; Fritz, 1999), qui est plus compatible avec la chromatographie en phase liquide (HPLC), mais elle peut avoir une rétention insuffisante des composés très polaires, une sélectivité limitée et des matières sorbantes disponibles de coût élevé.

Durant ces dernières décennies, un certain nombre de techniques des membranes ont été suggérées comme alternatives aux techniques d'extractions précédentes (ELL et EPS)

(Van de Merbel, 1999 ; Jönsson, 1992, 2001). Il existe deux types de membranes : les membranes poreuses et non poreuses :

➤ **Membranes poreuses** : la membrane non poreuse est une phase liquide ou solide (polymère) qui est placée entre deux autres phases, généralement liquide mais parfois gazeuse. L'une de ces phases contient l'échantillon qui va être traité, elle est dite « phase donneur ou phase d'alimentation ». Sur l'autre côté de la membrane se trouve la « phase accepteur ou la phase d'épuration », où les analytes extraites sont collectées et transférées à l'instrument analytique. Les liquides sur chaque côté de la membrane sont connectés physiquement à travers les pores. Ces membranes sont utilisées dans la dialyse (afin de séparer des analytes de masse moléculaire faible à partir des composants de matrices de masse moléculaire grande, menant à un nettoyage efficace), les microdialyses (largement utilisées dans la recherche en matière de neurologie), l'électrodialyse (où un champ électrique sur une membrane de dialyse favorise le transport sélectif des composés chargés) et les micro et nanofiltration (bien que ces dernières ne sont pas strictement des techniques d'extraction).

➤ **Membranes non poreuses** : les techniques utilisant les membranes non poreuses sont soit l'extraction par membranes liquides supportées (MLS), soit l'extraction liquide-liquide par membranes microporeuses (ELLMM), soit l'extraction par membranes polymériques (EMP) ou alors l'extraction par membranes avec interfaces sorbantes (EMIS).

Quand la membrane est constituée seulement de phases liquides elle est dite membrane liquide non supportée (MLNS), mais lorsqu'on additionne un support polymérique aux phases liquides on sera en présence de membrane liquide supportée (MLS). Cette dernière est constituée par des supports polymériques de nature variée, imprégnée ou mise en contact avec une phase organique contenant généralement un extractant dissout dans un diluant organique et de deux solutions aqueuses (Davies, 1999).

Ici, les pores d'un polymère hydrophobe poreux « Membrane » sont remplis de liquide organique, qui est tenu par les forces capillaires et fournit une phase séparée entre le donneur et l'accepteur. Les solvants utilisés sont de longues chaînes hydrocarbonées comme le n-undecane, le kérosène, les composés plus polaires comme di-hexylether, tri-octylphosphate et d'autres. Avec de tels liquides, une membrane liquide peut être stable de quelques jours à quelques mois. Différents additifs à la phase organique peuvent être employés ; ceci peut augmenter considérablement l'efficacité et la sélectivité de l'extraction, probablement avec une certaine diminution de la durée de vie de la membrane.

L'extraction par membrane liquide supportée est chimiquement analogue à l'extraction liquide-liquide, extraction à partir d'un échantillon en milieu aqueux vers un milieu organique,





suivi d'une réextraction des analytes présents dans la phase organique vers une autre phase aqueuse plus acide. Une membrane liquide supportée peut employer du gaz (air) comme phase de membrane, c.-à-d. les pores dans le support hydrophobe ne sont remplis d'aucun liquide. Ceci peut être employé pour l'extraction des composés volatils comme les amines (Audunsson, 1986 ; Fernández Laespada, 2001).

L'utilisation de la membrane liquide supportée dans la préparation d'échantillon en chimie analytique a été suggérée par Audunsson (1999) et le domaine a été revu plusieurs fois (Sastre, 1998 ; Jönsson, 1999 ; 2000 ; 2001). Il y a plusieurs exemples où l'extraction par membrane liquide supportée a été employée pour des séparations industrielles comme l'extraction des ions métalliques (Bartsch, 1996 ; Ho, 1999) et des acides organiques (Kontturi, 1992 ; Schäfer, 1996) à partir de rejets liquides. En outre, l'extraction de grands polyélectrolytes comme les oligosulfonates (Tsai, 1995) et les protéines (Araki, 1990) a été décrite.

#### IV. 2- Principe de l'extraction par membranes liquides supportées

Les membranes liquides supportées ont trouvé leurs applications principales dans la technologie de séparation (El Bachiri, 1996). Leurs utilisations pour la séparation et la récupération industrielle des métaux toxiques se sont largement étendues (Hiratani, 1996 ; El Bachiri, 1996). Leur efficacité est principalement due à l'utilisation des ionophores « réactifs complexants dissouts dans la membrane organique » offrant l'avantage d'augmenter l'efficacité et la sélectivité du procédé de séparation. Celle-ci est réalisée par le transport couplé qui est basé sur le mécanisme de déplacement du proton comme cela est montré dans la figure (18).

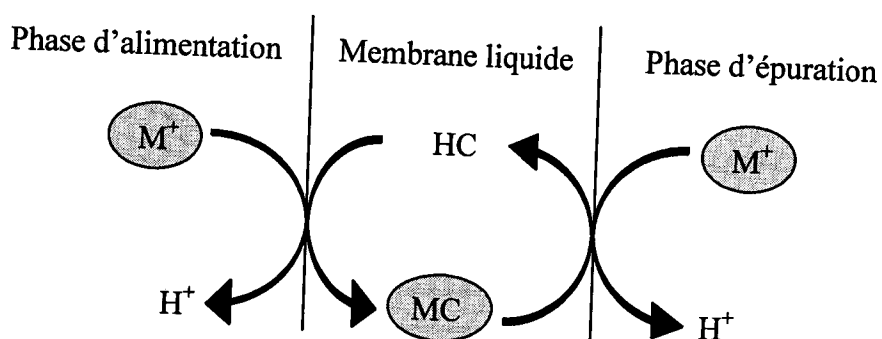


Figure-18-. Description schématique du mécanisme de transport couplé pour la séparation d'ions métalliques.

La force motrice du processus est le gradient de concentration en proton. L'avantage principal des membranes liquides supportées par rapport à l'extraction liquide-liquide traditionnelle est que, le volume de la phase organique peut être considérablement diminué, offrant la possibilité d'employer les ligands chers. La petite épaisseur de MLS est commode, pour minimiser le temps requis pour le transport d'ion à l'intérieur de la membrane et pour augmenter ainsi l'efficacité de la séparation. En même temps, le petit rapport de volume des deux phases ( $r = V_{org} / V_{aq}$ ), influe sur l'équilibre de partition des ions à extraire et par conséquent sur l'efficacité de séparation.

#### IV. 2. 1- Transfert de masse

L'extraction par membranes liquides supportées peut être vue comme la combinaison d'une extraction liquide-liquide dans un solvant organique suivi d'une réextraction dans une deuxième phase aqueuse. Le transfert de masse à partir du donneur vers l'accepteur est proportionnel à la différence de concentration,  $\Delta C$  dans la membrane. Avec quelques simplifications (particulièrement liées aux effets d'activité à différentes concentrations ioniques) on a:

$$\Delta C = \alpha_D \cdot C_D - \alpha_A \cdot C_A \quad (20)$$

Où  $c_D$  : concentration de la phase de donneur

$c_A$  : concentration de la phase d'accepteur

$\alpha_D$  : la fraction des analytes dans la phase de donneur

$\alpha_A$  : la fraction des analytes dans la phase d'accepteur

Typiquement, les conditions d'extraction sont tels que  $\alpha_D \cong 1$  et  $\alpha_A$  très petite. La concentration de l'accepteur ( $c_A$ ) est nulle au début de l'extraction, puis augmente pendant l'opération à des valeurs au dessous de  $c_D$ . Le facteur d'enrichissement possible de la concentration est atteint quand  $\Delta C$  atteint éventuellement le zéro:

$$E_{e(\max)} = \left( \frac{c_A}{c_D} \right)_{\max} = \frac{\alpha_D}{\alpha_A} \quad (21)$$



Le taux donné par l'équation (21) dépend de plusieurs paramètres (Chimuka, 1998). Il y a deux cas différents : l'extraction est membrane- contrôlée (l'étape limitante de la vitesse est la diffusion de composé d'analyte à travers la membrane, qui mène généralement à une extraction lente) ou alors l'extraction est donneur-contrôlé (la vitesse de transfert de masse est en générale plus grande, l'étape limitante est la diffusion dans la phase de donneur).

La vitesse de transfert de masse dépend principalement du coefficient de diffusion dans la phase de donneur «  $D_D$  » et des conditions d'écoulement de donneur.

Si le coefficient de partition  $K \leq 1$ , l'extraction est en général membrane-contrôlée et si  $K > 10$  le transfert de masse est donneur-contrôlé. La valeur du coefficient de partition n'aura pas une grande influence sur l'efficacité de l'extraction bien que la vitesse de transfert de masse augmente lentement avec  $K$ . De plus, il semble que les coefficients de partition assez grands ne sont pas favorables (Calzado, 2000), donc le transfert d'analyte hors la membrane vers la phase d'accepteur peut devenir moins efficace.

Dans la membrane liquide supportée, l'efficacité d'extraction «  $E$  » est généralement exprimée comme la fraction de la quantité d'analyte entrée au système et de celle récupérée dans l'accepteur:

$$E = \frac{n_A}{n_I} \quad (22)$$

Où  $n_I$  : le nombre de moles d'entrée pendant le temps d'extraction,

$n_A$ : le nombre de moles rassemblés dans l'accepteur.

Ce paramètre est analytiquement important et il n'est pas identique à la récupération. Une approche à l'équation (22), est de formule:

$$E' = \frac{n_I - n_W}{n_I} \quad (23)$$

Où  $n_W$  : le nombre de moles partant de la chaîne de donateur.

Evidemment, l'équation (22) indique ainsi la quantité de matière entrée, est récupérée dans l'accepteur ; alors que l'équation (23) mesure la quantité enlevée de la phase de donneur.

Nous pouvons définir la récupération «  $R$  » comme suit:



$$R = \frac{E}{E'} \quad (24)$$

Nous avons deux cas de figure : soit  $E = E'$  donc la récupération est de 100% et aucune analyte n'est perdue dans le processus, soit  $E < E'$  donc quelques analytes sont adsorbés dans l'appareil ou dans la membrane. C'est l'effet de mémoire qui constitue une limitation de l'extraction par membrane liquide supportée. Dans la pratique, le problème peut être surmonté par la conception prudente des conditions expérimentales.

#### IV. 2. 2- Piégeage d'analytes

A partir des équations (21 et 22) on remarque que, pour une extraction efficace par membrane liquide supportée, les espèces extractibles neutres devront :

- être formées dans la phase de donneur (ou à l'interface donneur-membrane) ainsi  $\alpha_D \simeq 1$ ,
- avoir un bon déplacement à travers la membrane et dans la phase d'accepteur, où elles vont être transformées en espèces non extractibles ( $\alpha_{AD} \simeq 0$ ).

La transformation des espèces extractibles neutres en espèces non extractibles se nomme «piégeage», qui peut être réalisée par plusieurs méthodes chimiques :

- a. Piégeage direct :** s'il y a un pH suffisamment bas dans la phase d'accepteur, ceci constitue un piégeage efficace car les ions ne vont pas être extraits.
- b. Piégeage indirect :** il y a de nombreux systèmes de membranes liquides supportées où le transport est conduit par d'autres principes que le piégeage direct simple, par la formation des espèces chargées non-extractibles en raison d'un gradient de pH ou l'addition d'un réactif pour la formation d'ion paire. Dans l'application du D2EHPA pour l'extraction de divers composés cationiques (ions métalliques, acides aminés, amines), le transport est conduit par un gradient de pH, correspondant à un excès de protons dans la phase d'accepteur par rapport à la phase de donneur. L'anion de D2EHPA est alors protoné, donc l'ion métallique est libéré et le retour de l'agent de l'accepteur au donneur est facile. C'est un exemple de mécanisme de contre transport et dans ce cas, l'analyte transporté est sous la même forme (non-extractible en soit) dans les deux côtés de la membrane. Une situation semblable est trouvée quand les anions sont extraits par l'Aliquat-336. Ici un gradient des contre-ions à partir de la phase



accepteur vers la phase donneur, est considéré comme mécanisme de contre-transport. Dans ces cas aussi un piégeage direct aide à conduire le transfert de masse (par l'emploi de DTPA).

**c. Piégeage immunologique :** l'utilisation des anticorps solubles dans la phase accepteur peut piéger sélectivement les analytes comme des complexes d'anticorps-antigène.

#### **IV. 2. 3- Facteurs influençant l'extraction par membranes liquides supportées**

Les différents facteurs qui jouent un rôle important sur les rendements d'extraction par membranes liquides supportées sont :

➤ **L'hydrophobicité des analytes :** selon la modélisation du processus d'extraction par membranes liquides supportées, les sources principales de résistance au transfert de masse sont la diffusion à travers la phase de donneur et la diffusion à travers la membrane. Avec un processus d'extraction "donneur-contrôlé", le transfert de masse d'extraction augmente régulièrement avec l'augmentation de  $K$ . Cependant, avec des valeurs très élevées de  $K$ , les efficacités d'extraction diminuent fréquemment, et cet effet ne peut pas être expliqué avec la théorie existante de la cinétique de transfert de masse. Pour des composés avec haute hydrophobicité seulement une fraction est transportée à l'accepteur, où elle est récupérée. Il est clair que la technique par membranes liquides supportées est mieux applicable aux composés avec une hydrophobicité modérée. Les composés les plus hydrophiles extraits jusqu'ici au moyen des membranes liquides supportées semblent être quelques amines biogéniques qui ont été extraites avec succès par Wieczorek (1997),

➤ **Le débit d'échantillon :** l'efficacité d'extraction dépend du débit de donneur, de la longueur et de la largeur de la chaîne du donneur et de l'écoulement volumétrique réparti par l'aire de la surface libre de la membrane. Les extractions les plus efficaces sont obtenues à de bas débits de donneur, ce qui n'est pas inattendu. Cependant, dans la pratique le temps est important, et il est donc souvent plus approprié de maximiser le facteur d'enrichissement (la quantité d'analyte accumulée dans la phase d'accepteur pendant un temps donné) plutôt que de maximiser l'efficacité d'extraction.

#### **IV. 2. 4- Enrichissement en concentration**

Avec l'extraction par membranes liquides supportées, des facteurs d'enrichissement très élevés pourraient être obtenus, beaucoup plus grands qu'avec l'extraction liquide-liquide. Généralement, l'équation (21) décrit le facteur d'enrichissement maximum possible. Avec une

connaissance des valeurs appropriées de pKa on peut avoir des estimations de facteurs d'enrichissement obtenus théoriquement.

L'amélioration des valeurs de facteurs d'enrichissement est possible en augmentant la concentration d'acide dans la phase de donneur. Les concentrations en acide élevées dans l'accepteur pourraient mener aux différences dans la concentration ionique entre la phase de donneur et la phase d'accepteur. Du fait, les effets d'activité devront être considérés en liaison avec l'équation (21).

L'efficacité d'extraction est indépendante du temps ou du volume d'extraction, donc la quantité d'analyte rassemblée dans l'accepteur est directement proportionnelle à la concentration dans l'échantillon extrait. Cette condition sera vraie si le facteur d'enrichissement obtenu est considérablement inférieur au facteur d'enrichissement théorique maximum, qui est identique à  $\alpha_A c_A \ll \alpha_D c_D$ . Ceci est la base de la recommandation que le pH d'accepteur sera 3,3 unités au-dessous du pKa pour les analytes basiques et également pour d'autres types d'analytes.

#### IV. 3- Sélectivité

La sélectivité peut signifier deux choses légèrement différentes dans le contexte actuel de la préparation d'échantillon de petites molécules dans les matrices environnementales. La première considération est la discrimination entre différentes petites molécules, et la seconde est la discrimination entre petites et grandes molécules, avec l'objectif d'éliminer les grandes molécules et récupérer les petites.

Les composés humiques se trouvant dans les échantillons environnementaux (par exemple l'eau) ont du fait de leurs tailles, des propriétés de transport, qui rendent leur transport à travers une membrane liquide supportée excessivement lent.

#### IV. 4- Applications

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées à:

- La détermination de divers composés, principalement les médicaments mais également les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.) ;
- L'analyse des polluants et des composés naturels dans les eaux naturelles et d'autres matrices environnementales ;
- L'analyse des substances alimentaires ;



- L'analyse de divers pétroles et carburants.

## V- Les tensioactifs en extraction liquide-liquide

Les agents tensioactifs sont des produits d'utilisation croissante. C'est grâce aux nombreuses propriétés de ces substances : adsorption aux interfaces, micellisation, solubilisation et point de trouble que leur emploi atteint de nombreux procédés d'extraction liquide-liquide : microémulsions, micelles inverses, membranes liquides, point de trouble et ultrafiltration micellaire. Parmi ceux-ci, nous allons dans ce qui suit donner quelques-uns.

### V. 1 -Extraction par microémulsion

En présence de tensioactif en proportion suffisante et parfois d'un mélange de composés amphiphiles (tensioactifs en présence de cotensioactif), deux liquides non miscibles (typiquement une phase huileuse et une phase aqueuse) éventuellement en proportions comparables peuvent former spontanément un liquide macroscopiquement homogène mais microscopiquement, hétérogène thermodynamiquement stable isotrope et en générale peu visqueux dit « microémulsion » (Hoar, 1943 ; Bowcott, 1955). La définition des microémulsions pour lesquelles certains auteurs ont recommandé l'appellation « d'émulsions micellaires » a fait l'objet de controverses (Adamson, 1969). Dans le diagramme de phases du système multiconstituant correspondant, la zone de microémulsion est limitée en composition et en température. Depuis les premiers travaux sur les microémulsions (Hoar, 1943) on distingue les types eau dans l'huile (E/H) et huile dans l'eau (H/E). Un troisième type la microémulsion à structure bicontinue a été postulé par SCRIVEN (1977) et les premières photos obtenues par microscopie électronique ont confirmé ces hypothèses avec (pour les deux premiers types) des diamètres d'objets colloïdaux compris entre 10 et 100nm.

Les microémulsions n'ont pas encore reçu beaucoup d'applications industrielles pendant plusieurs années à cause du manque de connaissances scientifiques (Kahlwait, 1987). Mais cette situation devrait évoluer rapidement si l'on en croit les nombreuses utilisations potentielles citées dans la littérature (Schwuger, 1995 ; Solans, 1997 ; Salager, 2001), telles les huiles lubrifiantes (Zhu, 1995 ; Gusi, 1997) et les produits phytosanitaires (Tadros, 1997). Les applications récemment développées mettent à profit une des trois propriétés originales des microémulsions :

- L'existence de très faibles tensions interfaciales (récupération du pétrole) vis-à-vis des vraies phases aqueuses ou organiques ;



- La capacité de solubilisation élevée vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles (décontamination des sols) ;
- L'aire interfaciale très développée entre les microdomaines d'huile et d'eau (fabrication de nanoparticules).

La microémulsion peut être utilisée comme solvant à pseudo-phase unique ou comme solvant à deux phases constitué d'une phase aqueuse et d'une autre organique. Dans le cas de microémulsion E/H ou H/E à phase unique (Kaler, 1982), la répartition et l'adsorption interfaciale d'un soluté dans le système micro-hétérogène sont responsables de la réactivité chimique et des mécanismes de séparation. La taille nanométrique de la structure de la microémulsion lui apporte une aire interfaciale élevée. Ainsi l'adsorption interfaciale à la structure des micro-gouttes est un facteur significatif qui détermine la capacité de solubilisation (Watarai, 1997). Dans la cinétique d'extraction des ions métalliques ou des protéines, la structure et les propriétés physico-chimiques de l'interface peuvent jouer un rôle important.

En fonction de la composition, du système eau-huile-tensioactif et éventuellement cotensioactif et électrolyte, et sa température, on distingue dans le diagramme de phases correspondant quatre zones ne renfermant que des liquides : celles-ci ont été décrites à l'origine par Winsor (1948). On peut avoir soit une microémulsion seule (Winsor IV), soit une microémulsion en équilibre avec une phase huileuse (Winsor I) ou une phase aqueuse (Winsor II), soit une microémulsion en équilibre à la fois avec une phase huileuse et une phase aqueuse (Winsor III).

L'extraction d'un métal M par microémulsion est beaucoup plus rapide que par la voie interfaciale classique car d'une part il y a un échange rapide notamment en ce qui concerne les ions de M entre la phase aqueuse continue et les cœurs aqueux des microgouttelettes d'eau constitutives de la phase microémulsion et d'autre part l'interface microscopique (eau- huile) supplémentaire sur une aire environ 1000 fois supérieure à celle de l'interface macroscopique d'une émulsion. En résumé, l'extraction par microémulsion permet d'offrir une aire interfaciale microscopique gigantesque (typiquement  $10^5 \text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$ ) et une vitesse d'échange élevée entre la phase continue et la phase aqueuse dispersée (Watarai, 1997 ; Salager, 2001).

De nombreux auteurs ont montré que les microémulsions permettent d'extraire efficacement des cations métalliques (Ovejero-Escudero, 1987 ; Forte, 1998 ; Brejza, 2000 ; Duarte, 2001 ; Castro Dantas, 2003). Ces auteurs ont étudié en détail le mécanisme d'extraction en jouant sur les paramètres critiques du procédé. Les résultats ont démontré





qu'il fallait réaliser un compromis entre tous les paramètres pour choisir les conditions opératoires optimales.

## V. 2 – Extraction par membrane liquide

La microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, la dialyse et l'électrodialyse sont les procédés de séparation par membranes les plus pratiqués. Cependant les membranes de polymères utilisées souffrent généralement d'un faible flux transmembranaire et d'une sélectivité insuffisante. On a cherché par ailleurs à développer un autre type de membrane plus efficace et plus sélective. Les procédés à membrane liquide ont été reconnus comme une technologie prometteuse pour remplacer les membranes de polymères : leur flux est nettement plus élevé à cause de film liquide qui offre une diffusivité plus grande que celle offerte par le film polymère solide, et les membranes liquides peuvent être « confectionnées » de façon qu'elles soient plus fines que les membranes de polymères. De plus les propriétés de la phase membranaire peuvent être adaptées à chaque cas spécifique par exemple par introduction de transporteurs dans la membrane. Les technologies à membranes liquides présentent des applications très intéressantes dans la séparation des hydrocarbures, l'hydrométallurgie, le traitement des eaux usées, la biomédecine et le génie biochimique. Selon leur configuration on peut distinguer deux types de membranes liquides : les membranes à support polymère et les membranes liquides formées par un tensioactif. Le premier type consiste en un film polymère poreux incorporant les constituants de la membrane liquide ; une autre configuration des membranes à support consiste en un film liquide situé entre deux minces films polymères très perméables (le soluté diffuse alors de la solution d'alimentation à travers le premier film solide croise la membrane liquide et sort de l'autre côté du deuxième film solide dans le perméat). Le second type concerne les membranes liquides en tensioactifs qui sont des phases intermédiaires d'émulsion multiples (systèmes à trois phases) telle que eau-huile-eau ou huile-eau-huile. En générale, les membranes liquides en tensioactifs sont obtenues par préparation d'une émulsion qui est à son tour dispersée dans une troisième phase (la plus continue). Il se forme alors un grand nombre de gouttelettes d'émulsion dont la taille varie entre 0,1 et 1 mm dépendant de la nature et de la concentration du tensioactif utilisé, de la viscosité de l'émulsion et de l'intensité du mélange (figure 19). Souvent la phase interne et la phase continue sont miscibles. Par conséquent l'émulsion est de type huile-eau-huile si la phase continue est la phase huile et du type eau-huile-eau si c'est la phase aqueuse. Pour maintenir l'intégrité de l'émulsion durant le procédé de séparation la phase membranaire

contient généralement des tensioactifs, additifs comme agent solubilisant et un composé de base qui solubilise tous les ingrédients (Gu, 1988).

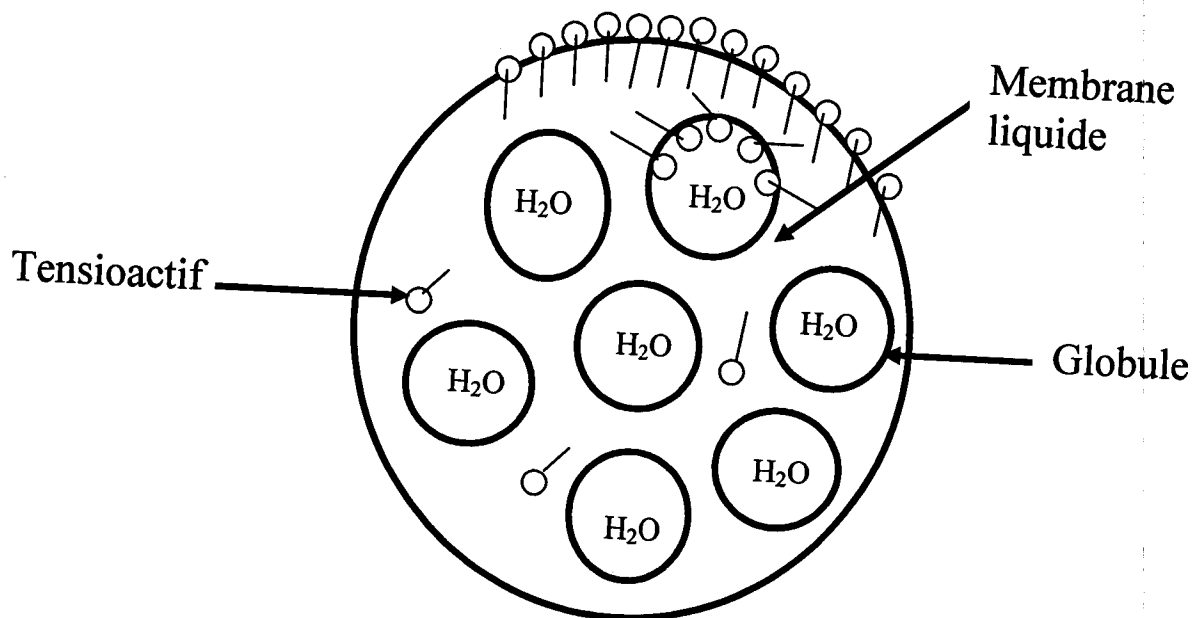


Figure-19- Représentation schématique d'une membrane liquide de tensioactif ;  
Système du type eau/huile/eau

La séparation des mélanges est réalisée par diffusion sélective d'un composé à travers la membrane liquide vers la phase de faible concentration en ce composé. Quand la réparation est effectuée, les trois phases peuvent être séparées par une première décantation de la phase continue puis la rupture de l'émulsion initiale (Scamehorn, 1988).

### V. 3 – Extraction par micelles inverses

L'extraction par solvant n'est pas naturellement adaptée à la séparation des produits biologiques car la plupart des protéines sont insolubles dans les solvants non polaires ou y subissent des dénaturations irréversibles. En revanche il a été démontré que certaines protéines peuvent être solubilisées par des micelles inverses dans des solvants non polaires puis peuvent être récupérées sans subir de dénaturation. Parmi les protéines pour lesquelles des résultats ont été obtenus citons l' $\alpha$ -chymotrypsine, la trypsine, la pepsine, le lysozyme, la peroxydase, l' $\alpha$ -amylase, et l'hydroxystéroïde déshydrogénase. Quand une solution aqueuse contenant une protéine est mise en contact avec un solvant organique dans certaines conditions, la protéine est solubilisée par les micelles inverses dans la phase organique. 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 sont des paramètres clés dans la détermination de l'importance de la solubilisation. Cependant il n'y a pas eu d'étude systématique sur les effets de ces paramètres (Golken, 1985).

En générale le transfert de la protéine à l'intérieur de la micelle inverse est favorable dans le domaine de pH où les groupements fonctionnels de la protéine sont protonés ou déprotonés et à faible concentration en électrolytes. La charge du tensioactif choisi doit être opposé à celle de la protéine dans le domaine de pH de la solution aqueuse. Au pH isoélectrique de la protéine et à forte concentration en électrolyte, la protéine a tendance à sortir de la micelle inverse et à revenir dans la solution aqueuse. Quand les interactions électrostatiques deviennent moins importantes, le terme entropique de l'enthalpie libre domine et la protéine est désolubilisée. Une variation des paramètres du système devrait permettre une solubilisation sélective de protéines appartenant à un mélange (Scamehorn, 1988 ; Hatton, 1989).

#### V. 4 – Extraction par point de trouble

Selon les applications l'existence d'une courbe de démixtion à point critique inférieur dans les diagrammes de phases température-composition du binaire H<sub>2</sub>O-AE peut être un atout ou un handicap. Le phénomène du point de trouble est notamment à la base de l'extraction à deux phases aqueuses ou extraction par coacervat. Les phénomènes de solubilisation et de point de trouble des alcools polyéthoxylés AE rendent donc possible l'extraction par coacervat utilisable par exemple dans des opérations de dépollution d'effluents industriels ou concentration de produit de la chimie fine en vue de leur valorisation. Un tiers corps dissous dans l'eau tel un composé organique ou une macromolécule biologique se partagera nettement en faveur du coacervat grâce au phénomène de solubilisation micellaire (Shi, 2007) (figure 20). Il s'établit un équilibre dont les caractéristiques dépendent de la nature et de la quantité de tensioactif et du solubilisant ainsi que de la température.

