

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'Enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR
D ' EL OUED
FACULTE DE TECHNOLOGIE
Département de génie des procédés et la pétrochimie



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
Présenté pour l'obtention du Diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie de Raffinage

Thème

*Étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-
liquide de mélanges d'hydrocarbures*

Présenté par :

**LACHHEB Idriss
BAFFI Chouaib
KHARFI Salim
DJAOUADI Mohammed
GERMITE Oussama**

Soutenu publiquement : 04/06/2023

Devant le jury composé de:

Président : MCB. Guerrame Abd El Madjid
Examineur : MCA. BOUDOUH Issam
Encadreur : MCB. Lami Nassima

UNIV ELOUED
UNIV ELOUED
UNIV ELOUED

Promotion: 2022/2023



﴿ فَتَعَالَى اللَّهُ الْمَلِكُ الْحَقُّ وَلَا تَعْجَلْ بِالْقُرْآنِ مِنْ قَبْلِ أَنْ يُقْضَىٰ إِلَيْكَ وَحْيُهُ وَقُلْ
رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا ﴾

سورة طه ... الآية (114)

Remerciements

عن أبي هريرة رضي الله عنه أن النبي ﷺ قال: «لا يَفْخُرُ اللهَ مَنْ لا يَفْخُرُ النَّاسَ»

Ô Allah, louange à toi jusqu'à ce que tu sois satisfait et louange à toi si tu tombes malade et louange à toi après satisfaction, grâce à Allah Tout-Puissant qui nous a bénis avec la grâce de la raison et de la religion.

Merci pour la connaissance et la grâce d'appartenir à la nation de notre bien-aimé et intercesseur le jour de la résurrection, notre prophète Muhammad, Que les meilleures prières et la paix soient sur lui.

*Nous adressons nos sincères remerciements et notre reconnaissance à notre encadreur M^{me}. **Lami Nassima** pour tous les précieux conseils et informations qu'elle nous a fournis et qui ont contribué à accomplir ce travail.*

*Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait de juger notre travail : M^r **A. GUERRAM** qui a accepté d'être président du jury, M^r **I. BOUDOUEH** en tant qu'examineur*

Nous tenons à remercier nos parents car ce travail représente un petit fruit de leur souffrance et qui sans eux nous ne pouvons traverser ces longues années d'études et de travail

Nous adressons aussi nos vifs remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation pour leurs conseils, leurs encouragements et leurs qualités humaines. Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres du département de Génie des procédés et Pétrochimie, nous voulons aussi exprimer toute nos gratitudes et nos remerciements à tous nos collègues de promotion 2022/2023. Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

DEDICACES

Je dédie cet humble travail à ceux à qui la vie m'a donné, symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et mon succès, à ma mère.

À mon père, qui a été mon lien tout au long des années scolaires, qui m'a encouragé toute ma vie, qui s'est sacrifié pour que j'atteigne ce moment.

Dieu les protège.

Ma chère épouse.

Frères et sœurs.

Oncle, tantes .

À mes ancêtres, le Seigneur a pitié d'eux tous.

Avec mon appréciation à Mme : LAMI Nassima..

" IDRISS LACHHEB "

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'extraction du phénol et l'influence de sel sur l'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire en s'appuyant sur des résultats expérimentaux publiés auparavant.

Les données d'équilibre liquide-liquide pour le système ternaire eau-phénol-solvants, sont étudiées à température ambiante et pression atmosphérique. Les coefficients de distribution ont été calculés pour évaluer la solubilité du phénol sans et en présence de sel et pour différents solvants.

La sélectivité a été calculée pour évaluer l'efficacité des solvants utilisés ainsi que la fiabilité des données étudiées qui a été vérifiée avec succès par l'application de différentes corrélations: Bachman-Brown, Ishida, Othmer-Tobias et Hand.

Mots clés: liquide-liquide, système ternaire , phénol , solvants , salting-out.

Abstract:

The objective of this work is to study the extraction of phenol and the influence of salt on the liquid-liquid balance of a ternary system based on previously published experimental results.

The liquid-liquid equilibrium data for the ternary water-phenol-solvents system are studied at ambient temperature and atmospheric pressure. The coefficients of distribution have been calculated to evaluate the solubility of phenol without and in the presence of salt and for different solvents.