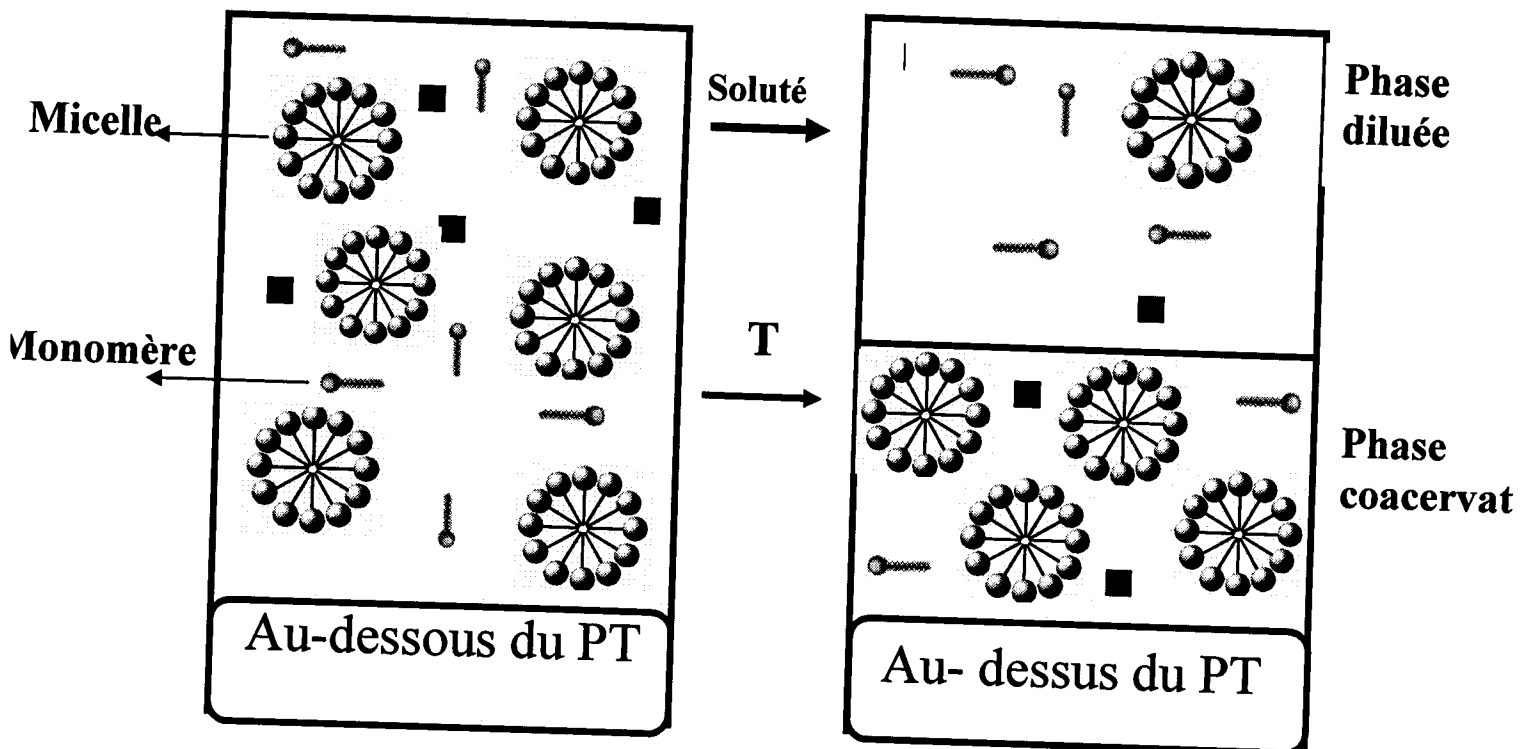


Figure-20- Schéma du principe d'extraction par point de trouble

L'extraction à deux phases aqueuses se présente donc comme une alternative aux systèmes conventionnels d'extraction liquide-liquide (Hinze, 1993 ; Huddleston, 1999 ; Quina, 1999 ; Raghavarao, 2003 ; Ferrera, 2004) car elle offre l'énorme avantage d'exclure totalement l'intervention de solvants organiques souvent volatils, inflammables et toxiques. Les alcools polyéthoxylés possèdent en outre des propriétés toxicologiques et écotoxicologiques très satisfaisantes, cela permet de s'orienter vers une « chimie verte » laquelle consiste à concevoir des procédés non polluants et peu coûteux en énergie. A l'heure actuelle le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité en vue de la protection de l'environnement.

Cette technique a été étudiée en détail par les chercheurs Watanaka et Tanaka (1978) pour l'extraction d'ions métalliques à partir de leurs solutions aqueuses après addition d'un tensioactif non ionique (nonylphénol à 7,5 groupes d'oxyde d'éthylène) et un agent de chélation approprié. L'extraction par point de trouble a été améliorée par Bordier (1981) pour la séparation de protéines hydrophobes et hydrophiles par addition de p-t-octylphénol à 7,5 groupes d'oxyde d'éthylène (Triton X-114). Par la suite de nombreux auteurs (Gullickson, 1989 ; Frankewich, 1994 ; Komaromy-Hiller, 1995 ; Akita, 1996 ; Kimchuwanit, 2000 ; Lins De Barros Neto, 2001 ; Bai, 2001 ; Carabias-Martinez, 2003 ; Haddou, 2003) ont mis en



évidence l'efficacité de l'extraction par point de trouble dans l'élimination des polluants organiques. Des pourcentages d'extraction de l'ordre de 88% à 96% ont été atteints (Hang, 2007 ; Bingjia, 2007). Akita et Takeuchi (1996) ont obtenu des rendements de 20-70% dans l'extraction du phénol et d'autres composés aromatiques avec des nonylphénols à 7,5 à 10 chaînons d'oxyde d'éthylène. Komarony-Hiller et Wandruska (1995) ont réussi à décontaminer entre 85-98% les sols avec le Triton X-114. Avec un nonylphénol polyéthoxylé et à l'aide du Lix54, Wang (1996) a pu extraire 98% de cuivre en solution. Dans le domaine pharmaceutique, Lee (1988) a pu séparer l'acide phénylacétique (PAA) de l'acide 6-aminopénicillanique (6-APA) avec un rapport de concentration de 200 et utilisant du décanol tétraéthoxylé (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>) comme tensioactif.

Récemment les recherches de Trakultamupatam (2004) présentent l'étude de l'extraction par coacervat de contaminants aromatiques à l'échelle pilote. Ces auteurs ont étudié dans une colonne à disques rotatoires les aspects hydrodynamiques, cinétiques et de transfert de matière de cette opération en vue d'une application industrielle. D'autres auteurs (Chen, 2001 ; Wuillaud, 2002 ; Manzoori, 2002 ; Nascentes, 2003 ; Paleologos, 2003 ; Garrido, 2004) ont montré également que les systèmes micellaires non ioniques permettent de doser des traces de nombreux métaux présents dans des solutions aqueuses. Il faut préciser que cette procédure utilisée à des fins analytiques exige l'emploi d'agents ayant de fortes capacités complexantes. Des systèmes micellaires de tensioactifs amphotères ont été utilisés pour l'extraction et la préconcentration de composés organiques et biologiques (Tohru, 1991).

Si la solubilisation des solutés variés dans les micelles pures ou mixtes a donné lieu à un grand nombre de travaux (Abe, 1989, Treiner, 1994 ; Christian, 1995 ; Cui, 2003), il semble que la solubilisation sélective de plusieurs solutés homologues n'est pas encore été étudiée de façon systématique (Paleologos, 2003). Il reste donc beaucoup à faire en ce qui concerne la sélectivité de l'extraction par coacervat. Il reste aussi énormément à faire quand aux études des paramètres expérimentaux qui influencent le pouvoir d'extraction par le point de trouble.

En raison de leur grande capacité de solubilisation les micelles de tensioactifs non ioniques sont également capables de désorber des espèces organiques de la surface d'un solide. Dans cette technique de lavage de solide contaminé, le soluté désorbé et solubilisé dans la solution de tensioactif non ionique est concentré dans le petit volume de coacervat suite à un échauffement de la solution au-dessus du point de trouble du système. Le mécanisme de désorption est similaire à celui de la solubilisation des molécules d'un solide insoluble dans l'eau par une solution micellaire, ce qui entraîne une diffusion des molécules

de la surface du solide modifiée par le tensioactif vers l'intérieur des micelles dans une série d'étapes comportant l'adsorption et la désorption des espèces et des micelles (Francisco, 2002).

Il est nécessaire de retenir que la granulométrie d'une solution micellaire à des températures supérieures à la température de trouble doit s'effectuer sans dilution. Donc pour des raisons de concentration trop élevée en agrégats micellaires ainsi que de risques de diffusion multiple qu'elle engendre aucun granulomètre laser ne permet de déterminer avec certitude la granulométrie du coacervat.

D'après Ranisio (1998) le seul appareil susceptible de remplir ces conditions est le granulomètre où la taille des agrégats est déterminée par le principe d'atténuation acoustique. Cependant le manque de connaissance de l'ensemble des propriétés mécaniques et hydrodynamiques de l'échantillon ne permet pas de déduire avec précision la distribution granulométrique. Malgré cet handicap, ce même auteur a suggéré que la taille des agrégats formée pour l'alcool éthoxylé est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  et augmente avec la concentration en tensioactif et la température. Néanmoins par des analyses d'images couplées à un microscope optique il a pu confirmer son étude précédente.

Par spectroscopie de corrélation de photons (PCS ou QELS) Teixeira da Silva De La Salles (2004) a pu obtenir la taille des micelles du tensioactif Triton X-114 dans la phase coacervat pour différentes concentrations en tensioactif et à différentes températures. De façon très résumée elle mentionne que la taille moyenne des agrégats micellaires du Triton X-114 est comprise entre 70 et 180 nm.

Bien que l'ultrafiltration micellaire ne soit pas à proprement parler une extraction, nous l'incluons dans ce paragraphe en raison des similitudes qu'elle présente avec les techniques précédentes.

## V. 5 – Ultrafiltration micellaire

L'ultrafiltration des particules solubles est un procédé de séparation soluté-solvant à membranes sous l'action de la pression. Lorsque cette technique est utilisée pour arrêter des composés qui se trouvent adsorbés ou solubilisés dans des agrégats micellaires, d'après des critères d'affinité ou de répulsion entre les molécules et la membrane, on parle d'ultrafiltration micellaire (figure 21).



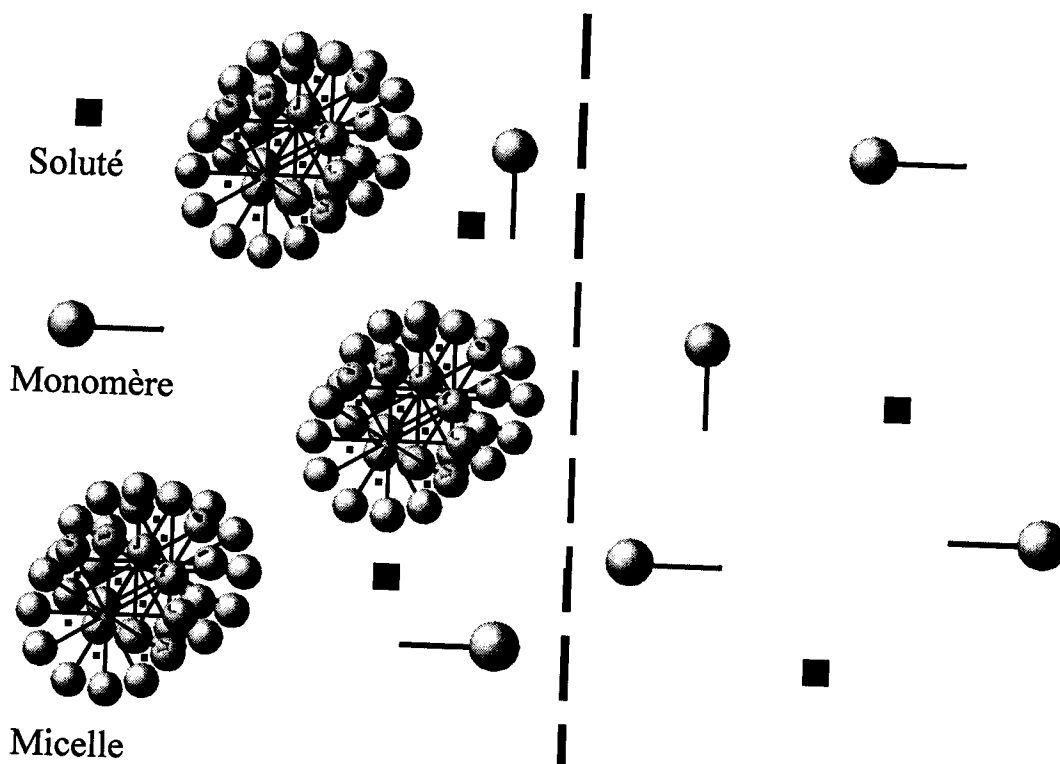


Figure-21- Schéma du principe de l'ultrafiltration micellaire

Ce procédé constitue une technique d'épuration des effluents aqueux efficace et peu coûteuse en énergie. Avec le choix de la membrane et celui des conditions hydrodynamiques la sélection de l'agent tensioactif ou de mélange conduisant aux meilleures propriétés de solubilisation, donc à la rétention maximale des solutés est un des paramètres critiques du procédé. D'un point de vue pratique pour opérer en solution micellaire il faut travailler à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique, à une température supérieure au point de Krafft pour les tensioactifs ioniques et à une température inférieure au point de trouble pour les tensioactifs non ioniques.

Des systèmes micellaires constitués par des tensioactifs ioniques et/ou non ioniques ont été étudiés pour l'ultrafiltration de composés organiques (Pramauro, 1995 ; Shah, 1995 ; Syamal, 1997 ; Adamczac, 1999 ; Sakulwongyai, 2000 ; Materna, 2004), des ions métalliques (Dunn, 1985 ; Akita, 1997 ; Fillipi, 1999 ; Tung, 2002 ; Aoudia, 2003 ; De Jong , 2005 ; Liang , 2006 ; Ferreira , 2007 ; Priya , 2007 ; Tabrizi , 2007) et pour la séparation de tensioactifs non ioniques (Ranisio, 1998). D'autres auteurs ont étudié la séparation

énantiosélective de plusieurs composés aminés par ultrafiltration micellaire (Creagh, 1994 ; Overdeest, 1999 ; De Bruin, 2000 ; Overdeest, 2000 ; 2001 ; Bingjia, 2007).

## **VI. Description des pollutions**

### **VI. 1 – Généralités**

L'industrie a souvent privilégié les sites situés à proximité de cours d'eau (fleuves, rivières, torrents) d'un canal ou de la mer pour des raisons diverses : commodités de transport des matières premières et des produits finis, possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées et possibilité de rejet des effluents. Pendant des dizaines d'années les fleuves ont « hérité » des eaux résiduaires industrielles déchets liquides résultants de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les formes d'activités de production.

L'établissement d'un répertoire circonstancié des pollutions des effluents industriels suivant les types d'industries s'avère difficile à réaliser en raison de sa complexité et aussi du caractère évolutif de certaines fabrications (Bliefert, 2003). Sans négliger les apports de l'agriculture et des rejets domestiques, les activités industrielles peuvent ainsi être considérées comme responsables d'une partie importante des polluants organiques et métalliques présents dans l'eau (Boeglin, 2001 ; Moura, 2001). La nécessité de réduire cette pollution n'est plus discutée. Pour être dangereux les polluants requièrent trois caractéristiques indispensables : toxicité, bioaccumulation et rémanence. Avant de nous intéresser à ces caractéristiques nous allons dans ce que suit rappeler quelques notions générales de toxicologie.

### **VI. 2 – Notions 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,...). L'évolution de la toxicité se fait par des études qualitatives et quantitatives adéquates. Les essais les plus fréquemment utilisés concernent les toxicités aiguës et chroniques. 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 connaissance. La deuxième résulte des effets néfastes qui apparaissent progressivement avec le temps (troubles de la reproduction du système nerveux et du métabolisme).





A partir des données de toxicité, il est généralement possible de constater les niveaux d'exposition et les effets de produits ainsi que les limites de concentration sans effet pour aboutir à une prévision de risques de nuisances (Keck, 2000).

### VI. 3 – Pollution métallique

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal doté d'un éclat particulier bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

L'expression courante « métaux lourds » recouvre une série d'éléments métalliques naturels : métaux ou dans certains cas métalloïdes qui sont non seulement toxiques pour l'homme mais aussi dangereuses pour l'environnement. Une définition exacte des métaux lourds nuisibles à la santé humaine, à la qualité de l'eau et de l'environnement est donc absolument nécessaire. Les métaux lourds sont des éléments ayant une masse volumique supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  ou qui sont néfastes à l'environnement. Cette définition recouvre ainsi plusieurs métaux, tels que : plomb, mercure, cadmium, chrome, nickel, cuivre, zinc, bismuth, zirconium. Ces éléments bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol ou minerais) proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses (traitement de surfaces, galvanoplastie, hydrométallurgie, industries minières, chimique, pétrochimique, pharmaceutique, etc). Cette pollution pose un problème particulier car les métaux et leurs sels ne sont pas biodégradables. En outre, certains se concentrent dans les tissus vivants et peuvent atteindre par le biais de la chaîne alimentaire des taux très élevés.

L'appellation courante « métaux lourds » n'a cependant ni fondement scientifique, ni application juridique (Miquel, 2001). Parmi l'ensemble des métaux présents dans les déchets ménagers et industriels et pouvant engendrer des effets toxiques sérieux tant pour l'homme que pour l'environnement une attention particulière doit être portée au mercure, au cadmium et au plomb. Cependant il ne faut surtout pas oublier que d'autres métaux (tels le zinc, le nickel, le cuivre et le chrome) présentent également un risque préoccupant pour l'environnement et par conséquent pour la population.

Les phénomènes de bioaccumulation et de biomagnification expliquent leur très forte toxicité (Keck, 2000). Compte tenu de l'importance des débits d'eau, même de petites quantités en proportion (mesurées en  $\mu\text{g/l}$ ) sont souvent compensées par un effet de volume (Jimenez, 2004). Il est donc fondamental de s'efforcer de réduire la concentration des



polluants métalliques. L'accident de Minamata (Japon) constitue un cas tristement célèbre d'intoxication au diméthylmercure : il a en effet entraîné la mort de plusieurs dizaines de personnes et de graves séquelles pour de nombreux enfants ayant consommé des poissons contaminés.

A présent nous allons brièvement évoquer l'évaluation qualitative de la pollution des rejets industriels car la lutte contre la pollution industrielle passe obligatoirement dans un premier stade par une meilleure connaissance de la production polluante.

D'une manière générale l'utilisation de l'eau dans les activités industrielles engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous produits et les matières premières résiduelles qui n'ont pu être récupérées ou recyclées. Un très grand nombre de substances chimiques sont utilisées dans les procédés industriels et entrent dans la composition de multiples produits de consommation courante (essence, piles, peintures, textiles,...). On peut ainsi prétendre que l'utilisation des métaux lourds est indispensable dans de nombreuses branches et applications de l'industrie, notamment dans les industries de traitement de surfaces, de raffinage des métaux, de la chimie, des textiles, des peintures, etc. (voir tableau 2)

Tableau-2- Exemple de métaux lourds employés dans certaines industries

Industries	Cr	Bi	Zr
Cellulose et papier	X	X	
Pétrochimie et produits organiques	X	X	X
Alcalins, chlore et inorganique	X	X	
Engrais	X		
Raffinerie de pétrole	X		X
Acier	X	X	
Métaux non ferreux	X	X	X
Moteurs	X		
Verre, ciment et amiante	X	X	
Produits textiles	X		
Tannage de cuivre	X		
Pharmacie		X	

C'est pourquoi la composition chimique des effluents industriels varie de manière considérable suivant la nature de l'industrie et l'utilisation des eaux. La présence des métaux



lourds dans l'eau est certainement le cas le plus intéressant parmi les problèmes posés par la pollution de l'environnement (Moura, 2001 ; Bliefert, 2003).

En réalité la pollution pose de grave problèmes en raison d'une toxicité parfois élevée pour l'être humain et les animaux : ainsi des limites extrêmement strictes doivent être observées pour la concentration en métaux lourds dans les eaux industrielles. Il faut rappeler que la toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes mettant en jeu des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants. La toxicité peut être générée par de nombreux métaux présents dans l'eau à très faibles concentrations (inférieure au mg/l). En effet même à dose très faible ils sont dangereux en raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur bioaccumulation (Miquel, 2001).

En effet tous ses polluants sont dangereux pour l'environnement car non seulement ils ne sont pas dégradables mais en plus par enrichissement au cours de processus minéraux et biologiques ils finissent par s'accumuler dans la nature. Les métaux lourds peuvent être également absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus. C'est tout au long du cycle de vie des produits (de leur fabrication à leur élimination) qu'il faut s'intéresser à leur impact sur l'homme et l'environnement (keck, 2000 ; Moura, 2001).

La législation qui régleme l'utilisation des métaux dans l'industrie est de plus en plus rigoureuse, elle vise la réduction des émissions de cadmium, de plomb, de mercure, de nickel, de chrome, de bismuth, et de zirconium ; provenant des sources industrielles, des processus de combustion et de l'incinération des déchets. Elle fixe également des valeurs limites d'émission pour les sources dans l'industrie et limite la teneur en métaux dans les produits de consommation courante. Pour respecter l'ensemble des directives existantes, de très nombreuses industries sont en train de chercher de nouvelles solutions pour dépolluer les effluents chargés en polluants métalliques et organiques ; en effet la loi impose désormais des normes de rétention et la séparation des polluants ainsi que le flux maximal des rejets qui vont toujours vers la baisse. En définitive on peut affirmer que l'importance de la dépollution des polluants toxiques des rejets industriels n'est plus discutée.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. L'arrêté du 2 Février 1998 relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement fixe notamment les émissions de toute nature que doivent respecter ces installations. L'arrêté ne définit pas les métaux lourds mais sélectionne un certain nombre de métaux sujets à des contraintes environnementales. Citons par exemple le respect de limites d'émission dans l'eau, douze métaux sont concernés

(Miquel, 2001) : Aluminium, Arsenic, Cadmium, Chrome, Nickel, Cuivre, Etain, Fer, Manganèse, Mercure, Plomb et Zinc. Même à l'état de traces ils ont des effets toxiques sur l'homme qui sont à l'origine de troubles divers : neurologiques, rénaux, cardiovasculaires, gastro-intestinaux, circulatoires, altérations osseuses, anémies, cancers, etc, mais aussi des effets écologiques plus au moins marqués sur les organismes aquatiques supérieures (poissons) ; sur les micro-organismes (protozoaires, bactéries) et sur le phytoplancton (algues microscopiques).

### VI. 3. 1 – Les rejets industriels

Alors que les rejets domestiques présentent des caractéristiques peu variables, l'extrême diversité des activités industrielles engendre des rejets spécifiques de composition hétérogène souvent fluctuante ce qui implique une investigation propre à chaque type d'industrie. Il est donc fondamental d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et l'organisation des circuits d'alimentation en eau de l'usine ainsi que des réseaux qui assurent l'évacuation de la production polluante. Même si un grand nombre d'industries se sont dotées de stations de traitements d'effluents spécifiques, l'essentiel des rejets consiste en des rejets directs souvent appelés « rejets naturels ».

Selon le ou les types de fabrication, les activités industrielles génèrent des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême variété. Les eaux industrielles se différencient en fonction de leur utilisation en différentes catégories : eaux des circuits de refroidissement, eaux de lavage des sols et machines, effluents des services généraux et effluents de fabrication ou de procédé. Ces derniers sont souvent des liquides de compositions très variées, chargées de matières minérales ou organiques en solution ou en suspension et dont certaines peuvent être toxiques. C'est pourquoi il faut leur porter une attention particulière.

Les effluents industriels peuvent être assez chargés en polluants et dépasser les normes imposées par la législation en vigueur. Les normes de rejets sont spécifiques de l'industrie concernée et donc très variable en fonction de l'activité industrielle. Il n'est pas possible de citer ici tous les textes réglementaires. Ceux-ci traduisent généralement un compromis entre une normalisation des rejets des industries et ce qu'il est possible d'obtenir au niveau de chaque procédé. Le tableau suivant rassemble les principaux paramètres.



Tableau-1- Valeurs limites en concentration de rejets aqueux industriel,  
définie par le décret du 8 Novembre 1985

Paramètres	Valeurs limites de rejets en réseau
Température	30°C
pH	$5,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$
Chrome (VI)	0,1 mg/L
Chrome (III)	3,0 mg/L
Cadmium	0,2 mg/L
Nickel	5,0 mg/L
Cuivre	2,0 mg/L
Zinc	5,0 mg/L
Fer	5,0 mg/L
Plomb	1,0 mg/L
Mercurure	0,05 mg/L
Etain	2,0 mg/L
Cyanures	0,1 mg/L
Bismuth	1,0 mg/L
Zirconium	mg/L
Phénols	3,0 mg/L
Hydrocarbures totaux	5,0 mg/L

## VI. 4 – Types de traitement

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 les normes de rejets édictées par la législation. Face à ce problème les industries sont obligées de dépolluer leurs effluents en utilisant des techniques efficaces mais avant tout économiquement avantageuses, néanmoins la pleine compétition internationale entre les industries a entraîné une rationalisation des investissements afin de limiter les coûts de construction et surtout l'entretien et l'exploitation des installations de traitement.

On peut schématiser les différents procédés de traitements selon l'origine (type d'industrie), la nature (organique ou minérale) et la forme de la pollution (soluble, colloïdale et en suspension). Ces procédés peuvent être mis en œuvre pour le traitement des rejets industriels en fonction des caractéristiques des effluents et du degré d'épuration souhaité. Le choix du procédé à retenir doit faire intervenir des considérations d'ordre technique et économique. 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 constituant à insuffler de l'air sous pression qui fait remonter à la surface les espèces présentes sous forme colloïdale ou en suspension. Cette séparation est souvent facilitée par l'addition d'agents tensioactifs (collecteur, agent moussant).
- **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 ce qui permet alors leur séparation ultérieure après décantation et filtration.
- **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 rajout d'une précipitation en veillant à satisfaire les conditions physico-chimiques conduisant à une précipitation optimale.
- **L'électrodialyse** : est un procédé électrochimique qui permet sous 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 (membranes échangeuses d'ions ne laissant passer que les cations ou les anions).
- **L'échange d'ion** : 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. Lorsque les ions échangés sont de charge positive la résine est dite « cationique » dans le cas contraire elle est dite « anionique ».
- **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.
- **L'extraction liquide-liquide** : concerne essentiellement des contaminants minéraux (métaux notamment) en solution aqueuse qui sont extraits par un solvant non miscible à l'eau. Il existe cependant certaines applications visant des contaminants organiques (phénol, éthanol ou acétone). Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer en milieu chlorhydrique par la triisocétylamine ou le tributylphosphate, l'extraction du chrome par le triéthylphosphine ou celle du phénol des raffineries de pétrole par le diisopropyléther ou le benzène.

## VII. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude théorique sur les tensioactifs, nous sommes intéressés à la solubilisation micellaire qui est exploitée en extraction par point de trouble. Nous avons détaillé ce phénomène pour les tensioactifs non ioniques : ce phénomène complexe qui fait appel à plusieurs explications physico-chimiques et thermodynamiques n'est pas encore parfaitement compris et continue d'être étudié actuellement. Nous avons aussi détaillé l'extraction par point de trouble, un procédé nouveau et qui est toujours le centre d'intérêt de plusieurs équipes de recherche dans le monde.

Nous allons présenter par la suite une étude des paramètres expérimentaux qui influencent le pouvoir d'extraction par point de trouble d'une pollution soluble métallique (chrome, zirconium et bismuth). Nous allons définir des critères de choix des tensioactifs non ioniques (alcools polyéthoxylés) dans un procédé d'extraction par point de trouble ; ces critères sont la température de trouble du tensioactif, le pouvoir d'extraction du tensioactif, la solubilité du tensioactif dans l'eau et le volume de coacervat généré après extraction.

*Chapitre II :*

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET  
PHYSICO CHIMIQUE DES A.E.





## Chapitre II : *ETUDE THERMODYNAMIQUE ET PHISICO-CHIMIQUE*

I. Introduction .....	68
II. Etablissement de corrélation à partir de données bibliographiques .....	68
II.1 HLB .....	71
II.2 Concentration micellaire critique .....	74
II.3 Point de trouble .....	76
III. Choix des alcools polyéthoxylés .....	79
IV. Solutés utilisés .....	82
V. Réactifs et solvants .....	82
VI. Appareillage .....	82
VII. Propriétés de surface .....	84
VII.1 Tension superficielle .....	84
VII.1.1 Description du phénomène .....	84
VII.1.2 Tensiométrie .....	84
VII.1.3 Effet de la température sur la tension superficielle .....	86
VII.2 Excès superficiel .....	87
VII.3 Concentration micellaire critique .....	89
VIII. Paramètres thermodynamique.....	90
VIII.1 Micellisation .....	90
VIII.2 Adsorption .....	92
IX. Diagrammes de phases binaires eau/tensioactif .....	93
IX.1 Courbes de point de trouble .....	93
IX.2 Effet d'additifs sur le point de trouble .....	95
IX.2.1 Effet des électrolytes sur le point de trouble.....	95
IX.2.1.1 Effet de NaCl sur le point de trouble .....	95
IX.2.1.2 Effet de l'anion et du cation de l'électrolyte sur le point de trouble .....	98
IX.2.2 Effet du chrome (III) sur le point de trouble .....	99
IX.2.3 Effet du tensioactif sur le point de trouble .....	100
IX.3 Effet du pH sur le point de trouble .....	102
X. Diagrammes ternaires eau/tensioactif/additifs .....	104
X.1 Méthode de construction .....	104
X.2 Système eau/tensioactif/métal .....	106
X.2.1 Effet de la température .....	109
X.2.2 Effet du tensioactif .....	111
X.2.3 Effet de la longueur de la chaîne hydrophobe .....	112
XI. Conclusion .....	112

Le point de trouble a été mesuré par échauffement à raison de 1°C/min des solutions de tensioactifs. 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.