The selectivity was calculated to evaluate the effectiveness of the solvents used as well as the reliability of the studied data which was successfully verified by the application of different correlations: Bachman-Brown, Ishida, Othmer-Tobias and Hand.

Keywords: liquid-liquid , ternary system , phenol , solvents , salting-out .

الملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة استخراج الفينول وتأثير الملح على توازن السائل -السائل لنظام ثلاثي بناء على النتائج التجريبية المنشورة مسبقا.

تمت دراسة بيانات توازن السائل والسائل لنظام مذيبات الماء والفينول الثلاثي في درجة الحرارة المحيطة الضغط الجوي. تم حساب معاملات التوزيع لتقييم قابلية ذوبان الفينول مع وبدون وجود الملح وباستخدام مذيبات مختلفة. تم حساب الانتقائية لتقييم فعالية المذيبات المستخدمة وكذلك موثوقية البيانات المدروسة التي تم التحقق منها بنجاح من خلال تطبيق مختلف الارتباطات: باشمان-براون, إيشيدا, أوتمار-توبياس و هاند

الكلمات المفتاحية: توازن سائل – سائل ، نظام ثلاثي ، فينول ، المذيبات ، التملح

SOMMAIRE

Remerciement	i
Dédicaces	ii
Résumé	iii
Sommaire	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	viii
INTRODUCTION GENERALE	01

I. GÉNÉRALITÉS SUR LE PHÉNOL

I.1.DÉFNITION DE PHÉNOL	03
I.2. L'ORIGINE DU PHÉNOL	04
I.3. PROPRIÉTÉS PHÉNOLIQUE	04
I.3.1. Propriétés physiques	04
I.3.2. Propriétés chimiques	05
I.4. UTILISATIONS DU PHÉNOL	06
I.5. LE DANGER DU PHENOL POUR LA SANTE PUBLIQUE	06
I.6. CAUSES DE L'EMPOISONNEMENT AU PHENOL	07
I.7. SOURCES D'EAUX USÉES	08
I.7.1. Dangers des eaux usées contenant du Phénol	08
I.7.2. Comment traiter les eaux usées chimiques industrielles contenant du Phénol	09
I.7.2.1. Traitement par échange d'ions	09
I.7.2.2. Traitement utilisant certains micro-organismes	10
I.8. TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES PAR LE PHENOL	10
I.8.1. Traitement chimique	10
I.8.2. Traitement physique	11
I.8.2.1. L'extraction liquide-liquide	11
I.8.2.2. L'adsorption	11
I.8.3. Traitement biologique	11
I.9. UTILISATION DE TECHNIQUES SÛRES POUR SE DÉBARRASSER DES SOLUTIONS CONTENANT DU PHÉNOL	11

II. EXTRACTION PAR SOLVANT

II.1.INTRODUCTION	13
II.2.DÉFINITION	13
II.3. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	14
II.4. TERMOLOGIE	14
II.4.1. Solvant	14
II.4.1.1. Choix de solvant	14
II.4.1.2. Les risques liés à l'utilisation des solvants	15
II.4.1.3. Protection contre le risque des solvants	15
II.4.2. Diluant	15
II.4.3. Phase lourde	15
II.4.4. Phase légère	15
II.4.5. Phase aqueuse/Phase organique	15
II.5. CLASSIFICATION DES SYSTÈMES D'EXTRACTION	16
II.5.1. Extraction par solvatation	16
II.5.2. Extraction par échange de cations	16
II.5.3. Extraction par échange d'anions	16
II.5.4. Extraction par chélation	16
II.6. DIFFÉRENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	17
II.6.1. Simple équilibre	17
II.6.2. Extraction multiple	17
II.7. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'EXTRACTION LIQ-LIQ	18
II.8. EQUILIBRE DE PHASES LIQUIDES	18
II.9. DIAGRAMME DE PHASE TERNAIRE	19
II.10. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	21
II.10.1.Avantages	21
II.10.2.Inconvénients	21
II.10.3. Nouvelles solutions pour une extraction liquide-liquide plus efficace, rapide et moins coûteuse	22
II.11.1. Définition de l'effet de sel	22

II.11.2. Signification générale de l'effet «salting-out» « salting-in»	22
II.11.3. Théories de L'effet de sel	23
II.11.3.1. La théorie d'hydratation	23
II.11.3.2. La théorie électrostatique	24
II.11.3.3. La théorie de pression interne	24
II.11.3.4. La théorie van der Waals	25
II.11.4. Application de l'effet de sel	26