## **VII- Propriétés de surface**

### **VII. 1- Tension superficielle**

#### **VII. 1. 1- Description du phénomène**

Les surfaces ou d'une façon plus générale les interfaces possèdent des propriétés physiques différentes de celles de la phase massique. La manifestation la plus importante de ces différences de propriétés est la tension superficielle. Des effets énergétiques et entropiques particuliers ont lieu à la surface et donnent naissance à des forces de solvation et à des interactions hydrophobes (Evans, 1999) plus intenses qu'au sein d'un liquide. Bien sûr il existe aussi les forces « classiques » entre surfaces qui ont pour origine les interactions entre molécules (forces de Van Der Waals et forces Coulombienne). Toutes ces forces sont d'importances majeure dans le phénomène de complexation comme l'adsorption à partir de solution et contrôlent le comportement de petites particules ou colloïdes pour lesquels la surface est extrêmement importante.

#### **VII. 1. 2- Tensiométrie**

Lors d'une expérience de Wilhelmy on utilise une petite lame de platine qui est attachée à un système de mesure de force. Le bord inférieur de la lame doit être droit et parallèle à la surface de la solution. Au cours d'une mesure la solution est élevée jusqu'à ce qu'elle entre en contact avec la lame maintenue verticale. Si l'angle de contact entre la solution et la lame est égale à zéro (mouillage parfait) la tension superficielle est facilement déterminée. Contrairement à d'autres techniques comme celle de l'anneau cette méthode attribuée à Wilhelmy en 1863 ne nécessite aucune correction et son utilisation est simple en particulier dans le cas où l'angle de contact est nul.

Les résultats des mesures de tension superficielle à trois températures sont présentés en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif comme le montre la figure (8).



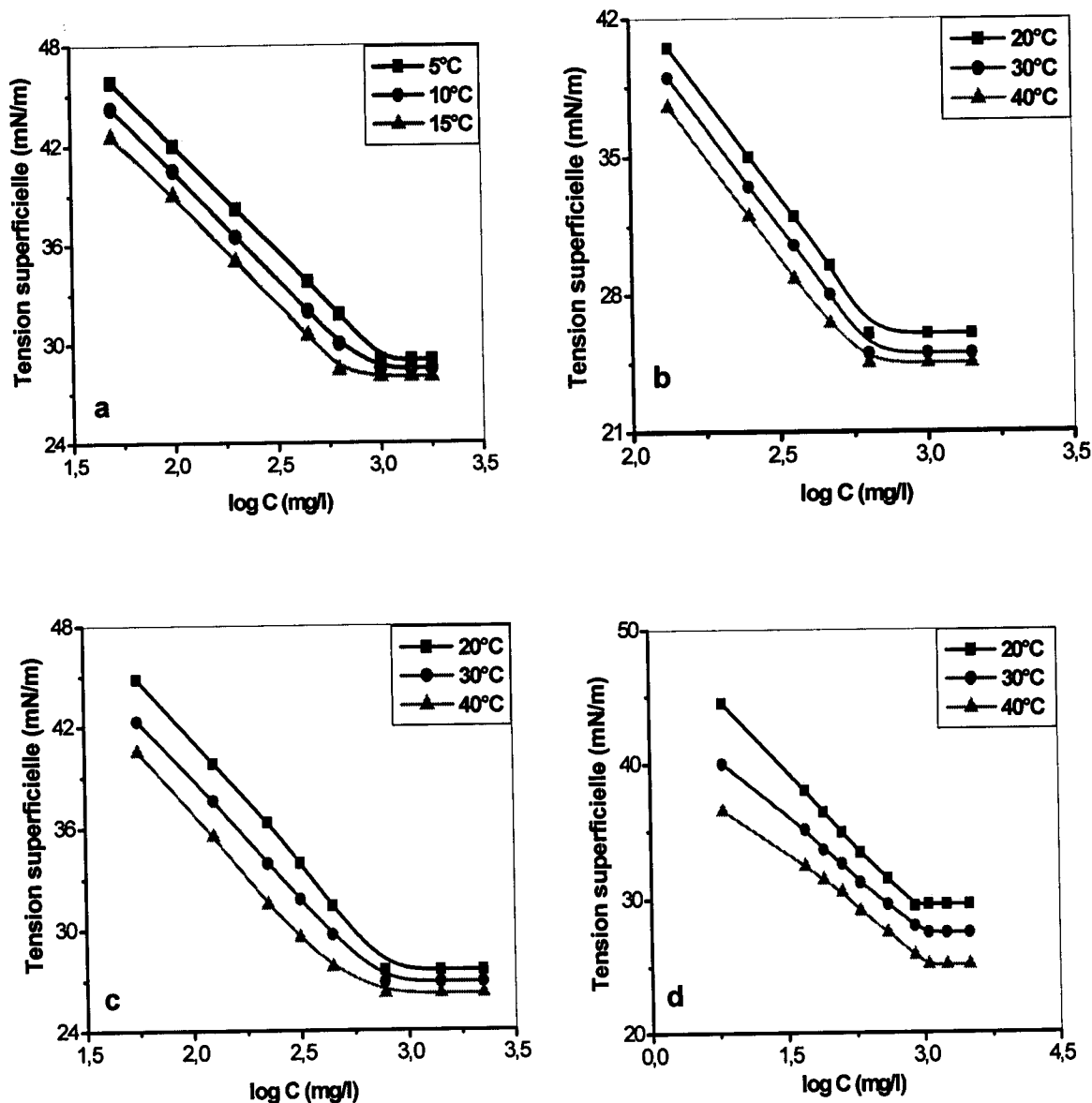


Figure-8- Tension superficielle en fonction de log C :

(a) NW342, (b) C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>, (c) C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>, (d) C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>.

Comme attendu sur la figure (8) on observe que la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température. Ce phénomène probablement dû à l'agitation thermique favorise le déplacement des monomères d'alcools polyéthoxylés de la surface vers l'environnement aqueux (Crook, 1964 ; Rosen, 1989).

De l'étude de l'adsorption gaz-liquide des alcools polyéthoxylés il ressort aussi que la tension superficielle décroît en fonction de la concentration du tensioactif à la surface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à la même surface. En fait certaines

d'oxydes et sur leur répartition d'optimiser telle ou telle propriété pour une application bien spécifique en particulier le point de trouble ainsi que la solubilité.

## IV- Solutés utilisés

Nous avons choisi trois polluants métalliques, le chrome (III) ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ;  $M = 400,14 \text{ g/mol}$  ; Fluka) , le zirconium ( $\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ;  $M = 322,25 \text{ g/mol}$  ; Merck) et le bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ;  $M = 394,99 \text{ g/mol}$ ; Biochem).

## V- Réactifs et solvants

Les réactifs et les solvants employés dans ce chapitre sont les suivants :

- Chlorure de sodium (NaCl), Merck
- Chlorure de potassium (KCl), Fluka
- Thiocyanate de sodium (NaSCN), Merck
- Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Merck
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), Fluka

L'eau déminéralisée a été utilisée dans tout ce qui suit.

## VI- Appareillage

Pour mesurer la tension superficielle des alcools polyéthoxylés par la méthode Wilhelmy nous avons utilisé un tensiomètre LAUDA TD1 à température contrôlée, muni d'une lame en platine « plaque de Wilhelmy », matériau permettant un mouillage totale ( $\theta = 0$ ). Celle-ci est nettoyée à l'acétone puis chauffée au rouge avant chaque mesure tandis que la solution à mesurer est contenue dans un cristallisateur en verre préalablement nettoyé à l'acétone et séché. La régularisation de la température a été effectuée par un cryostat (Julabo VC F30).

La détermination du point de trouble a été effectuée avec un appareil à point de fusion et d'ébullition (METTLER FP 900) qui se compose d'une unité de commande et d'exploitation FP90 et de plusieurs cellules de mesure parmi lesquelles celle permettant la détermination du point de trouble FP81C (figure 7). La température des cellules est mesurée à l'aide d'un capteur de précision (sonde Pt100) intégré au corps du four. Dans la partie inférieure de la cellule de mesure de point de trouble se trouvent une source lumineuse et un conducteur optique qui éclairent les trois échantillons. La lumière ayant traversé les

échantillons est convertie par trois cellules photoélectriques en signaux électriques proportionnels à l'intensité transmise. La transmission de la lumière est mesurée en continu pendant que la température de la cellule augmente linéairement selon la vitesse de chauffage choisie. L'apparition du trouble provoque la réflexion du rayon de la lumière qui au lieu de traverser la solution est déviée vers le capteur.

La transmission est le rapport du flux lumineux tombant sur la cellule photoélectrique au flux lumineux incident.

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.

Dans la pratique le point de trouble de solutions aqueuses n'est mesurable qu'entre la température ambiante et la température d'ébullition. Par conséquent il ne peut être mesuré sur des produits à faible nombre d'oxyde d'éthylène toujours trouble en solution ni sur les tensioactifs à nombre élevé d'oxydes d'éthylène qui ne présentent pas de trouble jusqu'au point d'ébullition. Par contre le point de trouble peut exister pour certaines substances pures (cristaux liquides thermotropes). La figure (7) montre le schéma de cet appareil.

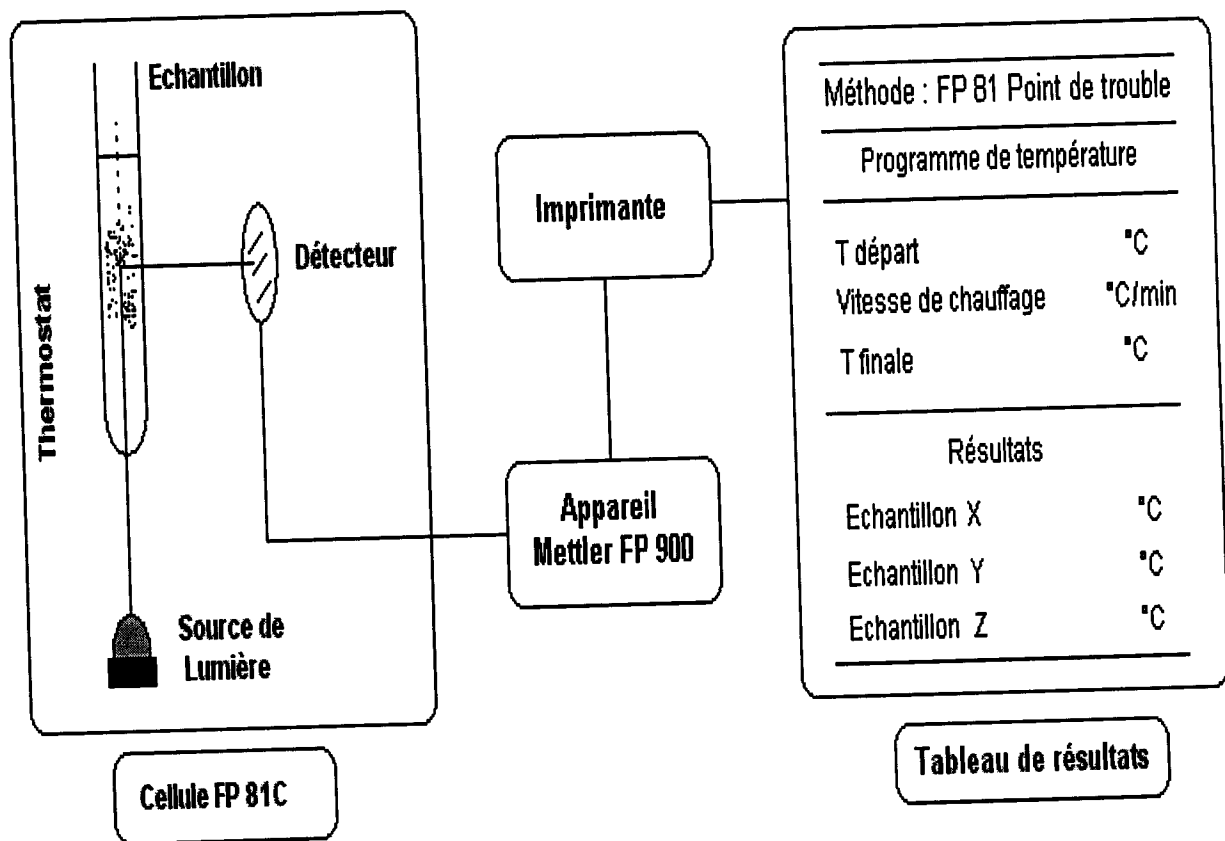


Figure-7- Schéma de l'appareil à point de trouble

Pendant ces années, quelques produits de dégradation des nonyphénols éthoxylés notamment les nonyphénols ont été trouvés en quantité minime (quelques ppm) dans des produits de rejets industriels et dans les eaux usées des villes. Il a alors été postulé que ces produits de dégradation étaient résistants et pouvaient s'accumuler dans les milieux aquatiques. Cela a mené à l'élimination volontaire des nonyphénols éthoxylés dans de nombreux domaines en Europe. Les accords des commissions d'Oslo et de Paris ont préconisé l'élimination des nonyphénols éthoxylés des produits de nettoyage domestique pour l'Europe à partir de 1995 et des applications industrielles vers l'an 2000.

La substitution de ces produits (nonyphénols éthoxylés et alkylphénols polyéthoxylés) doit donc se faire surtout pour leurs effets toxicologiques, écotoxicologiques et biologiques. Du point de vue environnementale on est donc amené à choisir des tensioactifs appartenant au groupe des alcools polyéthoxylés. Ces produits sont de plus en plus utilisés depuis que l'industrie essaie d'éliminer le groupement aromatique.

Le procédé pétrochimique le plus employé pour fabriquer les alcools polyéthoxylés à l'échelle industrielle passe par le procédé OXO (hydroformylation d'une oléfine) fournissant un mélange d'alcools linéaires et ramifiés. L'alkoxylation consiste ensuite en une réaction de substitution d'une ou plusieurs molécules d'oxyde d'alkylène principalement l'oxyde d'éthylène (OE) sur un réactif ayant un hydrogène labile. Les oxydes d'éthylènes peuvent réagir avec les multiples composés chimiques dont la formule générale est  $RX-H$  et dont l'hydrogène est suffisamment mobile. Il se produit des réactions consécutives et il est donc impossible d'obtenir directement une seule molécule pure. En ce qui concerne la réaction de polycondensation, chaque molécule d'oxyde d'éthylène a la même probabilité de se fixer sur n'importe quelle molécule déjà éthoxylée quel que soit le nombre de groupes d'oxydes d'éthylènes présents. En d'autres termes toutes les réactions ultérieures ont la même probabilité d'avoir lieu. On obtient dans ce cas des parties hydrophiles constituées de mélanges avec une distribution de Poisson de nombre de motifs éthoxy.

En plus de leurs propriétés d'absorption, de micellisation et de solubilisation les alcools polyéthoxylés (AE formule abrégée  $C_iE_j$ ) éventuellement propoxylés avec moins de quatre unités oxydes de propylènes et même dérivés de la synthèse OXO sont aisément biodégradables et peu coûteux. En outre les variations progressives de leur structure par insertion de groupes méthylènes ou de chaînons oxyde d'éthylène en font une famille modèle dans laquelle il est facile d'envisager des applications à des usages très spécifiques (détergents, dispersants, émulsifiants, solubilisants). C'est pourquoi leurs applications sont de plus en plus nombreuses pour des usages domestiques, collectifs et industriels variés (cela va

de la détergence aux opérations de Génie des Procédés) (Falbe, 1986 ; Bognolo, 1997 ; Ho Tan Tai, 1999 ; Bognolo, 2004 ; Nardello-Rataj, 2003).

Les alcools polyéthoxylés choisis en fonction de leur point de trouble et du temps de décantation des phases (coacervat et phases diluée), et retenus au cours de ce travail sont répertoriés dans le tableau (4) avec quelques une de leurs propriétés. Il s'agit de mélanges obtenus par éthoxylation d'alcools gras (chaînes linéaires) ou OXO (comprenant aussi des chaînes ramifiées) et renfermant une distribution d'espèces polyéthoxylés.

Tableau -4- Propriétés typiques des alcools polyéthoxylés utilisés

Tensioactifs	Alcool de départ	Point de trouble (°C, à 1% massique dans l'eau)	Masse molaire (g/mol)	HLB
NW342 (C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> P <sub>4</sub> E <sub>2</sub> )	Oxo	22°C	560	11,0
T150CT (C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> )	Oxo	5°C	290	9,0
C <sub>13</sub> E <sub>10</sub>	Oxo	67°C	266,43	14,1
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	Gras	97°C	626,9	12,0

Tous ces produits peuvent être considérés comme étant à 100% en matière active car leur teneur en eau est inférieure à 1%. Cependant le grand inconvénient de ces tensioactifs est que le produit de chaque fabricant est différent de celui de ses confrères même si la famille chimique et le taux d'éthoxylation sont les mêmes. En effet, l'éthoxylation étant une réaction statistique, chaque alcool polyéthoxylé est un mélange de produits présentant différents taux d'éthoxylation autour d'une valeur moyenne (distribution de Poisson) et cette répartition peut varier en fonction des systèmes catalytiques et des méthodes de purification utilisées par les fabricants. Ainsi des différences significatives de propriétés peuvent être observées pour un même type de tensioactif en fonction du fournisseur. Par conséquent avant tout remplacement d'un produit par un autre l'utilisateur doit donc réaliser des essais préalables.

Il est important de préciser que les alcools éthoxylés et propoxylés (Simulsol NW342) sont issus de la condensation de l'oxyde de propylène sur un alcool déjà éthoxylé. L'introduction de groupes propoxylés offre une très grande flexibilité dans les propriétés tensioactives, ceci permet d'envisager des applications à des usages très spécifiques. En d'autres termes on sait que l'oxyde de propylène conduit à des produits hydrophiles (soluble dans l'eau) alors que l'oxyde d'éthylène conduit à des produits hydrophobes (insoluble dans l'eau). Cette chimie est donc extrêmement souple et permet en jouant sur les quantités

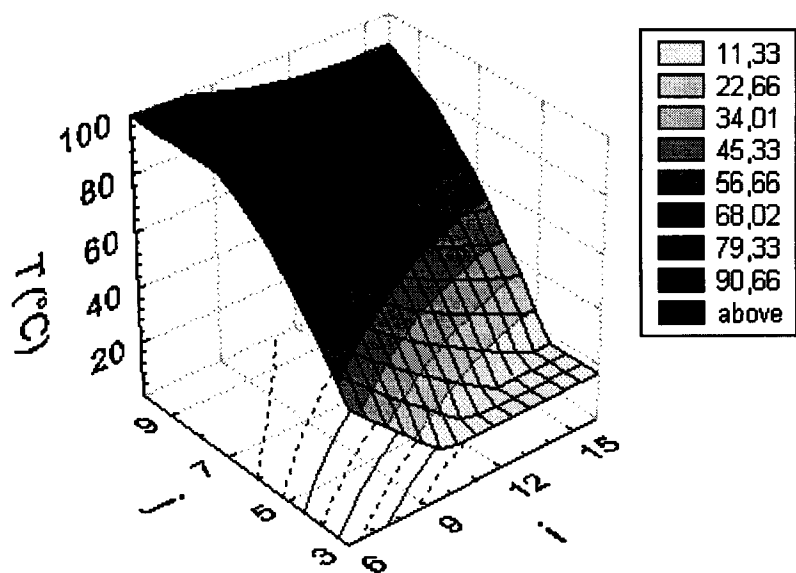


Figure-5- Surface de réponse en 3D pour le point de trouble en fonction de la formule chimique des alcools polyéthoxylés calculée par l'équation 5

Enfin nous allons essayer d'obtenir une corrélation fournissant la qualité du lissage. Pour cela nous avons tracé les valeurs déterminées par le modèle mathématique en fonction des valeurs expérimentales (figure 6).

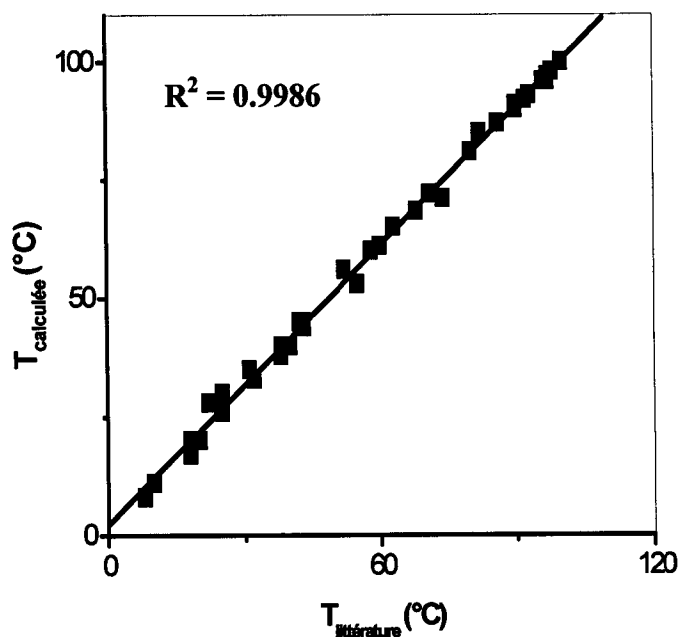


Figure-6- Comparaison entre les valeurs de point de trouble de la littérature et celles calculées à partir de l'équation 5.



Une analyse de cette figure nous conduit à conclure que la corrélation empirique quadratique représente bien la température de trouble pour les alcools polyéthoxylés ( $C_{6-16}E_{3-10}$ ). La pente de la droite des moindres carrés calculée est de 0,9986 tandis que le coefficient de corrélation est de 0,9985. Lorsqu'on compare la régression empirique obtenue dans cette étude à celles déterminées par Gu (1992), Huibers (1997) et Berthod (2001) on peut conclure que l'équation (3) est plus simple et plus précise pour prédire et évaluer la température de trouble des alcools polyéthoxylés.

Enfin nous pouvons conclure que les régressions quadratiques obtenues à partir de données de la littérature fournissent des équations à variables multiples présentant des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,998 qui permettent ainsi des interprétations sûres. C'est pourquoi cette étude apporte un gain de temps appréciable si on souhaite définir et mieux comprendre l'évolution de quelques-unes des propriétés (HLB, CMC, PT) des alcools polyéthoxylés en fonction de leur formule chimique. Cependant il faut garder à l'esprit que l'établissement de ces corrélations reste quand même un guide plutôt quantitatif.

### **III- Choix des alcools polyéthoxylés**

La plupart des recherches sur l'extraction par coacervat repose sur l'utilisation des tensioactifs non ioniques appartenant au groupe des alkylphénols polyéthoxylés (APE). Leurs propriétés physico-chimiques et leur utilisation pratique justifient les nombreux travaux jusqu'à présent effectués tant sur le plan théorique que sur le plan expérimentale. Ces tensioactifs ont également un coût modéré et d'excellentes performances en extraction.

Cependant les alkylphénols polyéthoxylés interdits dans de nombreux pays depuis plus de quinze ans, sont appelés à disparaître progressivement à cause des produits intermédiaires toxiques générés lors de leur biodégradation. En effet la biodégradabilité des alkylphénols polyéthoxylés n'est pas satisfaisante et de plus certains de leurs métabolites sont cancérogènes, mutagènes ou tétratogènes (Thiele, 1997 ; Naylor, 2000 ; Di Modugno, 2005).

Une étude a été menée par Weers (1996) sur les nonyphénols éthoxylés (NPE) dans des eaux et des sédiments de rivières des Etats-Unis, le travail était centré sur l'évaluation des risques environnementaux liés à l'usage de ces tensioactifs et il s'est révélé que la toxicité des nonyphénols éthoxylés pour la vie aquatique était similaire à celle des autres tensioactifs. En revanche, les effets adverses possibles de leurs produits intermédiaires de biodégradation, spécialement le nonyphénol (NP) ont suscité un débat sur leur utilisation. Dans les années 80, alors qu'aux Etats-Unis les nonyphénols éthoxylés n'étaient plus utilisés dans les détergents domestiques, on les trouvait encore en Europe dans la formulation de quelques lessives.



La corrélation empirique quadratique représente donc très bien les valeurs de la concentration micellaire critique des alcools polyéthoxylés (C<sub>8-16</sub> E<sub>1-21</sub>). Nous pouvons ainsi observer que la pente de la droite des moindres carrée calculée est de 0,9902 tandis que le coefficient de corrélation correspond à une valeur de 0,9998 ce qui confirme l'obtention d'une bonne corrélation.

L'équation la plus classique qui relie les valeurs de la concentration micellaire critique à la formule moléculaire des alcools polyéthoxylés a été développée par Stauff-Klevens :

$$\text{LogCMC} = A + B \cdot i \quad (4)$$

Cette équation à première vue purement empirique a été justifiée sur une base thermodynamique classique. Il s'avère utile de préciser qu'elle n'est applicable qu'à une série homologue d'alcools polyéthoxylés. Malgré cela cette régression a été largement utilisée.

Par ailleurs à partir des équations empiriques développées par Ravey (1988), Gu (1992) et Berthod (2001) il est possible aussi de prédire les valeurs de la concentration micellaire critique en fonction de la formule chimique des alcools polyéthoxylés. Bien qu'ils aient établi des régressions logarithmiques ne permettant pas des interpolations sûres.

Les équations déterminées par Puvada (1990) et Zoeller (1995) sont plus fondamentales, elles utilisent comme données la structure des tensioactifs et des principes thermodynamiques explicites, c'est presque une méthode abinitio. Yuan (2002) a établi une équation capable de prédire la concentration micellaire critique de tensioactifs non ioniques en fonction :

- ❖ du coefficient de partage octanol/eau ;
- ❖ de la chaleur de formation ;
- ❖ du volume moléculaire ;
- ❖ de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante.

Bien que ces équations soient plus satisfaisantes d'un point de vue scientifique elles ne sont pas toujours précises.

### II. 3- Point de trouble

Le point de trouble est défini comme la température au-dessus de laquelle les solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques deviennent hétérogènes par formation de deux phases

liquides. La connaissance du point de trouble est très importante car les propriétés tensioactives varient très rapidement au voisinage de cette température en particulier avec la diminution du pouvoir moussant et l'augmentation des pouvoirs détergents et solubilisant.

Comme avec la concentration micellaire critique il nous a été possible de déterminer une équation (5) puis de l'utiliser afin de tracer l'évolution de la température de trouble en fonction des caractères hydrophobe et hydrophile des alcools polyéthoxylés (figure 5). Il faut préciser que cette équation est valable que lorsque  $6 < i < 16$  et  $3 < j < 10$  et pour une température comprise entre 0 et 100°C. Les 46 valeurs du point de trouble présentées dans les tableaux (2) et (3) correspondent à une concentration de 1% massique en tensioactif.

$$PT = 47,074 - 17,163.i + 28,23.j + 0,267.i^2 + 0,922.i.j - 1,832.j^2 \quad (5)$$

La figure ci-dessous montre que la structure des alcools polyéthoxylés joue un rôle fondamental sur l'évolution du point de trouble. En particulier pour une série homologue d'alcools polyéthoxylés, le point de trouble augmente rapidement avec le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène car l'augmentation de caractère polaire accroît énormément l'hydrophilie (solubilité dans l'eau) de la molécule. En d'autres termes pour un tensioactif plus hydrophile l'apport thermique nécessaire pour rompre les liaisons hydrogène existantes entre les molécules d'eau d'hydratation autour des micelles et la partie polaire du tensioactif est plus significative. Par ailleurs la température de trouble diminue de façon moins prononcée avec le caractère hydrophobe.

en chromatographie inverse ce qui fait intervenir les caractères hydrophile et hydrophobe des tensioactifs.

On peut dire en définitive que le HLB reste utilisé pour comparer l'hydrophilie de tensioactifs non ioniques d'une même famille utilisés dans des conditions strictement identiques de formulation (température, nature et proportions des constituants). Dans les autres cas il est conseillé de l'utiliser plutôt comme guide qualitatif que comme grandeur quantitative précise (Salager, 2001 ; Holmberg, 2002). En effet le HLB ne considère ni la température, ni l'environnement et ne permet pas de concevoir un tensioactif capable de remplacer un autre pour une utilisation donnée.

## II. 2- Concentration micellaire critique

A partir des valeurs de la concentration micellaire critique mesurées à 25°C et répertoriées dans le tableau (1) nous avons construit un système d'équations quadratiques afin de déterminer une équation mathématique générale capable de prédire les valeurs de la concentration micellaire critique en fonction de la formule chimique des alcools polyéthoxylés. Ce système a été résolu à l'aide du logiciel STATISTICA. On obtient l'équation suivante :

$$\text{Log CMC} = 1,787 - 0,551.i + 0,139.j + 5.10^{-3}.i^2 - 1,1.10^{-2}.i.j + 4,44.10^{-5}.j^2 \quad (3)$$

D'après la figure (3) obtenue à partir de l'équation (3) on remarque une forte diminution de la concentration micellaire critique lorsque le caractère hydrophobe augmente. Ceci nous mène à conclure que pour les alcools polyéthoxylés la valeur de la concentration micellaire critique dépend principalement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Par ailleurs la partie polaire du tensioactif a une moindre influence sur la concentration micellaire critique, en effet l'élévation du caractère hydrophile ne permet qu'une faible augmentation de la concentration micellaire critique. Il est important de signaler que l'équation (3) est valable que lorsque  $8 < i < 16$  et  $1 < j < 21$ .