III. MODÉLISATION DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. INTRODUCTION	28
III.4. ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTEME	28
III-3. PARAMETRE DE SUIVI L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE	31
III.4. Traitement empirique des données d'équilibre	32

IV. RÉSULTATS & DISCUSSIONS

IV.1. ÉTUDE DU SYSTEME TERNAIRE EAU(1)+PHENOL(2)+2-BUTANOL (3) + SELS	34
IV.1.1. Distribution du Phénol	34
IV.1.2. Comparaison entre les sels	35
IV.2. ÉTUDE DU SYSTEME TERNAIRE EAU(1)+PHENOL(2)+2-BUTANOL (3) + SELS	36
IV.2.1. Distribution du Phénol	36
IV.2.2. Comparaison entre les solvants	37
IV.2.2. Comparaison entre les solvants	37
IV.3. ÉVALUATION DE LA CAPACITÉ D'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE	37
IV.3.1 système ternaire en présence de sels	37
IV.3.2 système ternaire avec différents solvants	39
IV.4. MODÉLISTION DE DONNÉES ÉTUDIÉES	41
CONCLUSION GENERALE	46
Références Bibliographiques	ix

LISTE DES FIGURES

N° de figure	Titre	Page
Figure (I.1)	Structure de phénol	03
Figure (II.1)	Extraction liquide-liquide	13
Figure (II.2)	Principe de l'extraction liquide-liquide	14
Figure (II.3)	Différents types d'extraction liquide-liquide.	17
Figure (II.4)	Courbe d'équilibre en rapports massique.	19
Figure (II.5)	Diagramme triangulaire des systèmes ternaires	20
Figure (II.6)	Diagramme de Janecke.	20
Figure (II.7)	Diagramme Triangle-Rectangle.	21
Figure (II.8)	Représentation schématique de la théorie de théorie d'hydratation	23
Figure (II.9)	Représentation schématique de la théorie de Théorie électrostatique.	24
Figure (II.10)	Représentation schématique de la théorie de la pression interne	25
Figure (II.11)	Représentation schématique de la théorie de Van Der Waals.	26
Figure (IV.1)	Diagramme de distribution du phénol entre les phases organique et aqueuse sans et en présence de sels	35
Figure (IV.2)	comparaison de la distribution du Phénol entre les phases organique et aqueuse sans et en présence de sels	36
Figure (IV.3)	Diagramme de distribution du Phénol entre l'extrait et le raffinat pour différents solvants	37
Figure (IV.4)	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse	38
Figure (IV.4)	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse	39
Figure (IV.6)	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en solvants dans la phase aqueuse.	40
Figure (IV.7)	Courbe de facteur de séparation en fonction de la fraction massique de solvants dans la phase aqueuse	41
Figure (IV-9)	Corrélation de Bachman-Brawn	42
Figure (IV.11)	Corrélation d'Ishida	42
Figure (IV.12)	Corrélation de Hand	42
Figure (IV.12)	Corrélation d'Othmer-Tobias	43

LISTE DES TABLEAUX

N° du tableau	Titre	Page
Tableau(I.1)	Propriétés physiques du phénol	05
Tableau (II.1)	applications industrielles de l'extraction par solvant	18
Tableau (III.1)	Données expérimentales pour le système (Eau(1)+ Phénol(2) +Butanol-2(3)+ sels	29
Tableau (III.2)	Données expérimentales pour le système (Eau(1)+Phénol(2)+Solvants(3))	30
Tableau (IV.1)	Corrélation des résultats d'équilibre pour le système Eau- Phénol-2-Butanol-sans et en présence de sels.	43
Tableau (IV-2)	Corrélation des résultats d'équilibre pour le système Eau- Phénol-Solvants.	45

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La nécessité de séparer les mélanges devient de plus en plus pertinente dans les processus industriels. Les solutions aqueuses contenant des électrolytes, en particulier des sels et des solvants, revêtent une grande importance dans le domaine du génie chimique, en particulier dans les procédés de séparation.