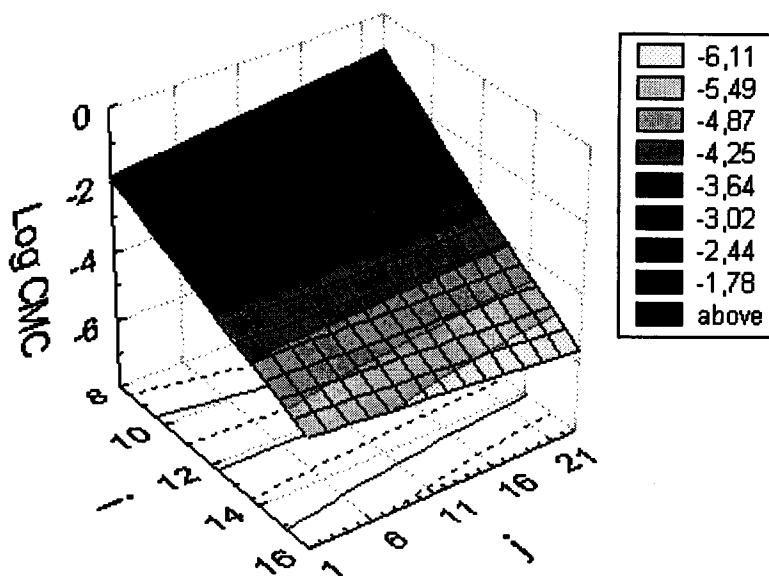


Figure-3- Surface de réponse en 3D pour la concentration micellaire critique en fonction de la formule chimique des alcools polyéthoxylés calculée par l'équation (3)

La fiabilité de l'équation (3) a été vérifiée avec les valeurs expérimentales et calculées comme la montre la figure (4).

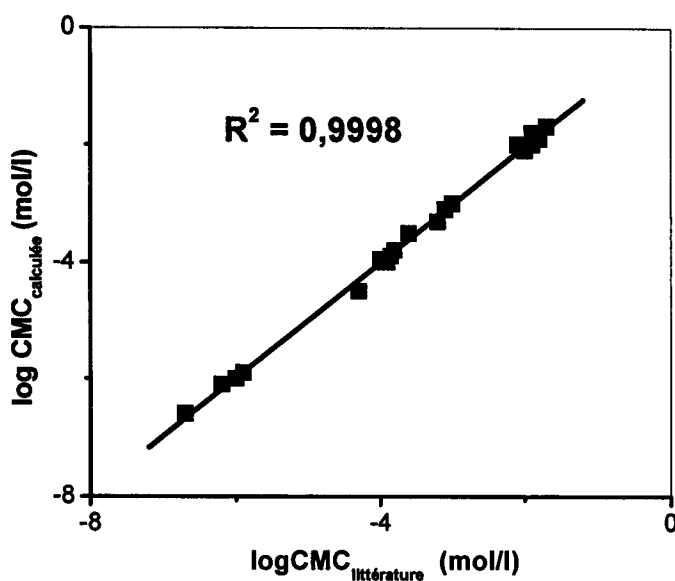


Figure-4- Comparaison entre les valeurs de concentration micellaire critique de la littérature et celles calculées à partir de l'équation (3)

A partir de l'équation (2) il nous a été possible de construire la surface tridimensionnelle qui montre l'évolution des valeurs de HLB en fonction de la formule chimique des alcools polyéthoxylés (figure 2).

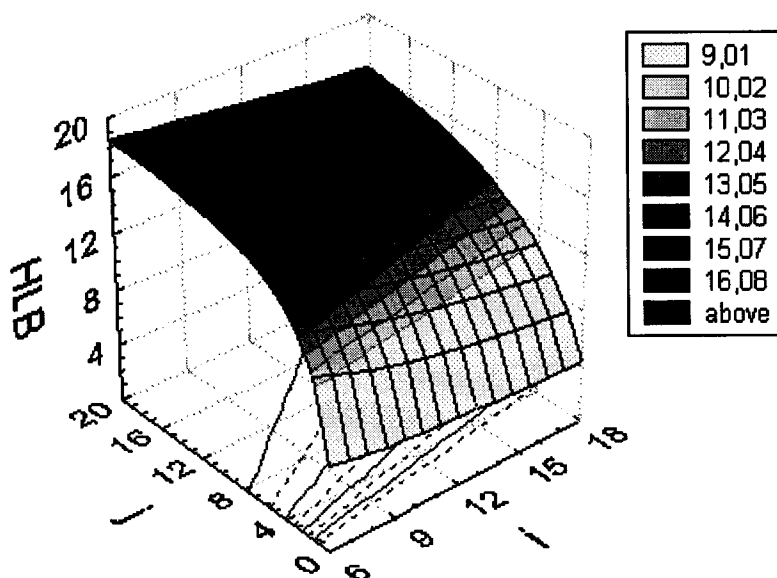


Figure-2- Surface de réponse en 3D pour le HLB en fonction de la formule chimique des alcools polyéthoxylés calculée par l'équation (2)

La figure (2) montre nettement que les valeurs de HLB augmentent avec le nombre de motifs éthoxy : ceci s'explique par le fait que l'accroissement du degré d'éthoxylation entraîne une augmentation du caractère hydrophile du tensioactif. Par ailleurs on observe que la valeur du HLB diminue régulièrement lorsque la longueur de chaîne hydrocarbonée (caractère hydrophobe) augmente.

L'échelle de Griffin est donc un moyen simple de sélectionner un tensioactif en fonction de ses propriétés macroscopiques pour un procédé industriel donné. Il s'agit d'une échelle arbitraire comprise entre 0 et 20 appliquée habituellement aux tensioactifs non ioniques. D'après cette échelle la valeur de HLB qui correspond à un tensioactif équilibré est de 10. Selon le tableau (3) on peut prévoir à la fois l'apparence et l'application d'une solution micellaire de tensioactifs en connaissant seulement son HLB.

Tableau-3- Applications des tensioactifs selon le HLB (Holmberg, 2003)

HLB	1-4	3-6	6-8	8-10	10-13	13-20
Apparence de la solution aqueuse	Non dispersable	Peu dispersable	Dispersion après agitation	Dispersion stable	De translucide à claire	Claire
HLB	3-6	7-9	8-14	9-13	10-13	13-17
Application	Emulsifiant (eau/huile)	Agent mouillage	Emulsifiant (huile/eau)	Détergent	Solubilisant	Dispersant

Selon le tableau ci-dessus les valeurs de HLB les plus favorables sont comprises entre 10 et 13.

Les caractéristiques des tensioactifs leur confèrent des propriétés particulières à l'échelle moléculaire définies selon leur principale activité, ils sont (ASPA ; 1990) :

➤ **Détergents** : lorsqu'ils facilitent l'élimination des souillures, salissures et leur dispersion dans l'eau, ils sont utilisés pour le lavage et le nettoyage ;

➤ **Dispersants** : lorsqu'ils augmentent la stabilité de la suspension de petites particules solides au sein d'un liquide ;

➤ **Emulsionnants ou émulsifiants** : lorsqu'ils facilitent la formation d'une émulsion ou d'une dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre (huile dans l'eau) et en augmente la stabilité ;

➤ **Mouillants** : lorsqu'ils favorisent l'étalement d'un liquide sur une surface solide où augmente la vitesse de pénétration dans les corps poreux ;

➤ **Moussants ou antimousses** : quand ils provoquent ou empêchent la formation de mousse ;

➤ **Solubilisants** : lorsqu'ils augmentent la solubilité dans l'eau de corps peu solubles.

Cette dernière propriété est la plus intéressante dans l'extraction par coacervat.

Plusieurs auteurs ont essayé de construire différentes échelles de HLB avec une méthode de contribution de groupe ; Davies (1957) a étendu la notion de HLB à des tensioactifs ioniques, mais son échelle ne convient pas pour la plupart des tensioactifs non ioniques ce qui a été démontré par Schott (1990). Une autre tentative intéressante a consisté en l'approche HLB<sub>PI</sub> établie par Balson (1999), celle-ci est basée sur l'indice de polarité (PI)

Tableau-2-Point de trouble d'alcools polyéthoxylés à chaîne linéaire (à 1% en masse)

i	j	T (°C)
6	3	45,0
6	4	63,8
6	5	75,0
6	6	83,0
7	3	27,6
8	3	11,0
8	4	39,5
8	5	59,6
8	6	74,4
8	8	96,0
8	89	100,0
9	4	32,0
10	4	20,4
10	5	43,6
10	6	60,0
10	8	85,3
10	10	95,0
11	4	10,5
11	5	37,0
11	6	57,5
11	8	82,0
12	4	6,6
12	5	31,5
12	6	52,5
12	7	63,4
12	8	78,0
12	9	80,0
12	10	90,0
13	5	25,0
13	6	44,0
13	8	72,5
14	5	20,0
14	7	58,8
14	8	71,0
14	6	42,0
15	6	37,5
15	8	66,0
16	6	32,0
16	7	53,0
16	8	65,5

L'application d'une corrélation empirique consiste à établir un système d'équations mathématiques afin de déterminer les constantes d'un polynôme linéaire quadratique ou cubique qui s'ajustent le mieux aux variations de la propriété étudiée. La représentation des



réponses calculées en fonction des réponses observées s'avère utile pour vérifier la fiabilité du modèle.

Avant d'appliquer cette corrélation aux propriétés telles que la concentration micellaire critique et la température de trouble, nous allons dans ce qui suit faire quelques remarques sur le HLB, paramètre qui rend compte de la résultante des tendances hydrophile et lipophile des tensioactifs.

## II. 1- HLB

Griffin (1979) a introduit une notion semi-empirique qui permet de préciser les propriétés macroscopiques de chaque tensioactif. Il s'agit du concept de HLB ; ce paramètre prévoit la nature plutôt hydrophile ou plutôt hydrophobe d'un tensioactif. Plusieurs équations empiriques permettent de calculer le HLB à partir de la formule chimique du tensioactif. Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés dont le groupe polaire est la seule partie hydrophile, le HLB est donné par l'équation :

$$HLB = \frac{m_{hydrophile}}{5} \quad (1)$$

Où

$$HLB = \frac{20 \cdot (44 \cdot j + 17)}{14 \cdot i + 44 \cdot j + 18} \quad (2)$$

Avec *i*: le nombre d'atome de carbone ;

*j* : le nombre d'oxyde d'éthylène.

Il est à noter que selon cette formule l'absence de chaînons d'oxyde d'éthylène (*j*=0) n'implique pas une valeur nulle de HLB ; en fait le composé de référence dans cette série n'est pas un hydrocarbure mais un alcool ( $C_iE_{2i+1}OH$ ).

## I- Introduction

Nous débuterons ce chapitre par une étude bibliographique permettant le classement de résultats expérimentaux réalisés par différents auteurs afin d'établir des corrélations empiriques entre les formules chimiques et les propriétés des alcools polyéthoxylés. Ensuite nous nous proposons d'étudier quelques-unes des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des solutions aqueuses de quelques alcools polyéthoxylés commerciaux choisis et qui seront exploitées lors de l'extraction par point de trouble. Puis nous analyserons les effets d'additifs variés (électrolytes, tensioactifs ioniques) ainsi que l'effet de pH sur le point de trouble. Enfin nous établirons les diagrammes de phases des binaires « eau/tensioactifs » ; ainsi que les diagrammes ternaires « eau/soluté/tensioactif » et nous étudierons l'effet de l'ajout de chlorure de sodium sur les diagrammes binaires. Ceci constitue une étape indispensable à la définition des conditions optimales de travail (température, concentration de tensioactif).

## II- Etablissement de corrélations à partir de données bibliographiques

L'établissement de corrélations empiriques visant à prédire les propriétés des tensioactifs à partir de leur formule chimique est extrêmement important tant pour les ingénieurs que pour les chimistes. Dans le domaine des tensioactifs on constate que la demande en alcools polyéthoxylés non ioniques (environ 40% mondialement) grandit plus rapidement que celle des tensioactifs anioniques. Lorsque la chaîne alkyle est linéaire (figure 1) les variations progressives de leur structure moléculaire par insertion de groupes méthylène (queue hydrophobe) ou de chaînons oxyde d'éthylène (partie hydrophile ou tête polaire) en font une famille modèle dans laquelle il est facile d'établir des corrélations empiriques concernant des propriétés telles que le HLB (l'équilibre entre partie hydrophobe et hydrophile), la concentration micellaire critique et le point de trouble.



Figure-1- Structure simplifiée d'une molécule d'alcool polyéthoxylé

Dans cette perspective une étude bibliographique approfondie a été réalisée afin d'obtenir les données expérimentales concernant les propriétés des alcools polyéthoxylés, telles que la concentration micellaire critique et le point de trouble. Pour ces données regroupées dans les tableaux (1) et (2) des corrélations empiriques permettant de prévoir les valeurs de la concentration micellaire critique et du point de trouble sont établies en fonction des formules chimiques des alcools polyéthoxylés (Schick, 1986 ; Rupert, 1992 ; Hinze, 1993 ; Quina, 1999 ; Berthod, 2001 ; Holmberg, 2002). Par la suite il sera possible de tracer les surfaces de réponse en trois dimensions montrant l'évolution de ces propriétés vis-à-vis des caractères hydrophobe et hydrophile des tensioactifs.

Tableau-1-Concentration micellaire critique d'alcools polyéthoxylés à chaîne linéaire, T=25°C

i	j	CMC (mM)
8	1	5,60
8	3	6,50
8	4	8,50
8	5	9,00
8	6	9,90
8	8	10,00
8	9	13,00
10	3	0,73
10	5	1,00
10	8	0,84
11	8	0,30
12	4	0,065
12	5	0,064
12	6	0,068
12	7	0,069
12	8	0,071
12	9	0,08
12	10	0,09
12	12	0,096
12	23	0,09
12	23	0,10
13	8	0,03
16	3	0,0012
16	6	0,001
16	10	0,0006
16	18	0,00027

molécules d'eau à l'interface sont remplacées par des monomères ce qui conduit à une diminution de la tension superficielle.

Il convient de préciser que bien que les formules chimiques des alcools polyéthoxylés soient des formules moyennes tenant compte de la composition du mélange (chaîne hydrocarbonée et/ou tête hydrophile) ces graphiques ne montrent aucun minimum de tension superficielle.

### VII. 1. 3- Effet de la température sur la tension superficielle

La tension superficielle est une fonction de la température. Lorsque la température s'élève, le corps se dilate et les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes superficielles diminuent aussi la tension superficielle décroît avec l'élévation de la température.

Si on représente graphiquement la variation de la tension superficielle avec la température dans un intervalle assez limité (quelques dizaines de degrés) cette fonction est linéaire pour de nombreuses substances selon une relation de type :

$$\gamma = A \cdot T + B \quad \text{avec } A < 0 \quad (6)$$

Ramsay et Shields (1893) ont montré que le coefficient de température est le même pour tous les liquides (soit égale à 2,121), l'énergie superficielle étant exprimée en ergs/cm<sup>2</sup> :

$$2,121 = \frac{\gamma_1 (xMV_1)^{2/3} - \gamma_2 (xMV_2)^{2/3}}{T_2 - T_1} \quad (7)$$

Où  $\gamma_i$  : la tension superficielle ;

$V_i$  : le volume massique d'un liquide pur à la température  $T_i$  ;

$x$  : le degrés d'association (dans le cas où les molécules du liquide s'associent) ;

$M$  : la masse molaire du liquide.

Dans notre cas la figure (9) montre que la tension superficielle de la solution de C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> au-delà de la concentration micellaire critique diminue bien linéairement en fonction de la

température comme dans le cas d'un liquide pur. La relation (1) est très bien respectée avec un bon coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,9958$ ).

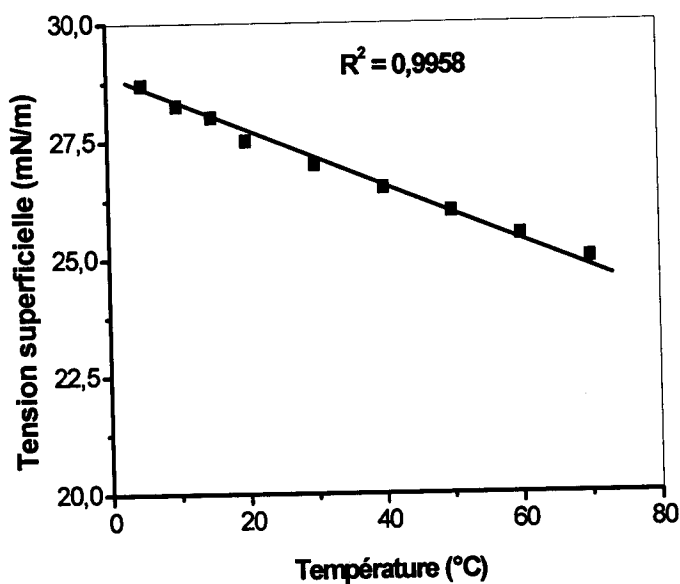


Figure-9- Tension superficielle d'une solution de C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> à 0,1% en fonction de la température

## VII. 2- Excès superficiel

Afin de mieux comprendre les phénomènes surfaciques des alcools polyéthoxylés retenus dans ce travail nous avons déterminé leurs propriétés superficielles à l'aide des équations (4, 5, 6 chapitre I). Le tableau (5) regroupe ainsi les résultats suivants : excès superficiel ( $\Gamma_{\max}$ ), aire minimale par molécule adsorbée ( $A_{\min}$ ), concentration micellaire critique (CMC), tension superficielle ( $\gamma_{\text{CMC}}$ ) et pression superficielle ( $\Pi_{\text{CMC}}$ ) à la concentration micellaire critique.

Tableau -5- Propriétés de surface pour les alcools polyéthoxylés à trois températures

Tensioactif	T (°C)	Propriétés de surface				
		$\Gamma_{\max} * 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> )	$A_{\min}$ (°A <sup>2</sup> )	CMC $\times 10^3$ (M)	$\gamma_{\text{CMC}}$ (mN/m)	$\Pi_{\text{CMC}}$ (mN/m)
Oxo-C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> P <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	5	2,37	70,1	1,63	29,1	45,8
	10	2,34	70,8	1,35	28,8	45,4
	15	2,27	73,1	1,11	28,5	45,0
Oxo-C <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	20	3,60	46,2	1,77	26,0	46,8
	30	3,52	47,2	1,66	25,3	45,9
	40	3,43	48,5	1,53	24,9	44,7
Oxo-C <sub>13</sub> E <sub>10</sub>	20	29,74	55,8	1,81	26,9	41,1
	30	29,48	56,3	1,70	25,5	41,5
	40	28,57	58,1	1,66	25,1	40,7
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	20	27,52	60,3	1,28	27,6	40,5
	30	27,03	61,4	1,17	26,9	39,6
	40	26,47	62,7	1,05	26,2	38,8

Si nous analysons attentivement les résultats répertoriés dans le tableau précédent nous pouvons noter que :

- pour les oxo-C<sub>10</sub>, il y a une diminution de  $\Gamma_{\max}$  lorsque le nombre de motifs éthyloxy du tensioactif augmente, donc on a : oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> > oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>P<sub>4</sub>E<sub>2</sub> ;
- pour les E<sub>10</sub>,  $\Gamma_{\max}$  diminue lorsque la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif augmente, on aura alors: C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> > C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> ;
- pour l'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>P<sub>4</sub>E<sub>2</sub> il est évident que les groupes propoxylés augmentent la taille de la tête hydrophile du tensioactif, par conséquent la quantité de monomères nécessaires pour saturer la surface est réduite ;
- les valeurs de  $\Gamma_{\max}$  deviennent plus faibles lorsque la température s'élève ce qui favorise le déplacement des monomères d'alcools polyéthoxylés de la surface vers l'intérieur de la solution.

Grâce à l'excès superficiel il est possible d'accéder à l'aire occupée par un monomère d'alcools polyéthoxylés à la surface ( $A_{\min}$ ). A partir de cette étude on observe un léger accroissement de  $A_{\min}$  avec la température dû à l'agitation thermique (Rosen, 1989). Il en ressort également que la surface minimale par tête polaire du tensioactif augmente selon : oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> < oxo-C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> < C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> < oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>P<sub>4</sub>E<sub>2</sub> ; (groupe peroxy plus volumineux que les groupes éthyloxy).

On remarque d'après le tableau (5) que la tension superficielle des solutions de tensioactifs à la concentration micellaire critique peut être deux fois et demie inférieure à la tension superficielle de l'eau (72,10 mN/m). Les valeurs mesurées montrent que le  $C_{10}E_3$  et le  $C_{13}E_{10}$  ont le même « caractère effectif » propriété exprimée par la différence ( $\gamma_{H_2O} - \gamma_{CMC}$ ) (Rosen, 1989). Le « caractère effectif » doit augmenter avec l'allongement de la chaîne hydrophobe tandis qu'une augmentation de « j » (allongement de la chaîne hydrophile) doit à l'opposé provoquer une diminution de ce caractère (Shigehara, 1965). Etant donné que dans notre cas, le nombre d'oxyde d'éthylène et la longueur de la chaîne hydrophobe des deux molécules augmentent simultanément il est probable que les effets inverses se compensent et que les deux tensioactifs aient alors des « caractères effectifs » très proches.

A une température donnée l'efficacité d'un tensioactif est simplement exprimée par  $-\Delta \gamma_{CMC}$  : plus la valeur de  $\gamma_{CMC}$  diminue plus l'efficacité s'accroît (Rosen, 1989). Ainsi par l'extrapolation des valeurs de  $\gamma_{CMC}$  d'oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$  à 20°C (28,2 mN/m) l'ordre de l'efficacité des oxo augmente selon : oxo- $C_{10}E_3P_4E_2 < oxo-C_{13}E_{10} < oxo-C_{10}E_3$ . Cette tendance suggère que le nombre d'unités d'éthoxy et de peroxy n'est pas le seul critère de contrôle d'efficacité. D'autre part lorsque l'efficacité est exprimée par  $\Pi_{CMC}$  calculée à chaque température l'ordre ci-dessus change selon : oxo- $C_{13}E_{10} < oxo-C_{10}E_3P_4E_2 < oxo-C_{10}E_3$  ; cependant on observe une diminution d'efficacité avec l'apport thermique autrement dit le taux d'abaissement de la tension superficielle de l'eau pure est plus élevé que celui des solutions de tensioactifs.

### VII. 3- Concentration micellaire critique

D'après le tableau (5) on observe que la concentration micellaire critique des alcools polyéthoxylés « oxo » à une température constante décroît comme suit : oxo- $C_{13}E_{10} > oxo-C_{10}E_3 > oxo-C_{10}E_3P_4E_2$ . En effet lorsque le caractère polaire du tensioactif s'élève sa solubilité dans l'eau augmente. La micellisation est donc favorisée par la diminution du caractère hydrophile du tensioactif. Il est évident que l'oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$  est le plus hydrophobe malgré ses cinq molécules d'oxydes d'éthylène car l'intercalation des motifs oxyde de propylène fait accroître le caractère hydrophobe du tensioactif.

Etant donné que lorsqu'on passe de  $C_{10}E_3$  à  $C_{13}E_{10}$  le nombre d'oxydes d'éthylène et la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente simultanément il est parfaitement possible que les effets inverses se compensent et que les tensioactifs aient alors des propriétés très proches à celles des alcools polyéthoxylés en  $C_{10}$ . D'autre part on peut remarquer que la



concentration micellaire critique du C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> est très sensible à la température probablement en raison d'une forte désolvatation des chaînons oxyde d'éthylène.

En fait l'augmentation de la température provoque une déshydratation progressive de la partie hydrophile du tensioactif ce qui favorise le processus de micellisation. Par ailleurs l'agitation thermique cause également des déstructurations des molécules d'eau qui entourent les groupes hydrophobes du tensioactif, un effet favorable à la micellisation. L'amplitude relative de ces deux effets simultanés et opposés détermine l'élévation ou la diminution de la concentration micellaire critique. En générale la déshydratation des chaînons oxyde d'éthylène semble être le facteur prépondérant qui favorise la micellisation des alcools polyéthoxylés (Rosen, 1989).

Rappelons que les valeurs des concentrations micellaires critiques obtenues pour ces tensioactifs sont des valeurs moyennes qui reflètent la proportion des différents constituants présents dans l'échantillon étudié.

Les résultats exposés jusqu'à présent sont en bon accord avec ceux obtenus par Al Sabagh (1998) sur les propriétés de surface des tensioactifs polyéthoxylés dérivés d'alkylbenzènesulfonates.

## **VIII- Paramètres thermodynamiques**

### **VIII. 1- Micellisation**

Les paramètres thermodynamiques (énergie libre de Gibbs, enthalpie et entropie de micellisation) des solutions aqueuses des alcools polyéthoxylés étudiés ont été déterminés à l'aide des équations (9, 11, 12 chapitre I). Les résultats obtenus à trois températures sont regroupés dans le tableau (6).



Tableau -6- Paramètres thermodynamiques de micellisation  
pour les alcools polyéthoxylés à trois températures

Tensioactif	T (°C)	Paramètres thermodynamiques		
		$\Delta G_{mic}$ (KJ/mol)	$\Delta H_{mic}$ (KJ/mol)	$\Delta S_{mic}$ (J/mol.K)
Oxo-C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> P <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	5	-24,1	24,6	175
	10	-25,0	25,5	178
	15	-25,9	26,4	182
Oxo-C <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	20	-25,2	5,3	104
	30	-26,2	5,7	105
	40	-27,3	6,0	107
Oxo-C <sub>13</sub> E <sub>10</sub>	20	-26,9	26,8	179
	30	-27,9	27,9	181
	40	-28,3	29,5	185
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	20	-25,4	27,6	180
	30	-26,3	28,9	185
	40	-27,7	30,7	190

En analysant les paramètres répertoriés dans le tableau ci-dessus on observe que le processus de micellisation est thermodynamiquement spontané ( $\Delta G_{mic} < 0$ ). Malgré l'agitation thermique une augmentation de la température favorise légèrement la micellisation ( $\Delta G_{mic}$  plus négative). Dans l'eau cela résulte d'une augmentation de l'entropie du système alors que la variation d'enthalpie est nulle ou très faible.

La micellisation est endothermique ( $\Delta H_{mic} > 0$ ) et  $\Delta H_{mic}$  augmente avec la température. Cette augmentation est entraînée par la rupture ou l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydrophiles du tensioactif. Les valeurs de  $\Delta H_{mic}$  pour les alcools polyéthoxylés C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> et C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sont très proches mais on peut quand même remarquer que l'enthalpie augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée. Par ailleurs on constate que l'ajout des groupes à caractère hydrophobe (oxyde de propylène) diminue légèrement les valeurs de  $\Delta H_{mic}$ , c'est bien le cas de l'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>P<sub>4</sub>E<sub>2</sub>. Alors que la diminution des groupements oxydes d'éthylènes fait chuter les valeurs de  $\Delta H_{mic}$ , c'est le cas pour l'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>.

Du point de vue entropie on observe que l'entropie de micellisation est positive ( $\Delta S_{mic} > 0$ ) et augmente avec la température. La désolvatation des chaînons oxyde d'éthylène peut être considérée comme l'un des facteurs prépondérants favorisant la micellisation des

Tableau -6- Paramètres thermodynamiques de micellisation  
pour les alcools polyéthoxylés à trois températures

Tensioactif	T (°C)	Paramètres thermodynamiques		
		$\Delta G_{mic}$ (KJ/mol)	$\Delta H_{mic}$ (KJ/mol)	$\Delta S_{mic}$ (J/mol.K)
Oxo-C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> P <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	5	-24,1	24,6	175
	10	-25,0	25,5	178
	15	-25,9	26,4	182
Oxo-C <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	20	-25,2	5,3	104
	30	-26,2	5,7	105
	40	-27,3	6,0	107
Oxo-C <sub>13</sub> E <sub>10</sub>	20	-26,9	26,8	179
	30	-27,9	27,9	181
	40	-28,3	29,5	185
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	20	-25,4	27,6	180
	30	-26,3	28,9	185
	40	-27,7	30,7	190

En analysant les paramètres répertoriés dans le tableau ci-dessus on observe que le processus de micellisation est thermodynamiquement spontané ( $\Delta G_{mic} < 0$ ). Malgré l'agitation thermique une augmentation de la température favorise légèrement la micellisation ( $\Delta G_{mic}$  plus négative). Dans l'eau cela résulte d'une augmentation de l'entropie du système alors que la variation d'enthalpie est nulle ou très faible.

La micellisation est endothermique ( $\Delta H_{mic} > 0$ ) et  $\Delta H_{mic}$  augmente avec la température. Cette augmentation est entraînée par la rupture ou l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydrophiles du tensioactif. Les valeurs de  $\Delta H_{mic}$  pour les alcools polyéthoxylés C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> et C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> sont très proches mais on peut quand même remarquer que l'enthalpie augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée. Par ailleurs on constate que l'ajout des groupes à caractère hydrophobe (oxyde de propylène) diminue légèrement les valeurs de  $\Delta H_{mic}$ , c'est bien le cas de l'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>P<sub>4</sub>E<sub>2</sub>. Alors que la diminution des groupements oxydes d'éthylènes fait chuter les valeurs de  $\Delta H_{mic}$ , c'est le cas pour l'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>.

Du point de vue entropie on observe que l'entropie de micellisation est positive ( $\Delta S_{mic} > 0$ ) et augmente avec la température. La désolvatation des chaînons oxyde d'éthylène peut être considérée comme l'un des facteurs prépondérants favorisant la micellisation des

alcools polyéthoxylés (Crook, 1964). Cependant lorsqu'on travaille en solution aqueuse deux effets expliquent le mécanisme entropique de micellisation (Rosen, 1989) :

➤ L'entropie de micellisation augmente avec la réorganisation des molécules d'eau autour des chaînons hydrophobes lorsque celles-ci s'attirent entre elles « interaction hydrophobe » ;

➤ Cette entropie augmente généralement grâce à la plus grande mobilité des chaînons hydrophobes à l'intérieur des agrégats par rapport à l'environnement aqueux : en effet les forces hydrophobes à l'interface chaîne hydrocarbonnée-eau favorisent la migration de la queue hydrophobe du tensioactif du milieu aqueux vers l'intérieur de la micelle.

Le terme entropie est donc la force motrice de la micellisation. L'évolution des paramètres thermodynamiques de micellisation des alcools polyéthoxylés obtenue dans cette étude est cohérente avec celle décrite par Sulthana (1996), par Al Sabagh (2000) et par Carnero-Ruiz (2001).

## VIII. 2- Adsorption

Les paramètres thermodynamiques associés à l'adsorption gaz-liquide (énergie libre, enthalpie et entropie) pour différentes solutions aqueuses des alcools polyéthoxylés ont été déterminés à l'aide des équations (13, 14, 15 chapitre I). Les résultats obtenus à trois températures sont regroupés dans le tableau (7).

Tableau -7- Paramètres thermodynamiques d'adsorption  
pour les alcools polyéthoxylés à trois températures

Tensioactif	T (°C)	Paramètres thermodynamiques		
		$\Delta G_{ads}$ (KJ/mol)	$\Delta H_{ads}$ (KJ/mol)	$\Delta S_{ads}$ (J/mol.K)
Oxo-C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> P <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	5	-43,5	19,1	225
	10	-44,4	19,3	
	15	-45,7	19,1	
Oxo-C <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	20	-38,2	-6,9	107
	30	-39,3	-6,9	
	40	-40,4	-6,9	
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	20	110,9	165,5	930
	30	112,7	166,7	
	40	121,9	165,5	
Oxo-C <sub>13</sub> E <sub>10</sub>	20	100,1	170,5	937
	30	110,5	169,8	
	40	120,2	170,6	

Une analyse de ce tableau nous conduit à différents commentaires. On observe que l'adsorption à l'interface eau-air nettement exoénergétique est plus favorable que la micellisation :  $\Delta G_{mic} - \Delta G_{ads} > 0$ . Il faut donc fournir du travail pour transférer des monomères d'alcools polyéthoxylés de la surface vers la micelle dans le milieu aqueux. Il ressort également que l'énergie libre d'adsorption diminue quand la température s'élève ; en effet aux températures élevées l'agent tensioactif est moins hydraté c'est pourquoi le système exige moins d'énergie pour que le processus d'adsorption ait lieu (Al Sabagh, 1998 ; 2000 ; Carnero-Ruiz, 2001).

Pour l'oxo- $C_{10}E_3$  le processus d'adsorption est exothermique mais ce n'est pas le cas pour les tensioactifs oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$ ,  $C_{12}E_{10}$  et oxo- $C_{13}E_{10}$ . Les valeurs positives de  $\Delta H_{ads}$  suggèrent l'existence d'une forte chaleur d'hydratation du monomère comme c'est le cas avec les contre-ions  $Li^+$  dans la série des dodécylsulfates alcalins (Lu, 1993). Les différences positives des enthalpies de micellisation et d'adsorption ( $\Delta H_{mic} - \Delta H_{ads} > 0$ ) indiquent que la déshydratation de la chaîne hydrophile est plus forte lors du processus de micellisation que pour l'adsorption, c'est-à-dire que les liaisons oxyde d'éthylène-eau sont rompues de façon plus significative durant l'agrégation micellaire.

Finalement on observe que les valeurs de  $\Delta S_{ads}$  sont positives et proches de celles de  $\Delta S_{mic}$  dans le cas du  $C_{10}E_3$  mais pour les autres tensioactifs oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$  et surtout  $C_{13}E_{10}$  et  $C_{12}E_{10}$  l'entropie d'adsorption est plus élevée que celle de micellisation, cela nous permet de conclure que le phénomène d'adsorption est plus sensible au caractère hydrophobe du tensioactif.

## **IX- Diagrammes de phases binaires eau/tensioactif**

Les solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques sont sensibles à la température car leurs groupes hydrophiles se désolvatent progressivement au cours du chauffage (Corti, 1984 ; Blankschtein, 1985 ; Rupert, 1992). Au-dessus d'une certaine température dite point de trouble le tensioactif devient moins soluble dans l'eau et se concentre dans une autre phase.

### **IX. 1- Courbes de point de trouble**

Dans un premier temps les courbes de démixtion pour les systèmes binaires eau/tensioactif ont été tracés par élévation de la température à raison de  $1^\circ C/min$  (figure10).

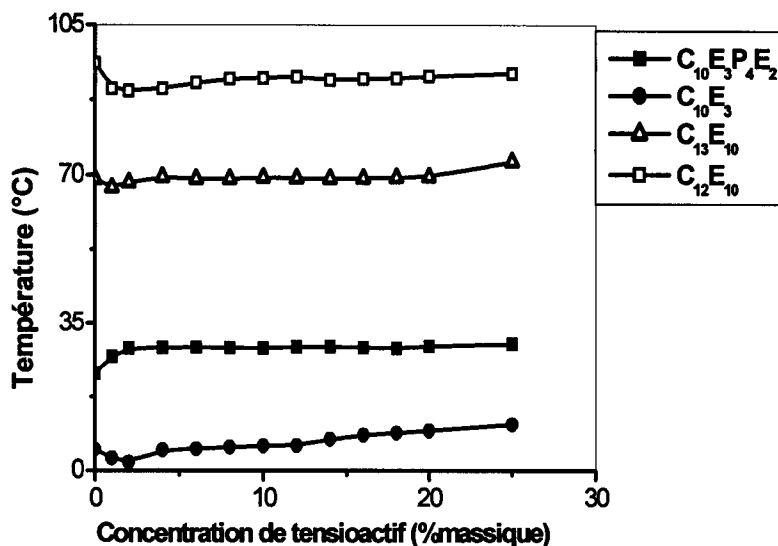


Figure-10- Courbes de point de trouble des tensioactifs non ioniques

La figure ci-dessus montre que les courbes du point de trouble s'étalent sur une plage de température qui va de 5°C pour le  $C_{10}E_3$  à 97°C pour le  $C_{12}E_{10}$ . On observe que le point de trouble est fortement influencé par le caractère hydrophile du tensioactif à savoir il augmente avec le nombre de chaînons oxyde d'éthylène comme dans le cas du  $C_{13}E_{10}$  et  $C_{12}E_{10}$  à cause de l'augmentation de la solubilité du tensioactif dans l'eau. Le point de trouble diminue avec l'allongement de la chaîne hydrophobe du tensioactif comme dans le cas du  $C_{10}E_3$  et  $C_{13}E_{10}$  cela est dû à la réduction de la solubilité des tensioactifs dans l'eau quand le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe augmente (Hinze, 1992). Cependant l'ajout d'oxyde de propylène conduit à des composés plus hydrophobes ce qui réduit le point de trouble d'oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$ .

Par ailleurs les courbes de point de trouble des alcools polyéthoxylés ont un aspect pointu dans la région à faible concentration de tensioactif probablement en raison d'une quantité significative de l'alcool de départ qui n'a pas réagi lors de la synthèse. Nous remarquons aussi que les courbes de démixtion des tensioactifs oxo sont similaires. D'autre part nous savons que lors de la synthèse il est possible que la distribution des chaînons hydrophiles des alcools polyéthoxylés ne soit pas très éloignée pour ces deux mélanges et d'autre part que la concentration résiduelle en alcools n'ait pas le même comportement. Ces deux facteurs expliquent la ressemblance entre les courbes de démixtion de ces alcools polyéthoxylés homologues.

## IX. 2- Effet d'additifs sur le point de trouble

Lorsqu'on travaille en solution aqueuse il est possible de modifier la température de trouble de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés dans le sens d'une diminution ou d'une augmentation. Ceci peut être réalisé en ajoutant dans le système binaire (eau/tensioactif) un sel, un soluté métallique ou un autre tensioactif. Selon les cas l'additif va principalement modifier la structure de l'eau et (ou) interagir avec les agrégats micellaires. C'est pourquoi l'étude sur le point de trouble des alcools polyéthoxylés en présence des additifs est une pratique courante avant leur application dans divers procédés industriels. Nous donnons dans ce qui suit plus de détails sur la transition de phase des alcools polyéthoxylés lors de l'ajout de différents types d'additifs.

### IX. 2. 1- Effet des électrolytes sur le point de trouble

#### IX. 2. 1. 1- Effet de NaCl sur le point de trouble

Pour mieux comprendre l'influence de la salinité sur le point de trouble d'une solution aqueuse de tensioactif nous avons choisi NaCl à différentes concentrations afin de tracer les courbes du point de trouble de  $C_{13}E_{10}$  et  $C_{12}E_{10}$ .

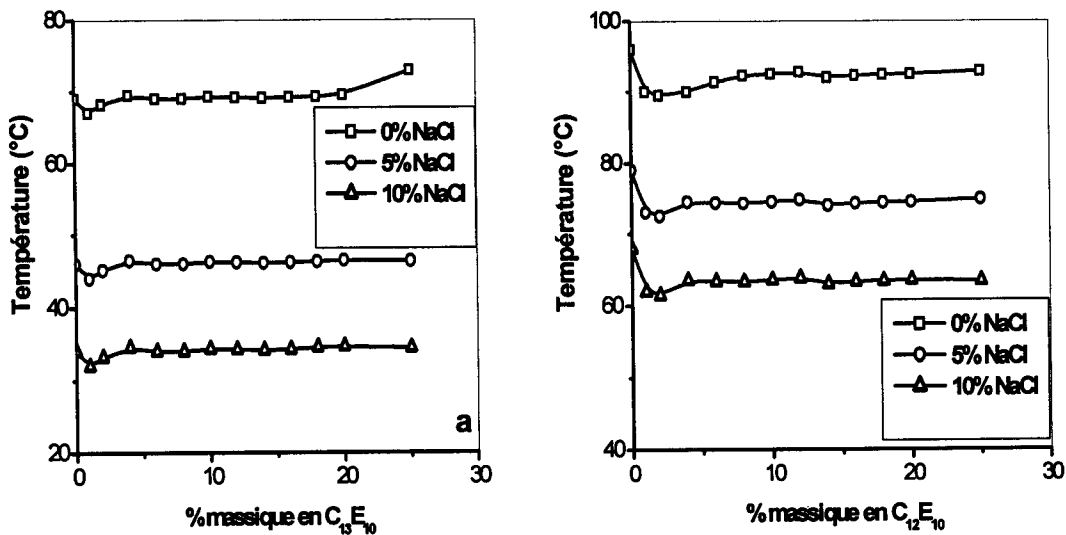


Figure-11 - Effet de NaCl sur la courbe du point de trouble.

Le point de trouble est pratiquement insensible au chlorure de sodium quand il est ajouté en faible quantité (moins de 0,01M) à des solutions de tensioactifs non ioniques notamment le Triton X-100 (Valaulikar, 1985). En revanche à des concentrations plus élevées (supérieure à 0,1M) le chlorure de sodium abaisse le point de trouble de ce dernier (Lins De Barros Neto, 1999). La figure (11) montre l'effet de l'addition de NaCl sur la courbe de démixtion du  $C_{12}E_{10}$  et du  $C_{13}E_{10}$ . NaCl abaisse le point de trouble par un phénomène assimilable au relargage provoqué par l'électrolyte solvaté qui affaiblit les liaisons hydrogène entre la molécule et la tête polaire du tensioactif. Plus que par action directe sur les groupes oxyde d'éthylène, il est donc vraisemblable que le chlorure de sodium abaisse le point de trouble par changement du milieu continu, ce phénomène a été remarqué en particulier par (Saito, 1967; Scott, 1976 ; 1982 ; Akita, 1995 ; Lins De Barros Neto, 1999). On remarque sur la figure (11) comment l'addition de 10% de NaCl peut abaisser la température de trouble d'une solution à 1% de  $C_{13}E_{10}$  de 69°C à 34°C et d'une solution de 1% de  $C_{12}E_{10}$  de 97°C à 67°C. Par un simple contrôle de la concentration du tensioactif et du sel il est donc possible d'ajuster le point de trouble à la température désirée. Il est par exemple possible d'avoir une séparation de phase à température ambiante. Cela peut avoir une application à l'extraction de produits sensibles à la chaleur et contribuer à la réduction des coûts énergétiques pour un procédé à grande échelle.

Le sel ne se partage pas équitablement entre les deux phases et son addition augmente la densité de la phase diluée ce qui facilite la séparation des phases pour certains systèmes de tensioactifs non ioniques (Watanabe, 1978 ; Pramauro, 1990). Il est à noter que l'ajustement de la température de trouble par ajout d'électrolytes a comme inconvénient d'augmenter la viscosité des solutions pour certains systèmes.

La figure ci-dessus révèle aussi que malgré l'abaissement de la température provoqué par NaCl il n'y a pas de changement de la forme de la courbe de démixtion. En résumé lorsqu'on travaille dans une solution aqueuse l'augmentation de la salinité diminue l'activité de l'eau et par conséquent l'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse.

Dans le cas du NW342, l'influence de NaCl sur le point de trouble est représentée dans la figure suivante :

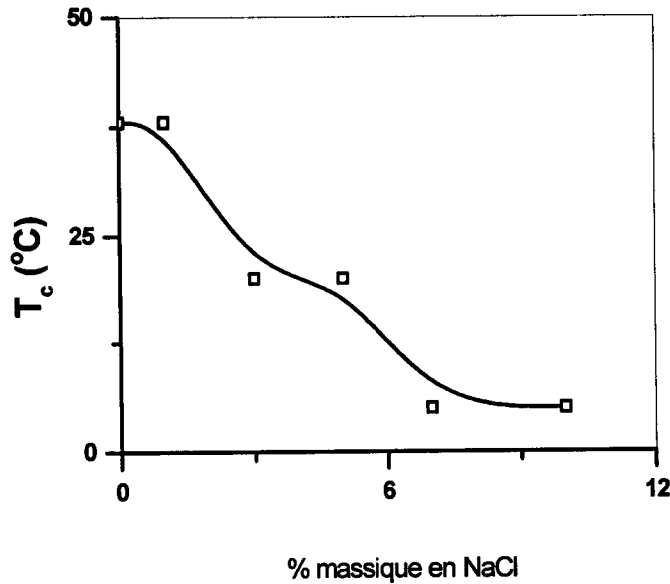


Figure-12- Effet de NaCl sur le point de trouble de 6%NW342 + 0,2% SDBS

On remarque sur cette figure que dans la zone de 0 à 1 % massique en NaCl le point de trouble de la solution reste constant. Au delà de cette concentration (plus de 1% massique), le chlorure de sodium abaisse le point de trouble (Haddou, 2006). Ce phénomène est dû à ce qui est dit communément le « salting-out » du tensioactif, qui est induit par la solvation de l'électrolyte (Shariati, 2006 ; Hang, 2007 ; Bezerra, 2007).

Les résultats de la figure (12) montrent aussi qu'une concentration de 10 % massique en NaCl peut abaisser le point de trouble des solutions non ioniques de 38°C à 5°C. En augmentant encore plus la concentration en sel (plus que 10 % massique), aucun changement de point de trouble n'est observé. Cela peut être expliqué par le fait que l'ajout de trop de sel favorise l'affaiblissement des interactions de l'eau avec le tensioactif (Bezerra, 2007). Par conséquent, il est possible de réduire le coût de l'énergie d'extraction par point de trouble sur une large échelle (Hang , 2007), en ajustant le point de trouble jusqu'à la température ambiante en jouant sur les concentrations du tensioactif et du sel.



### IX. 2. 1. 2- Effets de l'anion et du cation de l'électrolyte sur le point de trouble

Il est bien connu que la présence des électrolytes provoque une diminution de la solubilité d'un composé organique dans l'eau (Scott, 1984) ; cet effet est principalement lié à la nature de l'anion ou du cation de l'électrolyte.

Dans notre travail nous avons étudié l'influence de différents types d'électrolytes sur le point de trouble d'une solution 1% massique d'oxo- $C_{13}E_{10}$  et 1% massique de  $C_{12}E_{10}$  pouvant provoquer l'élévation ou la diminution de leurs températures de trouble comme le montre la figure suivante.

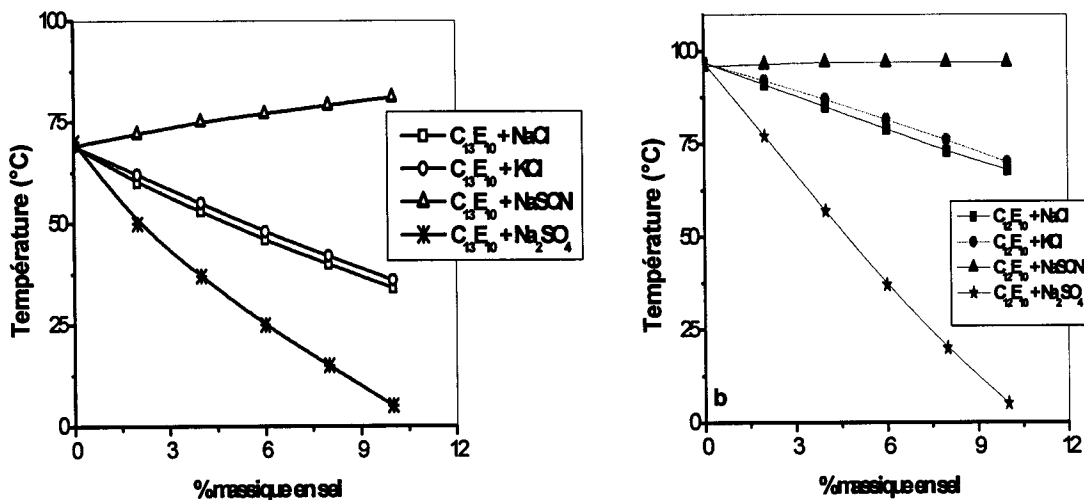


Figure-13- Effet de différents sels sur le point de trouble

Sur cette figure nous pouvons constater nettement que les électrolytes lyotropes (NaCl et KCl) abaissent la température de trouble en raison de la déshydratation des chaînons oxydes d'éthylène. Ces électrolytes ont des propriétés structurantes de l'eau la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les agrégats micellaires. Ce phénomène connu sous le nom « d'effet de relargage » impose donc un affaiblissement des liaisons hydrogènes entre les unités oxyde d'éthylène et l'eau d'hydratation.

Par ailleurs nous pouvons voir également que l'électrolyte hydrotrope (NaSCN) élève la température de trouble d'oxo- $C_{13}E_{10}$  et de  $C_{12}E_{10}$  en raison de sa propriété destructurante de l'eau la rendant ainsi plus disponible pour hydrater les micelles. Autrement dit l'augmentation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau est attribuée à la formation de

liaisons hydrogène entre sa partie polaire et les molécules d'eau d'hydratation. Ce phénomène est couramment dit « salting-in ». Ces résultats sont en bon accord avec la série de Hofmeister et ceux de Schott (1984, 1995).

Nous remarquons aussi que l'abaissement du point de trouble des solutions de  $C_{12}E_{10}$  et  $C_{13}E_{10}$  est linéaire en fonction de la concentration de  $Na_2SO_4$ , ceci confirme les résultats obtenus par (Anthony, 1982 ; Schott, 1984 ; Valaulikar, 1985 ; Bronze, 1995 ; Lins De Barros Neto, 1999). On remarque un effet plus marqué de l'anion  $SO_4^{2-}$  par rapport à l'anion  $Cl^-$ . Pour avoir une séparation de phases (coacervat et phase diluée) à 79°C par exemple il faut trois fois plus de  $NaCl$  (6%) que de  $Na_2SO_4$  (2%).

Enfin pour finir sur ce point il s'avère utile de relever que l'influence d'un électrolyte sur le point de trouble des tensioactifs non ioniques éthoxylés est le reflet des effets simultanés provoqués par l'anion et le cation. Il faut ainsi préciser que les résultats mis en évidence par (Schott, 1984 ; Valaulikar, 1985 ; Schott, 1995 ; Materna, 2002 ; Chai, 2002 ; Sharma, 2003) suggèrent que l'effet du cation ne semble pas être significatif comparé à celui de l'anion. Le cation a moins d'influence bien que certains d'entre eux puissent former des complexes avec les atomes d'oxygènes des chaînons oxyde d'éthylène du tensioactif. En outre on observe que les effets des cations  $Na^+$  et  $K^+$  sont presque équivalents.

Cette interprétation semble être valide puisqu'on n'observe aucune extraction de cations métalliques par point de trouble lorsqu'on n'utilise que des tensioactifs polyéthoxylés. Ceci indique qu'aucune adsorption significative d'espèces ioniques ne se produit sur la surface micellaire (Nascentes, 2003). Nous pouvons donc conclure que les électrolytes lyotropes et hydrotropes modifient le point de trouble d'une solution aqueuse d'alcools polyéthoxylés lorsqu'ils favorisent ou perturbent la structuration des molécules d'eau.

## **IX. 2. 2- Effet du chrome (III) sur le point de trouble**

La figure (14) représente l'évolution du point de trouble en fonction de la concentration en chrome (III). À une température au-dessus du point de trouble (40°C), la solution est trouble et se prépare à se séparer en deux phases liquides (coacervat et phase diluée). Pour chaque tensioactif (NW342 et  $C_{10}E_3$ ) pris séparément et sans addition de SDBS, le point de trouble augmente partiellement dans un premier temps puis devient constant lorsque la concentration du chrome (III) augmente. Dans le cas où on ajoute à chaque tensioactif 0,2 % de SDBS, le point de trouble décroît de 70°C à 45°C dans le cas du NW342 et de 50°C à 25°C dans le cas du  $C_{10}E_3$  aux faibles concentrations en chrome (III) (inférieure à 2g/l) puis devient constant au-delà de 2g/l en chrome (III) (figure 14). On a conclu que



l'addition du dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) exerce un effet significatif sur le point de trouble (Zarei, 2007) ; car 0,2 % de ce dernier a permis d'augmenter le point de trouble du  $C_{10}E_3$  de 5°C à 25°C et celui du NW342 de 27°C à 45°C.

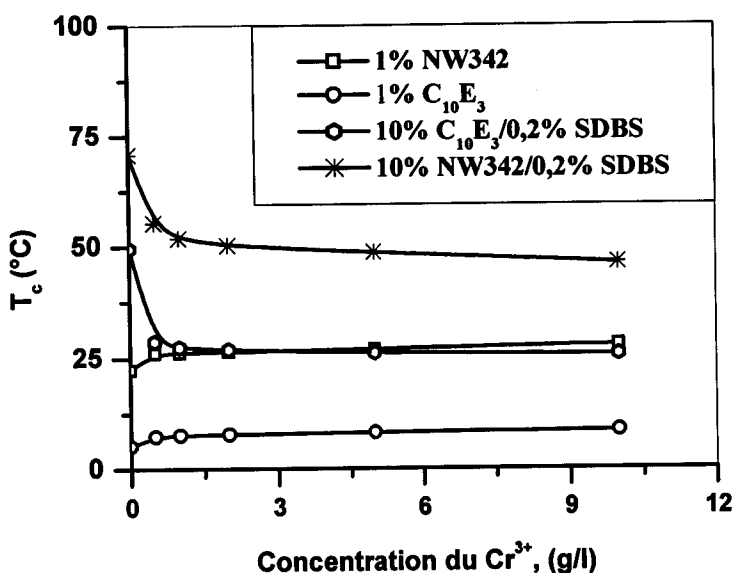


Figure-14- Effet de la concentration du chrome (III) sur le point de trouble de NW342 et de  $C_{10}E_3$

### IX. 2. 3- Effet du tensioactif sur le point de trouble

De nombreux auteurs (Schott, 1984 ; Valaulikar, 1985 ; Sadaghiana, 1991 ; Goel, 1999 ; Chai, 2002) ont montré que l'addition d'un tensioactif ionique à une solution micellaire de tensioactif non ionique repoussait la température de trouble d'une façon progressive. Donc comme il est attendu, la figure (15) nous révèle que l'addition de dodécylbenzènesulfonate de sodium SDBS élève considérablement le point de trouble d'oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$  et celui du  $C_{10}E_3$ , en effet il se forme des micelles mixtes chargées négativement ce qui favorise l'accroissement de leur charge superficielle en diminuant ainsi l'attraction intermicellaire.

En d'autres termes les chaînons hydrophobes des monomères de SDBS peuvent s'insérer dans la micelle tandis que les têtes polaires  $SO_4^{2-}$  restent à la périphérie de la micelle ; la formation de micelles mixtes chargées mène alors à la répulsion intermicellaire et à la stabilisation de la micelle. En particulier la force principale qui s'oppose à l'apparition de la température de trouble est la répulsion électrostatique entre les têtes polaires chargés quand

celles-ci sont rassemblées au périphérique de la micelle ce qui explique le décalage du point de trouble vers les plus hautes températures.

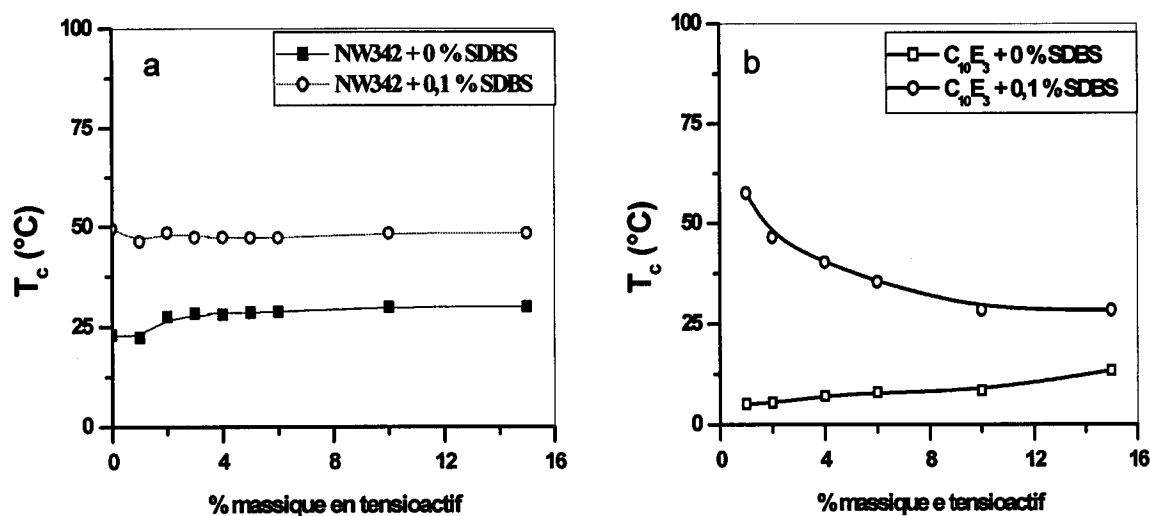


Figure-15- Effet de SDBS sur la courbe de démixtion.

Les variations de la température de trouble en fonction des concentrations du NW342 et du  $C_{10}E_3$  ont été étudiées dans la zone 1% à 15 % massique (Figure 15).

Sur cette figure on remarque que le minimum de la courbe de la température se déplace en raison de la variation de la densité de charge micellaire, en effet cette densité est beaucoup plus importante lorsqu'on travaille aux faibles concentrations d'oxo-  $C_{10}E_3P_4E_2$  ce qui explique la différence plus significative entre les deux courbes. Par ailleurs l'addition progressive d'oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$  abaisse la densité de charge et par conséquent le point de trouble. Cependant lorsqu'on atteint 2% en masse d'oxo-  $C_{10}E_3P_4E_2$  la température de trouble est minimale et commence à remonter au fur et à mesure que la concentration d'oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$  s'élève ce qui reflète à la fois la diminution de la densité de charge et l'augmentation du nombre de micelles non ioniques.

Nous avons remarqué aussi une légère différence du point de trouble quand le pourcentage en tensioactif non ionique augmente. La température de trouble est de 22,4°C à 1% massique ; ce qui nous a mené à choisir le NW342 pour l'extraction grâce à sa température de trouble basse et la forte densité du coacervat ce qui facilite la séparation de phase.

L'addition de 0,1% massique du tensioactif anionique SDBS au NW342 fait passé le point de trouble de 22,4 à 46,3°C. Cette différence dans la température est pratiquement identique sur l'intervalle 1% à 15%. Ce phénomène est attribué à l'ionisation du tensioactif anionique dans l'eau (Shariati, 2006). La solvation de NW342 sous sa structure moléculaire par le SDBS fait augmenter le point de trouble. Cette température devient plus élevée quand la concentration de SDBS augmente.