Dans ce contexte, le procédé d'extraction par solvant semble être une opération plus respectueuse de l'environnement et économiquement réalisable que le procédé de distillation. De telles unités d'extraction par solvant nécessitent des mesures de données d'équilibre liquide-liquide et une connaissance du comportement en phase des mélanges ternaires avec le phénol et l'eau. De plus, l'ajout de sel inorganique à un mélange de solvants peut affecter de manière significative le comportement à l'équilibre de ces mélanges de systèmes ternaires. Ce phénomène est souvent appelé effet de relargage, qui induit des changements quantitatifs du coefficient de distribution du soluté à partir de la phase aqueuse en présence d'un sel. À ce jour, de nombreuses enquêtes ont rapporté des données pour l'eau + le phénol + le solvant, mais seules quelques études ont été dirigées sur l'effet des sels sur le comportement des phases dans de tels systèmes.

La production de phénol est une partie importante de l'industrie pétrochimique, en particulier pour la production de résines, le phénol est produit par oxydation du cumène en phase liquide, ce qui entraîne la production d'hydroperoxy de phénol-cumène, d'acétone avec de l'eau et de méthylstyrène comme sous-produits. C'est de lui que l'affinité du phénol à partir de solutions aqueuses est d'une importance écologique. Pour éliminer le phénol, l'extraction liquide semble être plus économiquement réalisable que la distillation, car ces flux contiennent de faibles concentrations de phénol et (phénol + eau). [1]

Ce travail se concentre sur l'exploration du comportement d'équilibre de phase de solvants pour extraire le phénol d'une solution aqueuse. Les données d'équilibres des systèmes ternaires ont été étudiées à différentes températures et pressions atmosphériques. Les coefficients de distribution (D) et les facteurs de séparation (S) ont été calculés pour évaluer la capacité d'extraction des solvants. Et donc, développer un solvant plus efficace est crucial pour améliorer de tels processus. [2]

Des études antérieures ont montré que l'ajout de sels peut augmenter le coefficient de distribution du phénol entre les phases aqueuse et organique et améliorer ainsi l'efficacité de l'extraction du phénol et les résultats de cette étude montrent que l'ajout de sels chlorurés à un mélange de solvants peut avoir un effet significatif sur le comportement d'équilibre des systèmes à trois composants contenant du phénol et de l'eau pour obtenir des données fiables pour simuler la récupération du phénol à partir des solutions aqueuses, dans ce travail, les données pour des systèmes ternaires des travaux publiés auparavant ont été étudiés. Les résultats ont été corrélés à l'aide de modèles empiriques afin de déterminer leurs coefficients. [3]

Par ailleurs, le mémoire comporte une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du thème, trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre, est une synthèse bibliographique sur l'extraction liquide-liquide et l'équilibre thermodynamique des mélanges liquides ainsi que leurs modélisation.

Dans le deuxième chapitre nous présentons des généralités sur le phénol et ces méthodes de séparation du milieu aqueux.

Dans le troisième chapitre nous présentons en détail de la méthode numérique utilisée pour la corrélation des données étudiées et la manière de détermination ses différentes constantes.

Le dernier chapitre présente tous les résultats de calculs effectués en appliquant les modèles considérés de l'équilibre liquide-liquide, ainsi que leurs discussions.

Le manuscrit se termine enfin par une conclusion générale qui résume les résultats de cette étude. [4]

GÉNÉRALITÉS SUR LE PHÉNOL

I. GÉNÉRALITÉS SUR LE PHÉNOL

I.1.DÉFINITION DE PHÉNOL

Le phénol est un composé chimique de formule C_6H_5-OH , solide cristallin blanc, à très forte odeur, très toxique, extrait du goudron de houille ou obtenu par synthèse à partir du benzène, en solution comme antiseptique et dans l'industrie pour diverses préparations (dont conservateurs, colorants et résines) ou utilisé comme désinfectant. Synon Acide Vieilli. [5]

- Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), le phénol est défini comme "un composé appartenant à la classe des alcools aromatiques qui se compose d'un groupe hydroxyle (-OH) attaché à un noyau benzénique."
- Selon le Centre national de biotechnologie (NCBI), le phénol est "un composé organique aromatique de formule moléculaire C_6H_5OH . C'est un solide cristallin blanc, volatil et ayant une odeur caractéristique."
- Selon l'Index Merck, le phénol est défini comme "un solide cristallin blanc toxique avec une odeur sucrée et goudronneuse, utilisé comme désinfectant, antiseptique et dans la fabrication de plastiques, de résines et de produits pharmaceutiques."
- Selon l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA), le phénol est "un solide cristallin incolore ou blanc avec une odeur sucrée et goudronneuse qui est utilisé comme désinfectant et antiseptique et dans la fabrication de résines, de plastiques et de produits pharmaceutiques."