L'addition de 0,1% de SDBS au  $C_{10}E_3$  conduit à une augmentation du point de trouble de 5,1 à 57,6°C (Figure 15). Ceci peut être expliqué par la répulsion entre les têtes du tensioactif non ioniques et celles du tensioactif anionique se trouvant à la surface (Zarei, 2007), l'emplacement du tensioactif non ionique au voisinage du tensioactif chargé (anionique) provoque une répulsion électrostatique réduite qui mène à la micellisation (Goloub, 2000 ; Penfold, 2002).

Enfin dans le cas de l'addition progressive de SDBS sur des solutions 2% massique en tensioactif (NW342 et  $C_{10}E_3$ ), les résultats ont montré une forte augmentation de la température de trouble : de 5 à 125°C dans le cas du  $C_{10}E_3$ . Cette variation de température est moins marquée dans le cas du NW342, elle varie de 27 à 80°C (figure 16).

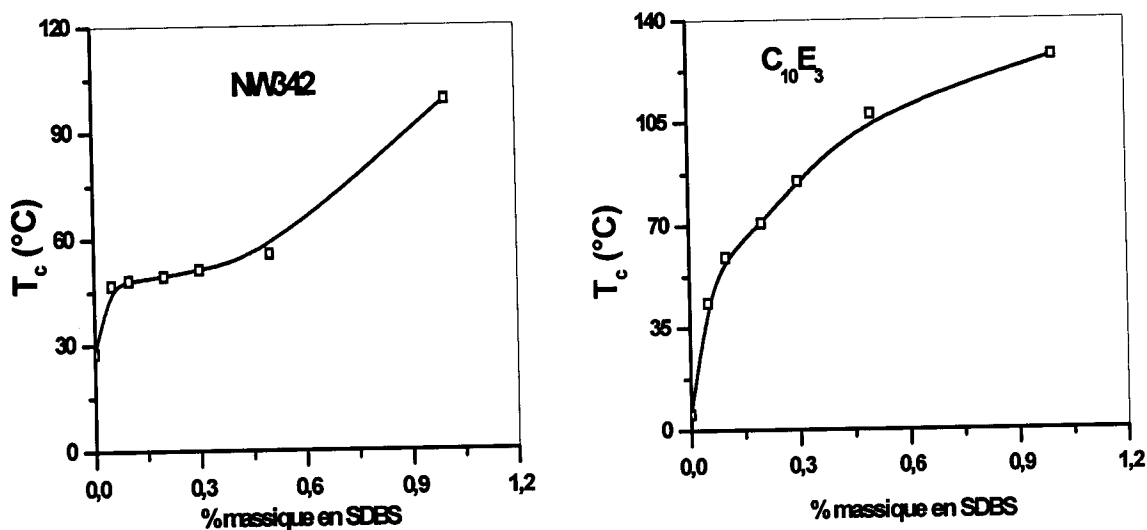


Figure-16- Effet de SDBS sur le point de trouble d'une solution 2% massique.

### IX. 3- Effet du pH sur le point de trouble

Dans un intervalle de pH situé entre 1 et 12, le point de trouble des tensioactifs de type alkyl éthoxylés est constant. Aux pH inférieurs il subit une légère augmentation jusqu'à pH =

0 et aux pH élevés il diminue brusquement jusqu'à pH = 14 (Abdullah, 1996). Notons à ce propos que les espèces non ioniques polyéthoxylées ne sont pas très stables chimiquement aux pH extrêmes. La figure (17) représente l'effet du pH sur le point de trouble d'une solution 2% massique en  $C_{13}E_{10}$  et 0,15% massique en chrome (III). Les modifications du pH dans la région basique ont été effectuées par addition d'acide nitrique. Il est à noter ici que le pH maximal qu'on peut atteindre par addition d'acide nitrique jusqu'à saturation est de 12,5. Aux pH proches de la neutralité le point de trouble est constant, dans la région alcaline il augmente pour atteindre 69,4°C à un pH de l'ordre de 12, puis il diminue à des concentrations proches de la saturation. On distingue donc trois régions : à un pH inférieur au pKa du milieu (0,525) le point de trouble baisse, au fur et à mesure qu'on se déplace vers des pH plus alcalins le degré d'ionisation du chrome augmente pour atteindre son maximum à un pH égale à 12. Ainsi le chrome n'a plus d'interaction avec le tensioactif et il ne peut plus influencer sa solubilité dans l'eau, la température de trouble augmente alors pour atteindre son maximum à pH =12, point qui correspond dans les limites d'erreur au point de trouble d'une solution 2% massique de  $C_{13}E_{10}$  en absence du chrome. Au-delà de pH =12, la concentration de chrome non ionisé est pratiquement nulle dans cette gamme l'effet de l'acide nitrique prédomine, la température de trouble commence alors à diminuer mais ce pH n'est pas loin de la saturation de la solution.

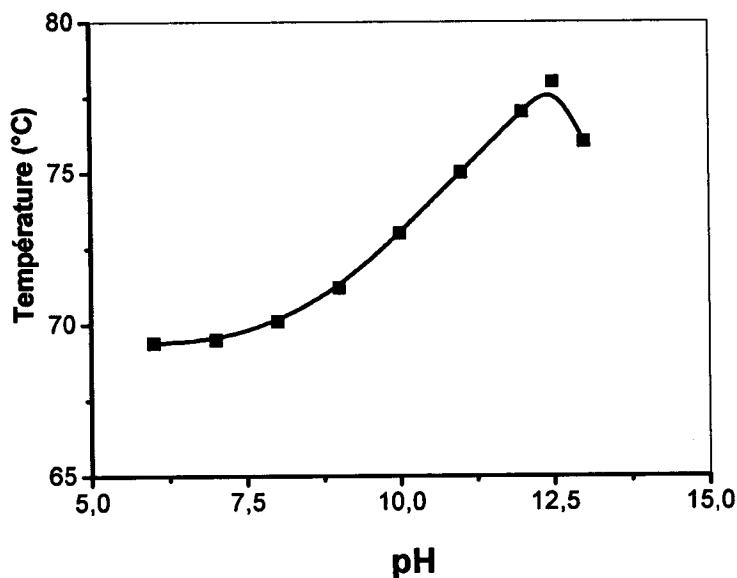


Figure-17- Effet du pH sur le point de trouble d'une solution à 2% en  $C_{13}E_{10}$  et 0,15% en chrome (III)

## **X- Diagrammes ternaires eau/tensioactif/additif**

En extraction liquide-liquide le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires. Afin d'étudier le procédé d'extraction du chrome, du bismuth et du zirconium par les tensioactifs non ioniques (alcools polyéthoxylés) il est donc nécessaire d'établir auparavant les diagrammes ternaires des systèmes eau/soluté/tensioactif. Comme dans le cas d'un procédé d'extraction par solvant, l'eau est considérée comme le diluant, le tensioactif jouant le rôle de solvant bien qu'il ne soit pas utilisé pur mais sous forme de coacervat. La détermination des points de trouble a été effectuée à température contrôlée par addition d'eau à des mélanges homogènes tensioactif-soluté de composition connue. L'extraction par point de trouble requiert par conséquent la construction des diagrammes ternaires pour délimiter le domaine diphasique où se passe l'extraction. Du point de vue des applications la connaissance de cette région est essentielle dans les procédés industriels car elle est le siège des variations liées aux conditions opératoires du procédé.

### **X. 1- Méthode de construction**

La méthode du titrage massique a été utilisée pour construire les courbes de miscibilité des systèmes eau/tensioactif/soluté. Cette méthode consiste à titrer avec un constituant ou même un mélange de constituants du système un mélange diphasique ou une solution de départ pour obtenir respectivement un mélange monophasique ou diphasique (facilement perceptible à cause du phénomène de trouble) comme le montre la figure (18). Les équilibres de phases ont donc été déterminés par la méthode du point de trouble. Il faut noter que des erreurs peuvent provenir de la méthode expérimentale employée puisque cette méthode laisse une grande part à l'appréciation de l'expérimentateur qui doit constater visuellement l'apparition ou la disparition des phases liquides. Pour bien contrôler la température des échantillons nous avons utilisé des bains thermostatés. Le diagramme représente donc une coupe isotherme du système.

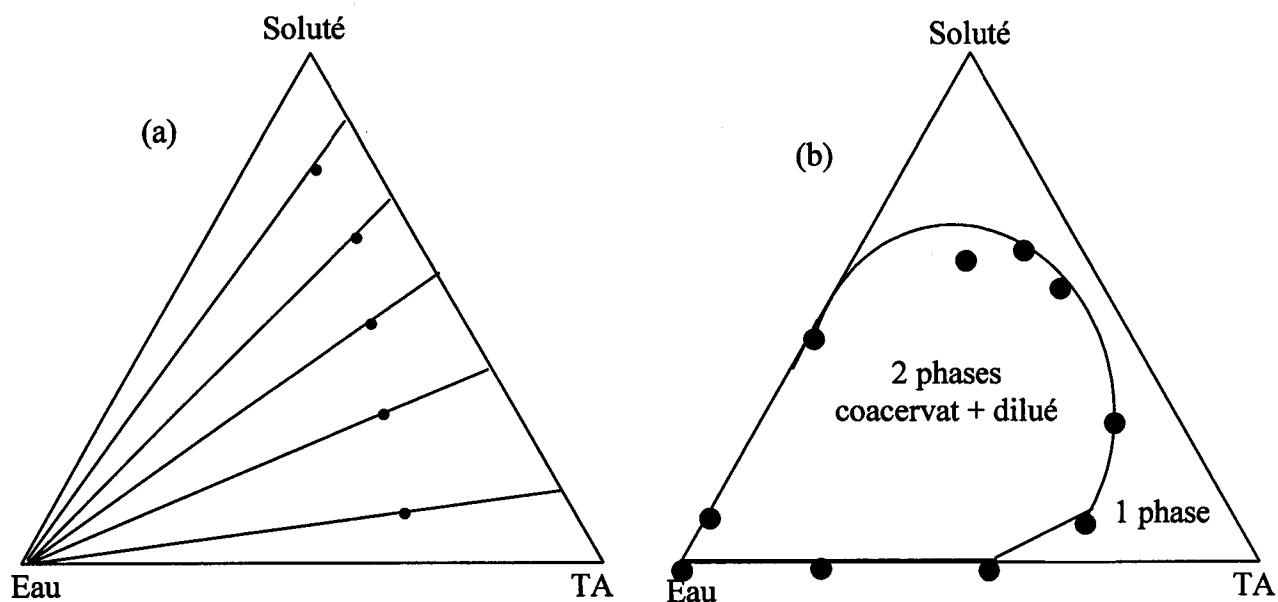


Figure-18- Diagramme de phases isotherme.

Les courbes binodales ou isothermes de solubilité partagent le diagramme en deux régions : à l'intérieur la zone diphasique constituée d'une phase diluée (faible concentration en tensioactif et en soluté) en équilibre avec le coacervat contenant la quasi-totalité des agrégats de tensioactif et du soluté à l'extérieur de la zone monophasique. A partir de cette courbe il est possible de déterminer les droites d'équilibres « conodales » qui joignent les deux points représentant les compositions des deux phases en équilibre. L'inclinaison des droites d'équilibre révèle les comportements du tensioactif et du soluté (partage entre la phase diluée et le coacervat). Notons qu'il existe généralement une seconde zone monophasique dont l'épaisseur peut être extrêmement réduite exprimant la solubilité du soluté dans l'eau.

Les variables susceptibles d'influer sur les régions de miscibilité de ces systèmes appartiennent à deux types : les variables de compositions et les variables physico-chimiques. On appelle « variable de composition » les proportions relatives des constituants principaux du système (tensioactif, l'eau et le soluté). Par ailleurs les variables dites « physico-chimiques » incluent les paramètres physiques (température et pression) ainsi que les paramètres chimiques (nature du tensioactif et des additifs). Il apparaît ainsi que l'isotherme de solubilité est très sensible aux variations de ces paramètres.

Dans cette partie nous nous intéressons en premier lieu à la détermination expérimentale des zones de miscibilité observées lors de l'étude de l'influence de divers métaux. Puis nous chercherons à évaluer l'effet de la température sur l'équilibre des phases



liquides. Nous terminerons par la construction des diagrammes de systèmes ternaires (le composé à extraire étant dit soluté, l'eau est considérée comme diluant et le tensioactif étant le solvant) en mettant l'accent sur les régions favorables à l'extraction par coacervat.

## X. 2- Systèmes eau/tensioactif/métal

Pour mieux comprendre l'influence des métaux sur le point de trouble des alcools polyéthoxylés nous avons décidé d'évaluer des zones de miscibilité des systèmes eau/tensioactif/métal présentés sur les figures 19, 20, 21, 22.

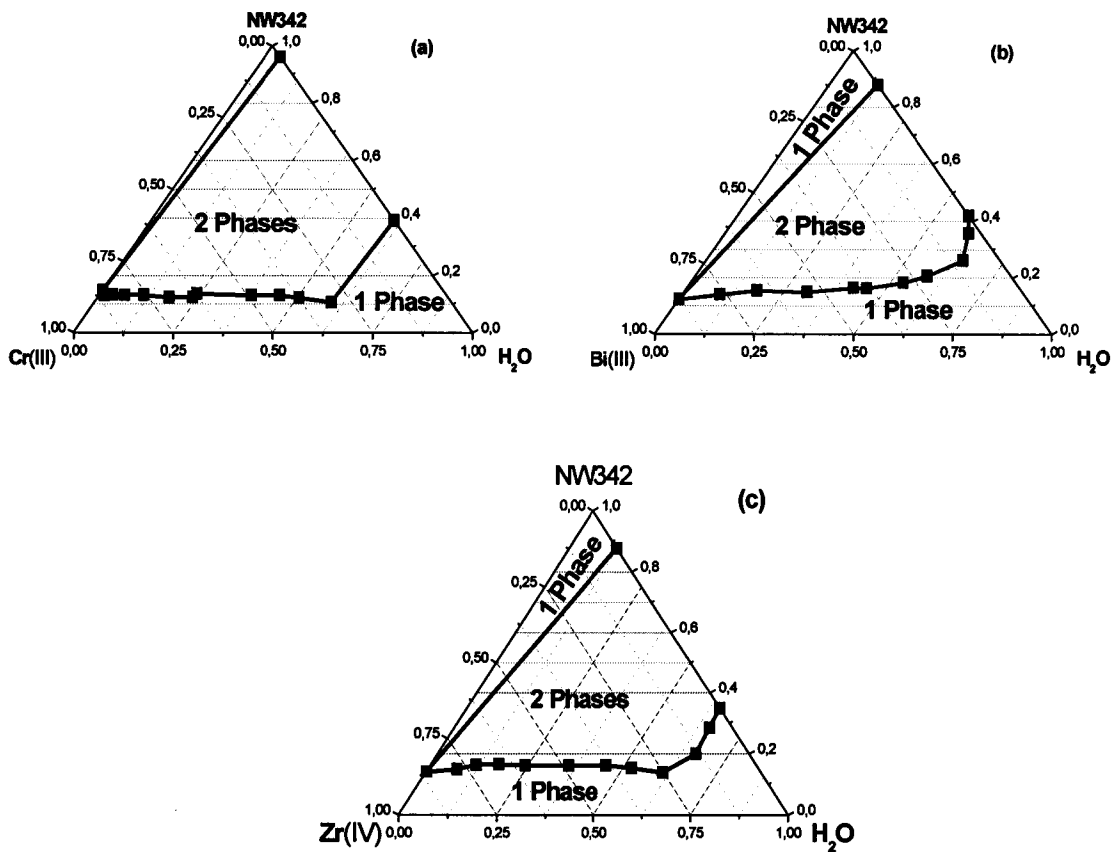


Figure-19- Diagramme de phases isotherme : eau/NW342/métal à 40°C

(a) Chrome, (b) bismuth, (c) Zirconyl.

Sur la figure ci-dessus on remarque que la zone diphasique est plus importante dans le cas du chrome. La région monophasique est plus proche du binaire tensioactif/soluté dans le cas du chrome que dans le cas du bismuth ou du zirconyl. On obtient une phase homogène avec des concentrations de tensioactif et de métal faibles.

Si l'on se déplace vers le haut du diagramme en ajoutant du tensioactif, la largeur de la zone diphasique décroît jusqu'à disparition de cette zone lorsque la concentration en tensioactif rend le système plus compatible. La région diphasique est bien moins étendue dans le cas du bismuth que dans le cas du chrome et du zirconyl. Une partie des molécules du métal détruit certaines liaisons hydrogène entre molécules d'eau, accroissant l'affinité du tensioactif pour l'eau tandis que le reste s'insère dans la palissade de la micelle, ce qui favorise la déshydratation du tensioactif. Le premier effet est plus évident aux faibles concentrations tandis que le second y est plus prononcé à des concentrations plus élevées. Il ne faut pas oublier que ces effets, simultanés et opposés, sont validés lorsqu'on se place à faible concentration en tensioactif.

Afin d'approfondir notre connaissance, il est nécessaire de connaître comment évolue le système lorsque l'on modifie le tensioactif utilisé. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons alors étudié l'influence des autres tensioactifs utilisés ( $C_{10}E_3$  ;  $C_{12}E_{10}$  et  $C_{13}E_{10}$ ) sur la région de miscibilité (Figure 20,21 et 22).

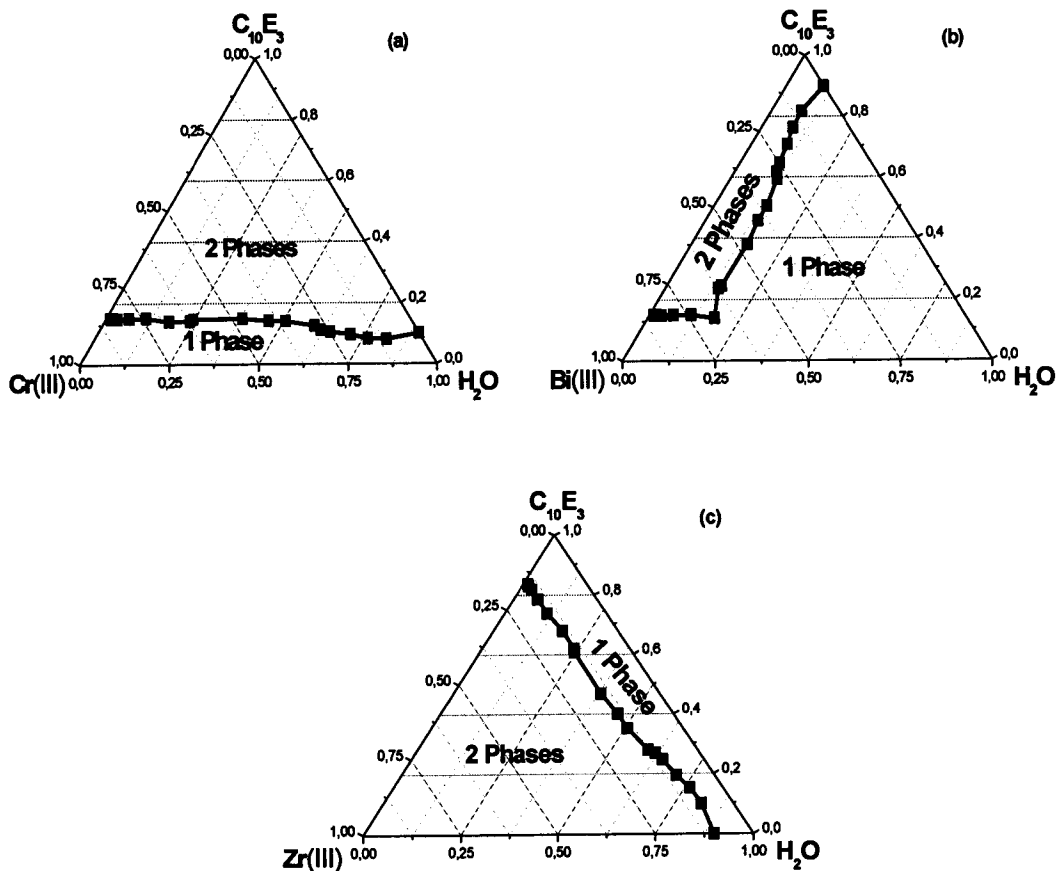


Figure-20- Diagramme de phases isotherme : eau/oxo- $C_{10}E_3$ /métal à 40°C

(a) Chrome, (b) bismuth, (c) Zirconyl.

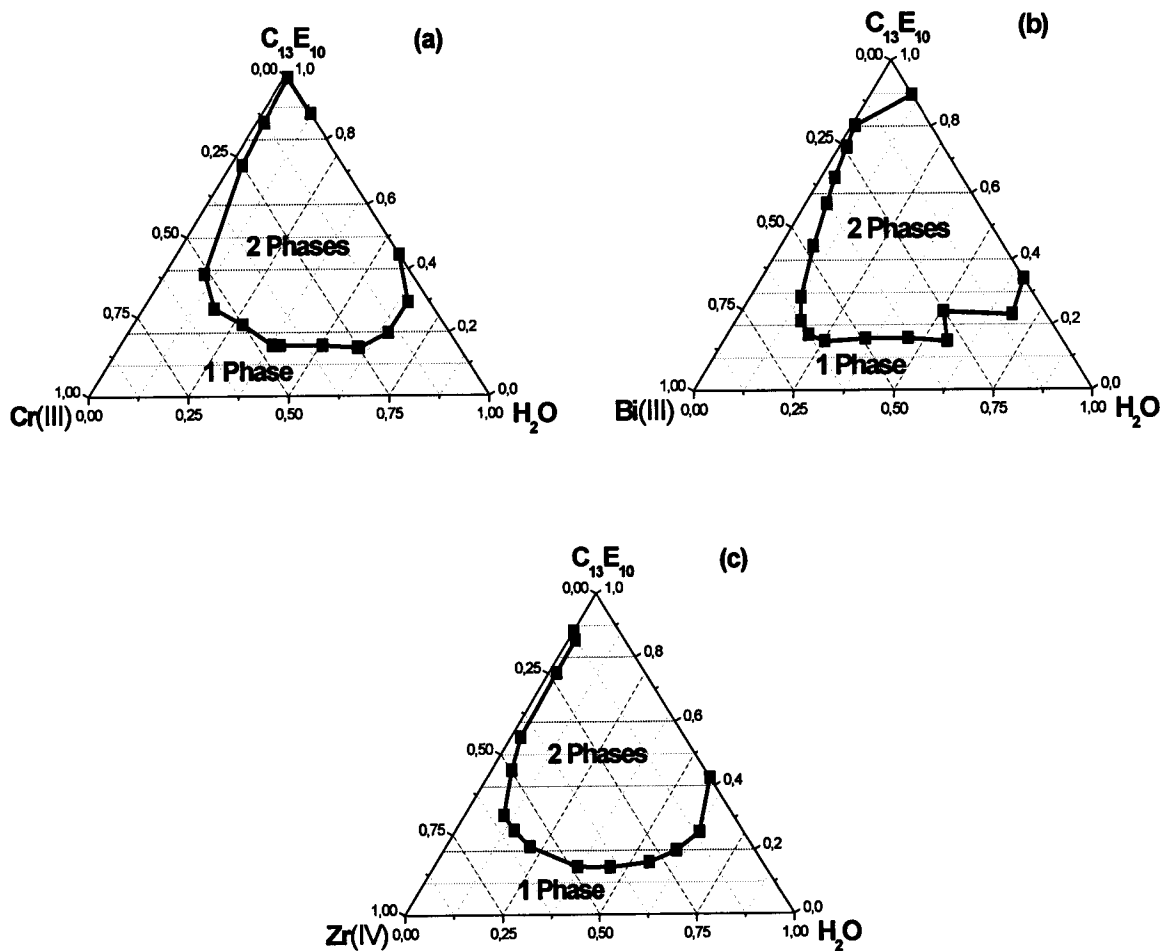
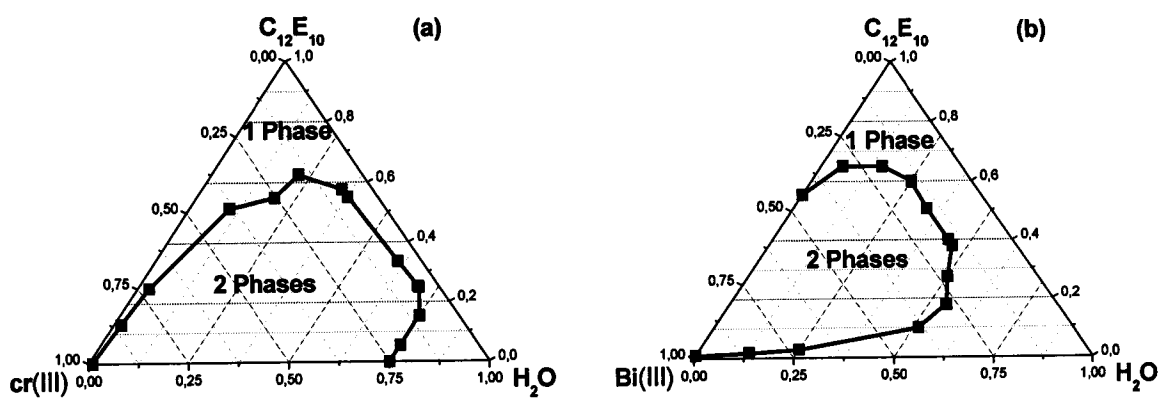
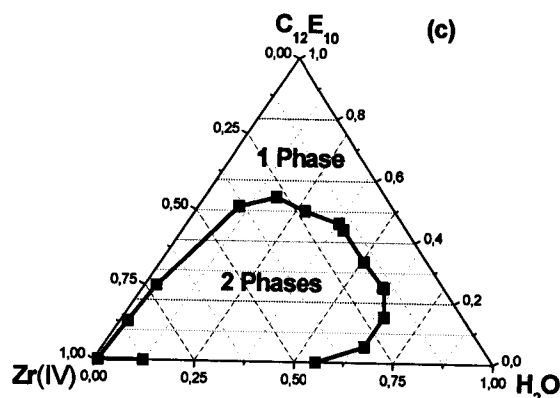


Figure-21- Diagramme de phases isotherme : eau/oxo-C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>/métal à 60°C

(a) Chrome, (b) bismuth, (c) Zirconyl.



Figure-22- Diagramme de phases isotherme : eau/C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>/métal à 70°C

(a) Chrome, (b) bismuth, (c) Zirconyl.

Les figures (20, 21 et 22) montrent que lorsque le caractère hydrophobe du tensioactif augmente la zone diphasique diminue. Par contre l'augmentation du caractère hydrophile fait diminué la zone diphasique.

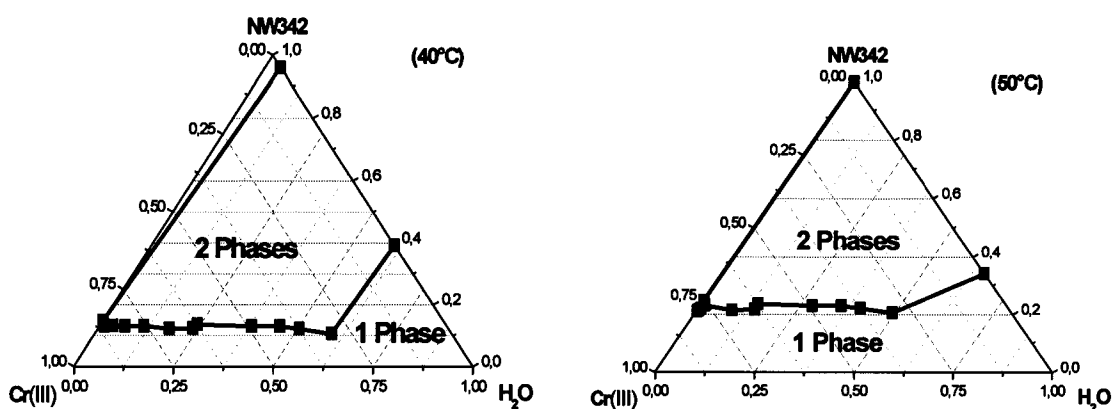
La solution devient homogène lorsque :

- ❖ la concentration du métal est faible et celle du tensioactif élevée dans le cas du C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> ;
- ❖ la concentration du métal et celle du tensioactif est faible dans le cas du C<sub>13</sub>E<sub>10</sub> ;
- ❖ la concentration du métal est élevée et celle du tensioactif faible dans le cas du C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>.

## X. 2. 1- Effet de la température

Dans les diagrammes ternaires des systèmes eau/NW342/chrome (III) on trouve deux types de domaines. Le premier est une région homogène où les trois constituants sont miscibles et le deuxième contient deux phases liquides en équilibre (le coacervat et la phase diluée).

Une analyse des courbes binodales sur la figure (23) nous montre l'effet de la température sur les deux régions diphasiques. Par élévation de la température l'aire de la région diphasiques liquide-liquide augmente dans la zone proche du binaire H<sub>2</sub>O/NW342 mais diminue dans la zone proche du binaire H<sub>2</sub>O/chrome, cela est dû à l'augmentation de la solubilité du chrome dans l'eau.

Figure-23- Diagramme de phases isotherme : eau/NW342/Cr<sup>3+</sup>

(a) 40°C, (b) 50°C.

L'augmentation de la température produit également une séparation de phases dans la région où les concentrations en chrome et en tensioactif sont les plus faibles et avec NW342 la zone d'équilibre liquide-liquide disparaît par élévation de la température. Dans la zone voisine du binaire chrome/eau on observe une région homogène, cela signifie que dans ces conditions le chrome est complètement miscible à l'eau en présence de faible quantité de tensioactif ce qui pour un procédé d'extraction est très important. Lorsque la température passe de 40°C à 50°C la région d'immiscibilité est nettement favorisée c'est-à-dire que la quantité de tensioactif nécessaire pour solubiliser le métal augmente lorsque la température s'élève ce qui a été aussi observé par Kahlweit (1991) sur d'autres tensioactifs.

On sait que les solutions micellaires des alcools polyéthoxylés sont sensibles à la température car leurs groupes hydrophiles se désolvatent progressivement au cours du chauffage ce qui favorise la réduction de la solubilité du tensioactif et par conséquent la séparation de phases. D'autre part plus la température sera élevée plus le groupement hydrophobe sera volumineux par rapport au volume hydrophile ce qui suggère la formation de larges agrégats. L'apport thermique peut également participer à l'accroissement des forces de déplétion qui favorisent l'instabilité des micelles.

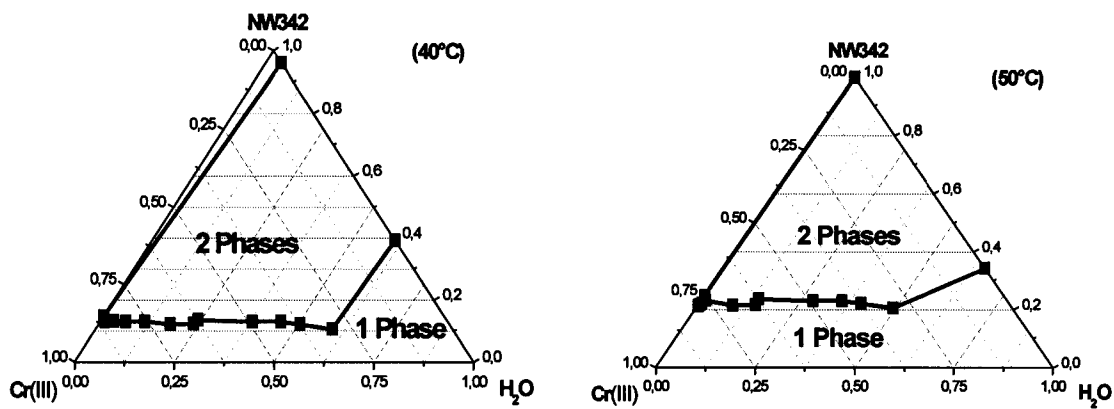


Figure-23- Diagramme de phases isotherme : eau/NW342/Cr<sup>3+</sup>  
(a) 40°C, (b) 50°C.

L'augmentation de la température produit également une séparation de phases dans la région où les concentrations en chrome et en tensioactif sont les plus faibles et avec NW342 la zone d'équilibre liquide-liquide disparaît par élévation de la température. Dans la zone voisine du binaire chrome/eau on observe une région homogène, cela signifie que dans ces conditions le chrome est complètement miscible à l'eau en présence de faible quantité de tensioactif ce qui pour un procédé d'extraction est très important. Lorsque la température passe de 40°C à 50°C la région d'immiscibilité est nettement favorisée c'est-à-dire que la quantité de tensioactif nécessaire pour solubiliser le métal augmente lorsque la température s'élève ce qui a été aussi observé par Kahlweit (1991) sur d'autres tensioactifs.

On sait que les solutions micellaires des alcools polyéthoxylés sont sensibles à la température car leurs groupes hydrophiles se désolvatent progressivement au cours du chauffage ce qui favorise la réduction de la solubilité du tensioactif et par conséquent la séparation de phases. D'autre part plus la température sera élevée plus le groupement hydrophobe sera volumineux par rapport au volume hydrophile ce qui suggère la formation de larges agrégats. L'apport thermique peut également participer à l'accroissement des forces de déplétion qui favorisent l'instabilité des micelles.

## X. 2. 2- Effet du tensioactif

La nature du tensioactif joue aussi un rôle essentiel sur le comportement de la zone diphasique. Analysant maintenant l'influence des alcools polyéthoxylés dans un système ternaire contenant de l'eau et du chrome (III) (figure 24).

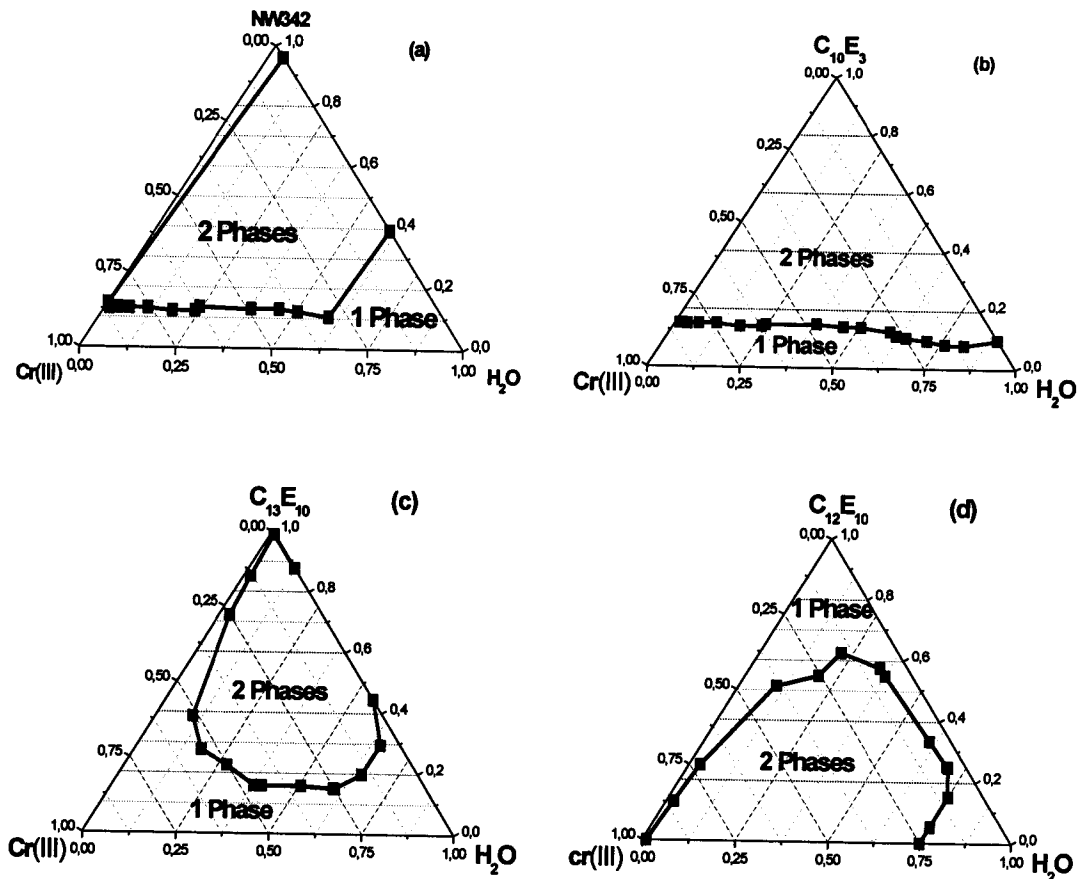


Figure-24- Diagramme de phases isotherme : eau/tensioactif/Cr<sup>3+</sup> à 40°C

(a) NW342, (b) oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>, (c) oxo-C<sub>13</sub>E<sub>10</sub>, (d) C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>.

Cette figure nous révèle que lorsque le caractère hydrophobe du tensioactif augmente la zone diphasique liquide-liquide s'étend considérablement. Même si le nombre de chaînons d'oxydes d'éthylène des tensioactifs est proche il apparaît que l'ajout de chaînons oxyde propylène suffit à l'accroissement du caractère hydrophobe du tensioactif ce qui justifie l'ampleur de la variation de l'isotherme de solubilité. On peut donc affirmer que l'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>P<sub>4</sub>E<sub>2</sub> a tendance à générer des coacervats plus concentrés que celui d'oxo-C<sub>10</sub>E<sub>3</sub>.

D'autres variables pourraient aussi provoquer de telles changements de la région d'immiscibilité par exemple la réduction du caractère hydrophile du tensioactif par

allongement de la chaîne hydrocarbonée ou diminution du nombre de motifs éthyloxy. Ce phénomène est en relation avec la température de trouble du tensioactif.

### X. 2. 3- Effet de la longueur de la chaîne hydrophobe

La longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif possède également une influence importante sur le comportement de la zone diphasique. La figure ci-dessous montre cet effet.

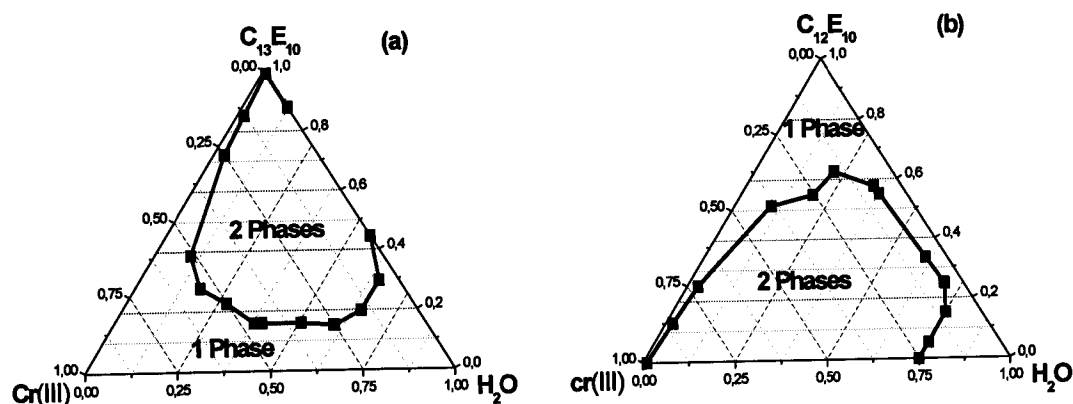


Figure-25- Diagramme de phases isotherme : eau/tensioactif/ $\text{Cr}^{3+}$  à  $40^\circ\text{C}$

(a) oxo- $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$ , (b)  $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ .

Sur cette figure nous voyons que la région diphasique est plus proche du binaire chrome/tensioactif dans le cas du  $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$  que dans le cas du  $\text{C}_{13}\text{E}_{10}$ . On peut aussi remarquer que l'augmentation du nombre de carbones dans la chaîne hydrophobe provoque un élargissement de la zone diphasique mais en général l'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif est moins important que l'effet du nombre d'oxyde d'éthylène.

## XI - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence les principales caractéristiques des solutions aqueuses de tensioactifs choisis. Cette étude nous a permis de tirer certaines conclusions :

➤ Les régressions multilinéaires obtenues à partir de données de la littérature sur des propriétés des alcools polyéthoxylés (HLB, point de trouble, CMC) en fonction de leur formule chimique fournissent des équations à variables multiples présentant des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,998 qui permettent donc des interpolations sûres de ces propriétés.



- Les tensioactifs étudiés présentent des « caractères effectifs » très proche, la concentration micellaire critique étant de l'ordre de  $10^{-3}$  mol/l, elle est tout à fait dans la gamme habituelle pour des tensioactifs non ioniques ;
- De l'étude de l'adsorption gaz-liquide des alcools polyéthoxylés il ressort que la surface minimale par tête polaire du tensioactif  $A_{CMC}$  augmente selon  $oxo-C_{10}E_3 < oxo-C_{13}E_{10} < C_{12}E_{10} < oxo-C_{10}E_3P_4E_2$  et les valeurs d'excès superficiel ( $\Gamma_{max}$ ) suivent donc l'ordre inverse ;
- Le processus de micellisation est spontané ( $\Delta G_{mic} < 0$ ). Pour les alcools polyéthoxylés la micellisation est endothermique ( $\Delta H_{mic} > 0$ ) mais la variation d'entropie ( $\Delta S_{mic} > 0$ ) associée est positive et augmente avec la température. Le terme entropique est la force de la micellisation ;
- L'adsorption à l'interface eau-air est plus favorable énergétiquement que la micellisation :  $\Delta G_{mic} - \Delta G_{ads} > 0$ . Il faut donc fournir du travail pour transférer des monomères d'alcools polyéthoxylés de la surface vers la micelle dans le milieu aqueux.
- Les anions structurant tels que  $Cl^-$  ont tendance à déshydrater les unités oxyde d'éthylène et à relarguer le tensioactif abaissant ainsi son point de trouble. D'autre part le phénomène inverse est observé avec l'ion destructurant  $SCN^-$  (provenant d'interactions renforcées entre les groupes hydrophiles et les molécules d'eau). Donc l'ajout d'électrolytes ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ) diminue le point de trouble des systèmes de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, mais que cette diminution dépend énormément de la nature de l'anion de l'électrolyte.
- Le point de trouble des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés augmente avec le nombre d'oxyde d'éthylène dans la chaîne hydrophile du tensioactif et diminue avec l'allongement de la chaîne hydrophobe.
- L'addition de SDBS à une solution micellaire de tensioactif non ionique entraîne la formation de micelles mixtes chargées ce qui conduit à une élévation considérable du point de trouble.

A partir des diagrammes de phases ternaires eau/tensioactif/ soluté on peut conclure que :

- L'étude des diagrammes ternaires eau/tensioactif/métal a permis de mieux comprendre l'effet de métal sur le point de trouble ;
- La détermination des régions de miscibilité des systèmes eau/tensioactif/soluté nous révèle les régions diphasiques favorables à l'extraction ;

➤ L'ajout de tensioactif au domaine diphasique eau-soluté favorise le transfert du soluté vers le coacervat.

Ce travail permet de mettre au point quelques règles générales en termes de critère de choix d'un tensioactif pour la mise en oeuvre d'un procédé d'extraction par point de trouble :

❖ La solubilité du tensioactif dans l'eau au-dessous du point de trouble doit être aussi faible que possible ; en effet cette condition garantit une perte minimale de tensioactif dans la phase diluée ;

❖ La solubilité ou l'affinité du polluant avec le tensioactif peut être décrite par l'influence du soluté sur le point de trouble qui elle-même reflète l'importance des interactions avec les micelles de tensioactif.

*Chapitre III :*

PROCEDES D'EXTRACTION  
DU CHROME (III).



## Chapitre III : *PROCEDES D'EXTRACTION*

### *DU CHROME (III)*

I. Introduction .....	115
II. Réactifs, solutés et solvants utilisés.....	115
III. Mode opératoire .....	116
III.1 Purification du tensioactif $C_{10}E_3$ .....	116
III.2 Mise en œuvre de la membrane liquide .....	117
III.3 Procédure d'extraction.....	118
III.3.1 Extraction par point de trouble.....	118
III.3.2 Extraction liquide-liquide.....	118
III.3.3 Extraction par membrane liquide supportée.....	118
IV- Caractéristiques des métaux lourds.....	119
V- Méthodes d'analyse utilisées.....	122
V.1 Analyse par spectroscopie (ICP) .....	123
V.2 Analyse par UV-Visible .....	124
VI- Extraction par point de trouble .....	128
VI.1 Choix du tensioactif à étudier .....	128
VI.2 Agrégation de tensioactifs .....	130
VI. 2.1 Etude du phénomène de micellisation .....	130
VI.2.2 Formation des micelles mixtes .....	131
VI.3 Concentration micellaire critique et point de trouble des micelles mixtes .....	133
VI.4 Extraction du chrome (III) .....	135
VI.4.1 Effet de la concentration du tensioactif non ionique sur l'extraction .....	135
VI.4.1.1 Pourcentage d'extraction .....	135
VI.4.1.2 Fraction volumique du coacervat .....	137
VI.4.1.3 Facteur de concentration .....	138
VI.4.1.4 Le coefficient de partage .....	140
VI.4.1.5 Concentration résiduelle en tensioactif .....	141
VI.4.2 Effet du tensioactif anionique (SDBS) sur l'extraction .....	144
VI.4.2.1 Pouvoir d'extraction .....	144
VI.4.2.2 Fraction volumique du coacervat .....	146
VI.4.3 Effet de la température sur l'extraction .....	147
VI.4.4 Effet de NaCl sur l'extraction .....	148
VI.4.5 Effet du pH sur l'extraction .....	149
VI.5 Cinétique de séparation de phases .....	152
VI.5.1 Ordre des réactions .....	153
VI.5.1.1 Diffusion à travers le coacervat .....	154
VI.5.1.2 Diffusion à travers le coacervat .....	154
VI.5.1.3 Transfert de masse par réaction chimique .....	154
VI.6 Formation du complexe métallique .....	155
VII- Extraction liquide-liquide .....	156

<b>VII.1 Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le D2EHPA.....</b>	<b>156</b>
<b>VII.1.1 Cinétique d'extraction du chrome (III) .....</b>	<b>156</b>
<b>VII.1.2 Extraction du chrome (III) en présence de KCl .....</b>	<b>157</b>
<b>VII.2 Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le TOPO .....</b>	<b>162</b>
<b>VII.2.1 Cinétique d'extraction du chrome (III) .....</b>	<b>162</b>
<b>VII.2.2 Extraction du chrome (III) en présence de KCl .....</b>	<b>163</b>
<b>VII.3 Extraction liquide-liquide du chrome (III) par le mélange D2EHPA/TOPO .....</b>	<b>164</b>
<b>VII.3.1 Cinétique d'extraction du chrome (III) .....</b>	<b>164</b>
<b>XI. Conclusion .....</b>	<b>219</b>



## I- Introduction

Après avoir réalisé une étude physico-chimique et thermodynamique des systèmes tensioactif/soluté/eau choisis dont les résultats ont été représentés dans le chapitre précédent, nous avons entamé les essais d'extraction d'un soluté ajouté volontairement dans l'eau comme modèle de polluant. Les solutions modèles d'effluents choisies ont une concentration initiale constante en chrome (III) de 0,15% massique. Les coacervats utilisés sont des solutions aqueuses concentrées de tensioactifs non ioniques (alcools polyéthoxylés).

Le premier objectif de ce chapitre réside dans le choix du tensioactif le plus performant pour le procédé d'extraction par coacervat des polluants métalliques à partir de solutions synthétiques, visant la dépollution des rejets industriels chargés en métaux dangereux pour l'environnement. Dans cette perspective, il conviendra d'analyser l'évolution que chaque tensioactif provoque sur les principaux paramètres qui gouvernent l'efficacité de la technique. Pour cela nous utilisons des micelles mixtes formées de tensioactifs non ioniques et anioniques pour complexer notre cation métallique qu'est le chrome (III). On élimine ainsi l'emploi des agents complexant permettant une solubilisation facile des ions dans les micelles ; mais coûteux donc peu intéressant du point de vue industriel.

Dans une deuxième partie nous nous proposons de déterminer les paramètres fondamentaux de la solubilisation micellaire de l'extraction. Nous allons d'abord tracer les courbes d'équilibre des diagrammes ternaires isothermes puis déterminer le coefficient de partage des solutés ( $\log K_{CD}$ ) ainsi que la constante d'équilibre de solubilisation micellaire ( $K_S$ ). Enfin nous évaluerons l'influence du pH sur le coefficient de partage des solutés. La connaissance de ces coefficients sera l'occasion d'examiner plus précisément les mécanismes d'interaction entre les solutés et les micelles.

Ensuite nous étudierons l'extraction de nos cations métalliques du chrome (III) par membrane liquide supportée ainsi que par extraction liquide-liquide.

Nous terminerons ce chapitre par l'étude comparative entre les trois méthodes d'extraction (liquide-liquide, par membrane liquide supportée et par coacervat) d'une solution chromique.

## II- Réactifs, solutés et solvants utilisés

Nous avons utilisé dans ce chapitre le chrome (III) comme polluant métallique. Les caractéristiques générales des nitrates de chrome sont: la formule chimique du nitrate est

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ; sa masse molaire est de 400,14 g/mol avec une pureté minimum de 98,0% massique. Ce produit a été fourni par Fluka.

Les réactifs et les solvants employés dans ce présent chapitre ainsi que leurs fournisseurs sont le chlorure de sodium (NaCl), le thiosyanate de sodium (NaSCN), le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) fournis par Merck ; le chlorure de potassium (KCl), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et l'acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) de marque Fluka ; l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et l'acide chlorhydrique (HCl) fournis par Aldrich. L'eau déminéralisée a été utilisée dans tout ce qui suit.

### III- Mode opératoire

#### III. 1- Purification du tensioactif $\text{C}_{10}\text{E}_3$

Les alcools polyéthoxylés utilisés dans ce travail sont des molécules de synthèse obtenues par fixation d'un condensat d'oxyde d'éthylène qui impose son caractère hydrophile sur une molécule d'alcool à chaîne linéaire (alcool gras) ou pouvant comporter une ramification (alcool oxo) en présence d'un catalyseur alcalin. Des catalyseurs acides sont employés pour fournir une distribution plus étroite d'oxyde d'éthylène. Outre les produits recherchés, il peut rester dans le mélange final de petites quantités d'alcools n'ayant pas réagi avec le polyéthylèneglycol (PEG) issu de la condensation d'oxyde d'éthylène sur lui-même et des traces de catalyseurs neutralisées. Au premier contact du tensioactif avec l'eau, les polyéthylèneglycols très solubles se concentrent dans la phase diluée. Les alcools résiduels présentent évidemment le comportement inverse.

Selon le type de tensioactif et sa concentration dans l'eau, la concentration en polyols polyéthylèneglycols dans la phase diluée change. Pour notre tensioactif  $\text{C}_{10}\text{E}_3$  fournis par la SEPPIC, les polyols commencent à se manifester dans la phase diluée après extraction au-delà d'une concentration initiale en tensioactif «  $C_0$  » égale à 4%. En utilisant des concentrations de tensioactif brut supérieures à 4% massique, l'extraction par coacervat révèle alors une phase diluée polluée par les polyols. Le procédé d'extraction par coacervat perd alors tout son intérêt.

Un « lavage » du tensioactif avant son utilisation dans une extraction par coacervat est donc indispensable. Ce lavage doit être effectué avec une quantité minimale d'eau. Pour un tensioactif à point de trouble très bas comme le notre, la quantité minimale d'eau nécessaire pour éliminer les polyols, par traitement à 95°C est de 25% massique. Cette valeur a été trouvée par une méthode d'essai-erreur. Donc le  $\text{C}_{10}\text{E}_3$  lavé est un coacervat riche en

tensioactif à savoir 98,7% massique d'oxo- $C_{10}E_3$  obtenu après chauffage à 95°C et décantation d'un mélange à 75% massique de  $C_{10}E_3$  brut et 25% d'eau pure jusqu'à l'obtention de l'équilibre entre le coacervat et la phase diluée. Ce coacervat peut alors être utilisé en boucle dans un procédé d'extraction d'un soluté à caractère acide ou basique avec régénération par changement de pH.

### III. 2- Mise en œuvre de la membrane liquide

La membrane utilisée lors de l'extraction par membrane liquide supportée est de type GVHP 04700 ; fournies par Millipore. Elle est conçue d'un matériau polymérique de type polyvénylidène difluoré « PVDF » dont le diamètre est de 47mm, la taille des pores est de 0,22 $\mu$ m, la porosité de 75%, l'épaisseur de 125  $\mu$ m, la température maximale de travail est de 85°C, la surface est plane et blanche (figure 1).

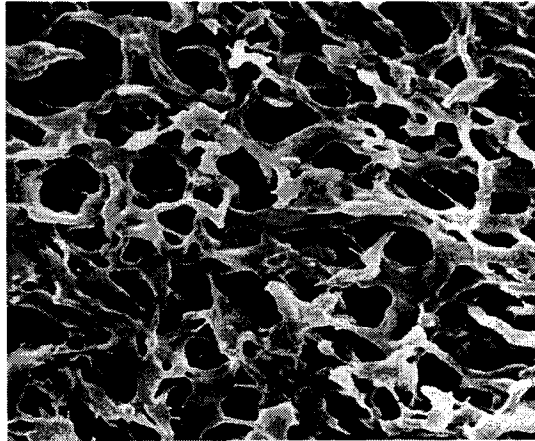


Figure-1- Vue microscopique du support de membrane liquide (PVDF)

Des solutions d'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique « D2EHPA » 0,17M ; de trioctylphosphine oxyde « TOPO » 0,11M et d'un mélange de 15% de D2EHPA et de 10% de TOPO sont préparées en solubilisant respectivement 0,27g ; 4,11g et (5,24g et 4,11g V/V) dans 30 ml de dichlorométhane. Le mélange organique ainsi obtenu est versé dans une boîte de pétri en présence de la membrane. Cette dernière reste immergée pendant une journée entière pour qu'elle soit imprégnée.



### III. 3- Procédure d'extraction

#### III. 3. 1- Extraction par point de trouble

Nous avons préparé une solution de chrome (III) à 0,15 % massique (1,5g/l) dans l'eau déminéralisée, à laquelle nous avons ajouté un tensioactif soit le NW342 soit le C<sub>10</sub>E<sub>3</sub> à des concentrations différentes (1%, 2%, 4%, 6%, 8%). Dans des éprouvettes de 25ml préalablement lavées et séchées, on introduit 25ml de chaque solution de tensioactif renfermant le soluté. Selon la température de trouble du tensioactif, les éprouvettes sont ensuite chauffées dans une étuve de précision à la température désirée pendant 24 heures pour permettre une décantation complète des deux phases (coacervat et phase diluée) et une stabilisation de leur composition (établissement de l'équilibre). Après cette étape de décantation, les volumes des deux phases sont relevés, cette information est nécessaire pour déterminer la fraction volumique de la phase de coacervat et le pourcentage de soluté extrait. Toujours à température constante, on prélève au moyen d'une seringue un échantillon de phase diluée. Les concentrations résiduelles en tensioactif et en soluté après extraction sont ainsi déterminées. On calcule ensuite par un bilan de matière le pourcentage d'extraction du soluté.

#### III. 3. 2- Extraction liquide-liquide

On mélange 60 ml de la phase aqueuse (solution de chrome (III) à 10,24 g/l, pH = 2,05) ; 0,3ml d'une solution de HCl concentré et 30 ml de la phase organique (solution de D2EHPA 0,17M, de TOPO 0,11M ou un mélange de 15% de D2EHPA et de 10% de TOPO dans le dichlorométhane), et on agite pendant trois heures. Des prélèvements de 1 ml de la solution de chrome (III) et 0,5 ml de la solution organique (D2EHPA, TOPO ou du mélange D2EHPA/TOPO) sont effectués à différents temps (20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 mn). Le rapport  $V_{aq} / V_{org} = 2$  est maintenu pour toutes les expériences. Les échantillons sont analysés par UV-Visible afin de quantifier le chrome présent.

Ce protocole d'extraction est effectué en absence et en présence de KCl.

#### III. 3. 3- Extraction par membrane liquide supportée

Les extractions par la membrane liquide supportée « EMLS » sont effectuées à l'aide d'une cellule en téflon fabriquée au sein de notre laboratoire, constituée de deux blocs en téflon dits « compartiments » entre lesquels est placée une membrane liquide (polyvénylidène



difluoré PVDF), imprégnée avec un extractant organophosphoré dilué dans un solvant adéquat.

La solution du compartiment gauche, dite « phase de donneur » ou « phase d'alimentation » contient les éléments à extraire, et celle de droite, dite « phase d'accepteur » contient la solution d'épuration, ces deux solutions sont agitées à la même vitesse à l'aide d'agitateurs mécaniques.

On injecte 50 ml de la solution de chrome (III) 10,24 g/l à pH = 2,05 dans le compartiment d'alimentation et 50 ml de la solution d'acide chlorhydrique 2M à pH = 0,3 dans le compartiment d'épuration ; soit simultanément, le système est dit alors « continu » soit par alternance et le système est « discontinu ». La membrane est imprégnée pendant une journée dans le D2EHPA 0,17M, dans le TOPO 0,11M ou dans un mélange de 15% de D2EHPA et de 10% de TOPO. La membrane liquide est positionnée par serrage entre les deux phases précédentes. L'agitation est assurée dans les deux compartiments. Des prélèvements de 1ml de la phase acide ont été effectués à différents temps (20, 30, 60, 90, 120, 150 et 180mn). Les échantillons ainsi prélevés ont été analysés par UV-Visible en vue de quantifier le chrome présent.

Il est à noter que les deux compartiments (alimentation et épuration) sont lavés pendant 15mn avec des solutions aqueuses aux mêmes pH de travail après chaque utilisation de la membrane.

Ce protocole d'extraction est effectué lui aussi soit en absence soit en présence de KCl.

## **IV- Caractéristiques des métaux lourds**

Les éléments qui ont permis d'orienter le choix du métal à étudier sont l'aspect toxicité et l'aspect quantitatif. Donc, il nous a paru intéressant d'étudier l'extraction du chrome (III). La concentration choisie pour simuler un rejet industriel est de 1,5g/l ce qui correspond environ à 2500 fois la concentration permise.

On rappellera tout d'abord qu'un bon nombre de propriétés physiques des métaux telles que la densité, les points de fusion ou d'ébullition notamment sont liées à la taille des atomes. Pourtant, comme le nuage électronique d'un atome ne possède pas de limite bien définie, la taille des atomes est difficilement accessible. Il est cependant possible d'estimer un rayon atomique en considérant les atomes comme des sphères liées l'une à l'autre dans un corps pur. Cette grandeur reflète la force avec laquelle les électrons sont liés au noyau correspondant. Plus la charge de ce dernier est importante, plus les électrons sont liés fortement, et plus le rayon atomique est petit.



Lorsqu'un électron se trouve au voisinage d'un atome, ce dernier peut exercer une force attractive sur cet électron étranger. L'intensité de cette force est une mesure de l'électronégativité. Ainsi, un atome a tendance à former un cation si l'énergie d'ionisation et son affinité électronique sont faibles : il présente alors une électronégativité faible. A l'inverse, si deux valeurs sont élevées, l'atome a tendance à former un anion : son électronégativité est élevée.

Lorsqu'on arrache un ou plusieurs électrons les répulsions électron-électron diminuent alors que la charge nucléaire reste inchangée par conséquent, le cation est plus petit que l'atome neutre correspondant (Cotton, 1988).

Le fait d'étudier l'extraction des cations métalliques par coacervat oblige à s'intéresser à l'hydratation des ions lorsqu'ils sont dispersés au sein d'un grand nombre d'autres molécules qui constituent le solvant « l'eau » ; l'action de cet environnement s'exerce en particulier par l'intermédiaire des forces attractives et répulsives entre les ions et les molécules d'eau. L'atome oxygène de la molécule d'eau étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène ; donne naissance à une charge partielle négative sur l'oxygène. Au contraire, les atomes d'hydrogène portent une charge partielle positive. Comme des charges opposées s'attirent, un ion positif placé dans l'eau s'entoure de molécules d'eau dont les oxygènes sont dirigés vers le cation. Inversement, un ion négatif est entouré de molécules d'eau dont les hydrogènes sont dirigés vers l'anion (Cotton, 1988 ; Gerschel, 1995). La forte liaison entre les molécules d'eau et l'ion (devenu un ion hydraté) réduit considérablement les mouvements de ces molécules, ce qui abaisse l'entropie.

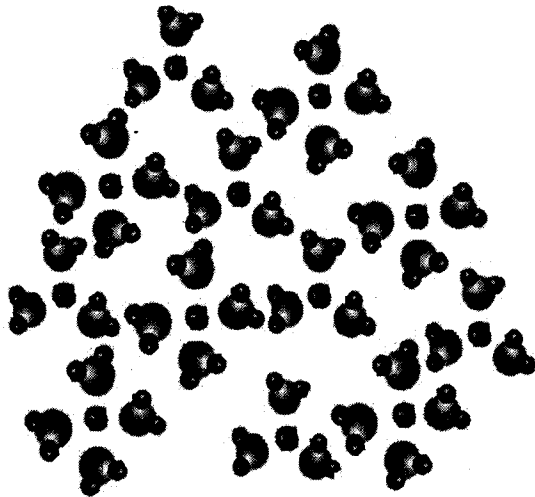


Figure-2- Hydratation d'ions



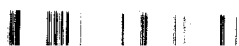
D'une manière générale, la force d'interaction entre les ions et les molécules d'eau augmente avec la charge des ions et, est inversement proportionnelle à leur taille. Il est ainsi permis de penser que les valeurs de l'enthalpie d'hydratation  $\Delta_h H$  et du rayon ionique d'hydratation (RH) sont associées à la charge et à la taille des ions. A ce propos, il est intéressant de préciser que l'enthalpie d'hydratation est l'opposée de l'énergie nécessaire pour détacher les molécules d'eau d'un ion. Cette énergie est gouvernée par l'interaction électrostatique entre les ions porteurs de charges et les dipôles associés aux molécules de solvant. En résumé, l'énergie d'hydratation d'un cation dépend de sa charge et de son rayon comme l'indique la loi de Coulomb mais, elle dépend également de l'électronégativité de l'élément considéré. Il s'avère utile de relever que le nombre de molécules d'eau liées à un ion (nombre d'hydratation) n'est pas très bien défini. Aussi, suivant diverses molécules expérimentales (mobilité, entropie, chaleur spécifique, etc.) on obtient des résultats divergents.

Le tableau (1) rassemble les propriétés les plus importantes du chrome qui peuvent exercer une influence considérable sur les interactions entre les cations et les agrégats micellaires mixtes, c'est pourquoi une analyse simplifiée de quelques propriétés a fait l'objet de cette section.

Tableau-1- Propriétés physico-chimiques du chrome.

Classification périodique	VI B
Numéro atomique	24
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) à 20°C	7,19
Masse atomique (g/mol)	51.9986
Couche externe électronique	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Rayon ionique (nm)	0,061
Rayon ionique d'hydratation RH (Å°)	4,61
Enthalpie d'hydratation ( $\Delta_h H$ ) (KJ/mol)	-4402
Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol) à 20°C	7,23
Electronégativité de Pauling	1.66
Energie de première ionisation (KJ/mol)	652,9

Le chrome découvert en 1797 par Vauquelin, est isolé pour la première fois en 1798. Il existe dans la nature sous forme de dérivés, et sa forme pure est obtenue par électrolyse ou



difluoré PVDF), imprégnée avec un extractant organophosphoré dilué dans un solvant adéquat.

La solution du compartiment gauche, dite « phase de donneur » ou « phase d'alimentation » contient les éléments à extraire, et celle de droite, dite « phase d'accepteur » contient la solution d'épuration, ces deux solutions sont agitées à la même vitesse à l'aide d'agitateurs mécaniques.

On injecte 50 ml de la solution de chrome (III) 10,24 g/l à pH = 2,05 dans le compartiment d'alimentation et 50 ml de la solution d'acide chlorhydrique 2M à pH = 0,3 dans le compartiment d'épuration ; soit simultanément, le système est dit alors « continu » soit par alternance et le système est « discontinu ». La membrane est imprégnée pendant une journée dans le D2EHPA 0,17M, dans le TOPO 0,11M ou dans un mélange de 15% de D2EHPA et de 10% de TOPO. La membrane liquide est positionnée par serrage entre les deux phases précédentes. L'agitation est assurée dans les deux compartiments. Des prélèvements de 1ml de la phase acide ont été effectués à différents temps (20, 30, 60, 90, 120, 150 et 180mn). Les échantillons ainsi prélevés ont été analysés par UV-Visible en vue de quantifier le chrome présent.

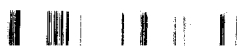
Il est à noter que les deux compartiments (alimentation et épuration) sont lavés pendant 15mn avec des solutions aqueuses aux mêmes pH de travail après chaque utilisation de la membrane.

Ce protocole d'extraction est effectué lui aussi soit en absence soit en présence de KCl.

## **IV- Caractéristiques des métaux lourds**

Les éléments qui ont permis d'orienter le choix du métal à étudier sont l'aspect toxicité et l'aspect quantitatif. Donc, il nous a paru intéressant d'étudier l'extraction du chrome (III). La concentration choisie pour simuler un rejet industriel est de 1,5g/l ce qui correspond environ à 2500 fois la concentration permise.

On rappellera tout d'abord qu'un bon nombre de propriétés physiques des métaux telles que la densité, les points de fusion ou d'ébullition notamment sont liées à la taille des atomes. Pourtant, comme le nuage électronique d'un atome ne possède pas de limite bien définie, la taille des atomes est difficilement accessible. Il est cependant possible d'estimer un rayon atomique en considérant les atomes comme des sphères liées l'une à l'autre dans un corps pur. Cette grandeur reflète la force avec laquelle les électrons sont liés au noyau correspondant. Plus la charge de ce dernier est importante, plus les électrons sont liés fortement, et plus le rayon atomique est petit.



Lorsqu'un électron se trouve au voisinage d'un atome, ce dernier peut exercer une force attractive sur cet électron étranger. L'intensité de cette force est une mesure de l'électronégativité. Ainsi, un atome a tendance à former un cation si l'énergie d'ionisation et son affinité électronique sont faibles : il présente alors une électronégativité faible. A l'inverse, si deux valeurs sont élevées, l'atome a tendance à former un anion : son électronégativité est élevée.

Lorsqu'on arrache un ou plusieurs électrons les répulsions électron-électron diminuent alors que la charge nucléaire reste inchangée par conséquent, le cation est plus petit que l'atome neutre correspondant (Cotton, 1988).

Le fait d'étudier l'extraction des cations métalliques par coacervat oblige à s'intéresser à l'hydratation des ions lorsqu'ils sont dispersés au sein d'un grand nombre d'autres molécules qui constituent le solvant « l'eau » ; l'action de cet environnement s'exerce en particulier par l'intermédiaire des forces attractives et répulsives entre les ions et les molécules d'eau. L'atome oxygène de la molécule d'eau étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène ; donne naissance à une charge partielle négative sur l'oxygène. Au contraire, les atomes d'hydrogène portent une charge partielle positive. Comme des charges opposées s'attirent, un ion positif placé dans l'eau s'entoure de molécules d'eau dont les oxygènes sont dirigés vers le cation. Inversement, un ion négatif est entouré de molécules d'eau dont les hydrogènes sont dirigés vers l'anion (Cotton, 1988 ; Gerschel, 1995). La forte liaison entre les molécules d'eau et l'ion (devenu un ion hydraté) réduit considérablement les mouvements de ces molécules, ce qui abaisse l'entropie.

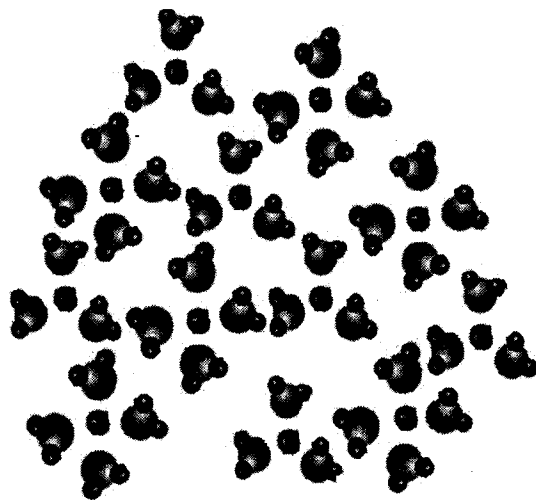
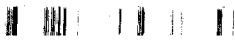


Figure-2- Hydratation d'ions



de métaux ou de métalloïdes dans des fluides biologiques, l'analyse d'échantillons géologiques, l'analyse d'effluents industriels, etc.

## V. 1- Analyse par spectroscopie (ICP)

La spectrométrie d'émission atomique repose sur l'étude des photons émis lors de la désexcitation radiative d'électrons entre un état de forte énergie et un état de plus faible énergie. L'excitation de l'atome est obtenue par un apport d'énergie extérieur sous forme thermique (flamme ou plasma), électrique (arc ou étincelle) ou optique (laser). La transition entre deux niveaux d'énergie quantifiée se traduit par l'émission d'un quantum d'énergie (potentiel d'énergie)  $h\nu$  correspondant à l'émission d'une raie de longueur d'onde  $\lambda$ . L'intensité d'une raie d'émission (liée au nombre de photon émis) est proportionnelle au nombre d'atomes introduits dans la source excitatrice.

Pour être excité l'échantillon doit être atomisé c'est-à-dire dissocié en atomes ou en ions libres. Tous les éléments ayant une énergie d'ionisation inférieure à 8 eV sont totalement ionisés ; le taux d'ionisation reste élevé pour les autres. D'autre part, étant donné les températures atteintes dans le plasma (4000°C à 8000°C) tous les composés moléculaires sont dissociés. La sensibilité est donc identique pour pratiquement tous les éléments. La quantification se fait par détection des photons émis par les atomes et les ions excités. La méthode permet de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon et non la forme chimique sous laquelle l'élément se trouve. Au cours de l'analyse, l'échantillon doit être mis sous forme finement divisée (aérosol) pour que les transferts thermiques soient plus rapides étant donné les faibles temps de séjours dans le plasma.

Le spectromètre ICP comprend les éléments suivants :

- un système d'introduction d'échantillon qui permet d'amener l'échantillon dans le plasma ;
- un générateur haute fréquence qui apporte l'énergie au plasma ;
- un système optique qui analyse le spectre émis par le plasma ;
- un système de traitement de signal qui permet l'analyse quantitative et qualitative à partir du rayonnement émis.

Le générateur se compose d'une alimentation à haute fréquence et d'un inducteur (qui entoure la torche par laquelle arrive le gaz servant à créer le plasma) dont le nombre de spires délimite la zone d'apport d'énergie et influe sur le temps de séjour des particules. Les

fréquences du générateur les plus utilisées sont soit 27MHz soit 40MHz. Cette dernière permet d'obtenir un fond continu faible (détection améliorée) et offre une meilleure pénétration de l'échantillon dans le plasma. En plus, comme le plasma est avant tout une excellente source d'ionisation grâce à l'utilisation de l'argon et à son fonctionnement à la pression atmosphérique le milieu est chimiquement inerte, il n'y a donc pas de formation de composés intermédiaires stables. Enfin, la puissance détermine le volume et la forme du plasma et dépend du type de matrice étudiée. En analyse, les puissances les plus couramment employées se situent entre 1,0 (milieu aqueux) et 2,5KW (gaz).

Les analyses du chrome ont été effectuées en grande partie sur un spectrophotomètre Jobin Yvon-Ultima 2R, les conditions opératoires étant les suivantes :

1. Température du plasma : 8000°C ;
2. Débit de la pompe : 20,0 ml/min ;
3. Débit du nébuliseur : 0,50ml/min ;
4. Pression du nébuliseur : 3,10 bar ;
5. Longueur d'onde : 283,563 nm.

La spectrométrie d'émission induite par le plasma est une méthode analytique comparative ; elle implique un étalonnage et la quantité des résultats dépend de la représentativité des étalons par rapport aux échantillons. De nombreux facteurs peuvent altérer cette quantité ; il faut donc apporter le plus grand soin quand au choix et à la préparation des étalons. Ils doivent offrir une gamme d'étalonnage suffisamment large permettant d'encadrer les domaines de concentration des éléments à analyser. L'étalonnage le plus courant s'obtient en mesurant l'absorbance de solutions synthétiques de concentrations croissantes en analyte. L'étalonnage consiste à déterminer par régression linéaire une courbe traduisant la relation entre l'intensité et la concentration de chaque solution standard. La concentration de la solution inconnue est alors directement déduite en rapportant sa valeur d'absorbance sur la courbe d'étalonnage préalablement établie. Les concentrations ont été déterminées à l'aide du logiciel Image Navigator.

Les seuils de détection de la spectrométrie d'émission induite par le plasma sont de l'ordre du ng/l.

## **V. 2- Analyse par UV-Visible**

Les autres métaux étudiés ont été analysés par spectrométrie UV-Visible.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm (760nm). L'analyse





spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible. On utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration. On utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

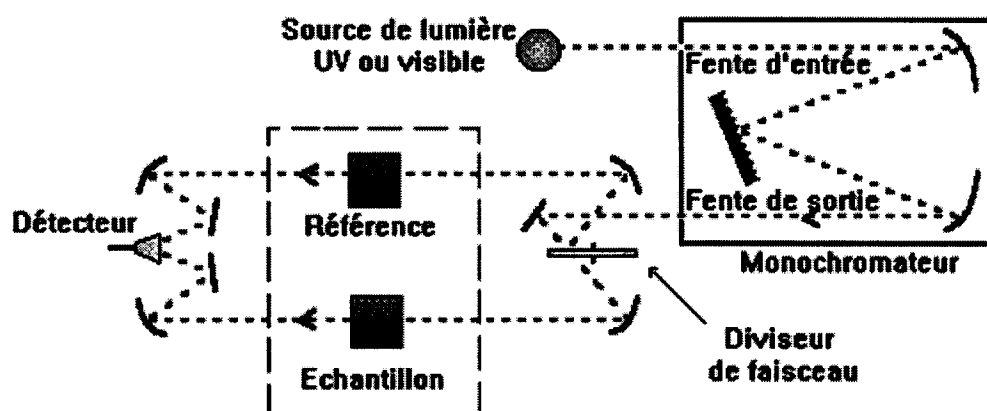


Figure-3- Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles :

➤ **Source lumineuse** : constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652,1nm ; une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm et une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible. Ce type de lampe est très énergétique. Elle fonctionne sous forme de flash, juste au moment de faire une mesure.

➤ **Monochromateur** : L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

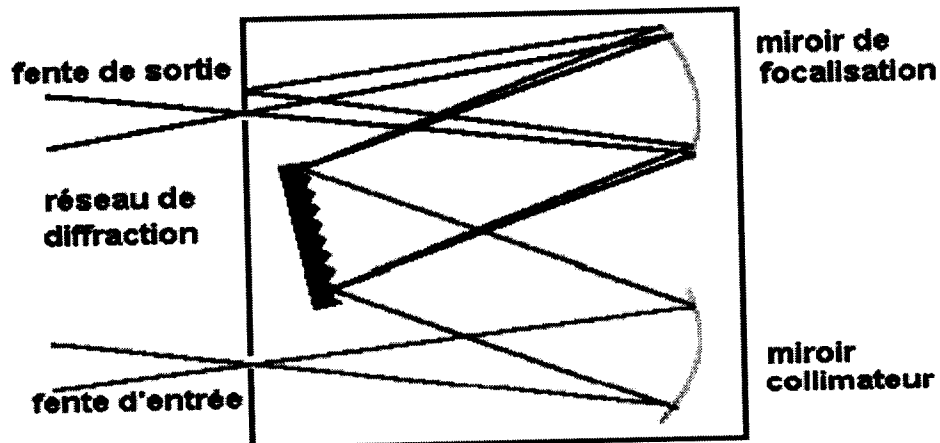


Figure -4-Monochromateur à réseau

➤ **Cuve** : Elle contient soit l'échantillon soit la référence. La longueur de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5cm de trajet optique). Elle doit être transparente aux radiations d'étude. Par exemple en UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

➤ **Détecteur** : qui est soit une photodiode, soit une barrette de diodes ou alors un photomultiplicateur.

1. **Photodiode (semi-conducteur)** : lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron - trou. Le nombre de paires électrons - trous est fonction de la quantité de lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique ;

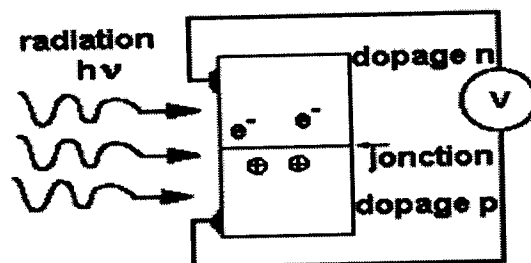


Figure -5-Photodiode

2. **Barrette de diodes** : L'emploi d'une barrette de diodes permet une mesure simultanée sur toute l'étendue du spectre. Une barrette CCD est un alignement de photodiodes de petites dimensions ( $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$ ) qui fonctionnent en intégrateur de lumière. La charge qui apparaît dans une photodiode est proportionnelle à l'exposition, c'est à dire au produit de l'éclairement par le temps de pose et elle dépend de la longueur d'onde. A la fin de la pose, le contenu des capteurs est transféré dans un registre analogique à décalage et une nouvelle pose commence. Ce registre transmet les données mémorisées en mode série, c'est à dire l'une après l'autre à un rythme fixé par l'électronique de commande de la barrette CCD. Ces données apparaissent sous forme de tension. Dans le spectrophotomètre Mécacel, ces tensions sont converties en un tableau de nombres par l'interface qui relie le spectrophotomètre à l'ordinateur. Le logiciel traite ce tableau de valeurs. Couplé à un ordinateur, le spectrophotomètre permet de tracer très rapidement des spectres d'absorption. Le logiciel gère le temps de pose du capteur CCD.

3. **Photomultiplicateur** : Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à  $10^6$  électrons sur l'anode.

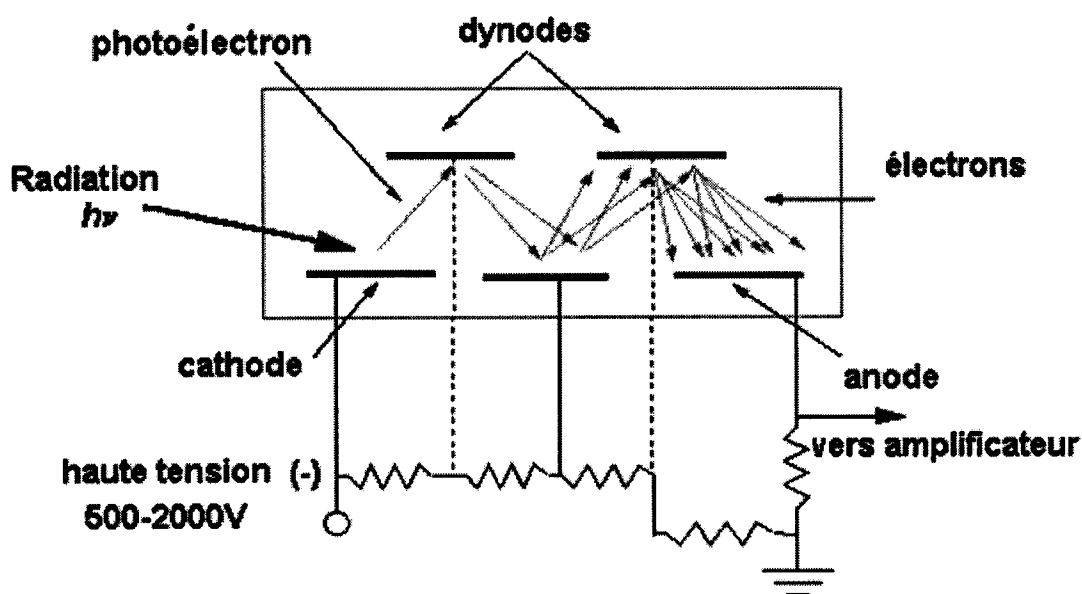


Figure-6- Photomultiplicateur

Les matériaux optiques, à cause de leur opacité dans l'UV limitent l'utilisation au dessus de 180 nm. C'est pourquoi, même dans l'UV proche, on remplace le verre par de la silice (quartz).

Un spectre d'absorption se traduit par le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde  $A = f(\lambda)$ . Quand l'échantillon est en solution, de larges bandes d'absorption, peu nombreuses, sont généralement obtenues. À l'état gazeux, sous faible pression le spectre est plus accidenté et présente une structure de bandes plus nombreuses et plus fines. Mais cet usage est beaucoup plus rare. Une variation d'énergie des molécules ou des atomes apparaît sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. Cette variation d'énergie est la résultante de plusieurs composantes. On est amené à poser :  $E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}}$ . Ces trois termes sont quantifiés et le premier terme correspond aux variations des énergies des électrons de valence. Les énergies mises en jeu sont en accord avec les énergies transportées dans l'UV visible. Quand le rayonnement apporte une énergie  $E = h\nu$  un électron de valence passe dans un niveau excité et le rayonnement incident est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé. La spectroscopie UV visible correspond à des transitions électroniques de l'ordre de  $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## VI- Extraction par point de trouble

### VI. 1- Choix du tensioactif à étudier

Les tensioactifs non ioniques ne donnant pas d'interactions suffisantes fortes avec les cations métalliques nous nous sommes orientés vers l'utilisation de micelles mixtes anioniques, non-ioniques de façon à éviter l'emploi d'agents complexants coûteux, le plus souvent utilisés dans ce type de travaux (Stalikas, 2002 ; Tang, 2004 ; Tandy, 2004). Le tensioactif non ionique servira de support afin d'obtenir une séparation de phase en raison de son point de trouble tandis que l'ajout des tensioactifs anioniques permettra leur interaction dans les micelles neutres en les chargeant négativement ce qui conduira ces agrégats micellaires à complexer les cations métalliques par interactions électrostatiques. Cet artifice a été utilisé par Paleologos (2003) à des fins analytiques en vue de quantifier des traces de chrome de l'ordre de quelques ng/l.

Nous avons choisi comme tensioactifs anioniques le dodécylbenzènesulfonate de sodium « SDBS ». Ce tensioactif est un excellent agent moussant, dispersant, humectant et détergent, c'est pourquoi il est très largement utilisé aussi bien dans les études académiques

2. **Barrette de diodes** : L'emploi d'une barrette de diodes permet une mesure simultanée sur toute l'étendue du spectre. Une barrette CCD est un alignement de photodiodes de petites dimensions ( $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$ ) qui fonctionnent en intégrateur de lumière. La charge qui apparaît dans une photodiode est proportionnelle à l'exposition, c'est à dire au produit de l'éclairement par le temps de pose et elle dépend de la longueur d'onde. A la fin de la pose, le contenu des capteurs est transféré dans un registre analogique à décalage et une nouvelle pose commence. Ce registre transmet les données mémorisées en mode série, c'est à dire l'une après l'autre à un rythme fixé par l'électronique de commande de la barrette CCD. Ces données apparaissent sous forme de tension. Dans le spectrophotomètre Mécacel, ces tensions sont converties en un tableau de nombres par l'interface qui relie le spectrophotomètre à l'ordinateur. Le logiciel traite ce tableau de valeurs. Couplé à un ordinateur, le spectrophotomètre permet de tracer très rapidement des spectres d'absorption. Le logiciel gère le temps de pose du capteur CCD.

3. **Photomultiplicateur** : Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à  $10^6$  électrons sur l'anode.

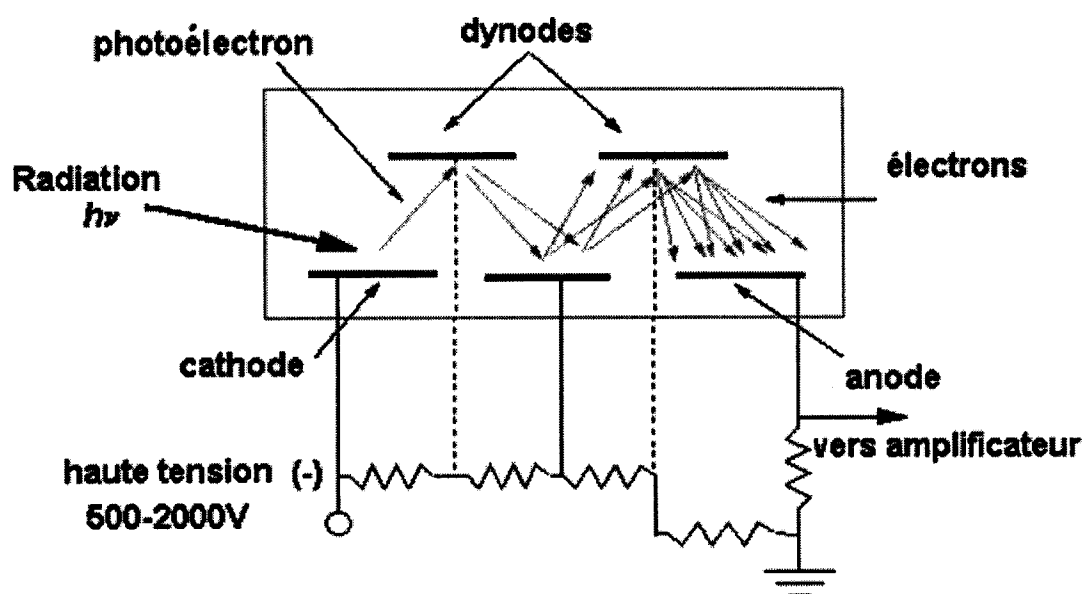


Figure-6- Photomultiplicateur

que dans les formulations industrielles. Alors que la sulfatation se produit par estérification d'un alcool par l'acide sulfurique où le trioxyde de soufre le mécanisme le plus courant de la sulfonation est la substitution électrophile sur un rayon aromatique ; on produit de façon transitoire un complexe sigma qui se réarrange en expulsant le proton. Le SDBS (348,25g/mol) comporte dans sa chaîne hydrophobe 12 atomes de carbone et un noyau benzénique. Il convient de signaler que le point d'attache du noyau benzénique ne se trouve pas sur le premier carbone de la chaîne. Suivant la position d'attache on obtient, toute une variété d'isomères dont les plus courants sont ceux où le benzène se situe à 3-6 carbones de l'extrémité.

Le SDBS (Rhodacal DS-10) fourni par Rhodia, avec une pureté supérieur à 97,5% est un produit d'origine chinoise qui a été utilisé tel quel.

Quand aux tensioactifs non-ioniques, il est impératif qu'ils aient le point de trouble le plus bas possible en vue de minimiser son élévation due à l'ajout des tensioactifs anioniques (SDBS) ; l'oxo- $C_{10}E_3$  (fourni par SEPPIC) et l'oxo- $C_{10}E_3P_4E_2$  (NW342 fourni aussi par SEPPIC) remplissent ces conditions.

D'après notre corrélation empirique qui donne l'évolution de la température de trouble en fonction de la formule chimique des alcools polyéthoxylés (Chapitre II) le point de trouble du composé linéaire  $C_{10}E_3$  semble être d'environ  $-3,0^{\circ}C$  mais, il est malheureusement pas possible d'affirmer avec certitude cette valeur car la corrélation n'est valable que dans l'intervalle  $[0-100]^{\circ}C$ .

Rappelons que les alcools polyéthoxylés sont des molécules de synthèse obtenues par fixation de l'oxyde d'éthylène sur un alcool (ou un mélange d'alcools) à chaîne linéaire ou ramifiée (OXO) en présence d'un catalyseur alcalin. La synthèse fournit un mélange de produits éthoxylés,  $C_iE_j$  avec des distributions de la longueur de chaîne « i » et du nombre de chaînons d'oxydes d'éthylène « j » ; de plus, il est possible comme nous venons de voir plus haut, qu'il reste dans l'échantillon une concentration résiduelle significative d'alcool et de polyols. Ces substances peuvent ainsi changer les propriétés du tensioactif, notamment la concentration micellaire critique et le point de trouble. En outre, en raison de leur forte solubilité dans l'eau, les polyols peuvent se partager d'avantage dans la phase diluée et ainsi la contaminer. Des analyses préliminaires des phases diluées ont confirmé la forte présence de ces substances. Un lavage d'oxo- $C_{10}E_3$  avant son utilisation dans le procédé d'extraction par point de trouble est donc indispensable.