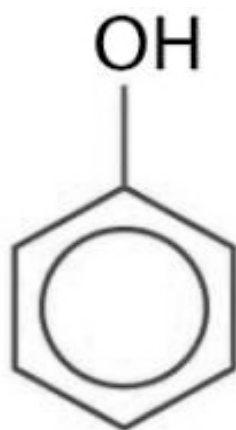


Figure (I.1) : Structure de phénol

I.2. L'ORIGINE DU PHÉNOL

D'abord dérivé du goudron de houille, le phénol est maintenant produit à grande échelle à partir de matières premières pétrolières et est impliqué dans la production de nombreuses substances et composés utiles. Le phénol et ses dérivés chimiques sont essentiels dans la fabrication de polymères, d'époxydes, de nylons, de détergents, d'herbicides et de nombreux produits pharmaceutiques. [6]

I.3. PROPRIÉTÉS PHÉNOLIQUE

I.3.1. Propriétés physiques

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide sous la forme de masses cristallines ou d'aiguilles incolores, hygroscopiques et d'odeur caractéristique à la fois âcre et sucrée (limite d'odeur : 0,05 ppm). Le phénol devient rose ou rouge en présence de contaminants, d'humidité ou de lumière. Le phénol se liquéfie en présence d'une faible quantité d'eau (environ ,8 %). Les mélanges contenant plus de 10 % d'eau sont vendus sous forme de phénol liquide. le phénol est modérément soluble dans l'eau à 25°C (env. 80 g/l) ; est en toutes proportions à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques courants tels que l'acétone, l'éthanol, l'éther di éthylique... [7]

Tableau(I.1) : Propriétés physiques du phénol

Nom substance	Détails
Phénol	Formule C₆H₆O
	N° CAS 108-95-2
	Etat Physique Solide
	Masse molaire 94.11 g/mol
	Point de fusion 40.9°C
	Point d'ébullition 181.8°C
	Densité 1.07
	Densité gaz / vapeur 3.24
	0.2 hPa à 20°C
	Pression de vapeur 3.5 hPa à 50°C
	54 hPa à 100°C
	Point d'éclair 79°C (coupelle fermée)
	Viscosité 3.44 mPa.s
	Température d'auto inflammation 715°C
	Limites d'explosivité ou limite inférieure : 1.7% d'inflammabilité (% en volume dans l'air) limite supérieure : 8.6%
	Coefficient de partage octanol / eau (log Pow)n -1.47

I.3.2. Propriétés chimiques

Le phénol peut réagir violemment avec des agents oxydants puissants. Les réactions entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3-butadiène, etc.) peuvent être violentes. Le phénol liquide chaud interagit avec certains métaux (plomb, zinc, aluminium, etc.) et certains plastiques, dont le polyéthylène. [7]

I.4. UTILISATIONS DU PHÉNOL

Environ deux tiers de la production mondiale du Phénol sont utilisés dans la préparation de réactifs pour les industries plastiques. Nous ne pouvons pas imaginer notre vie sans le plastique. La plupart des choses qui nous entourent sont soit fabriquées en plastique, soit contiennent des composants plastiques.

La réaction de condensation du Phénol avec l'acétone donne le Bisphénol A, largement utilisé dans les industries polymères pour synthétiser des résines époxy et des polycarbonates.

La réaction de polymérisation du Phénol avec le Formaldéhyde est utilisée commercialement pour préparer des résines phénoliques. La résine résultante est connue sous le nom de résine Phénol-Formaldéhyde et est commercialisée sous le nom de Bakélite. Le Bakélite est largement utilisé dans les interrupteurs électriques et les voitures en raison de ses propriétés de résistance à la chaleur, de résistance électrique et d'autres produits chimiques. Le produit intermédiaire produit lors de la réaction de polymérisation est appelé Novolak, qui est une résine utilisée en tant qu'agent de liaison ou adhésif dans de nombreuses industries. Le Novolak est également utilisé à des fins de revêtement protecteur.

Le phénol est également utilisé dans l'étude et l'extraction de molécules biologiques. La biologie moléculaire a découvert l'utilisation du Phénol dans l'extraction d'acides nucléiques à partir d'échantillons de tissus pour de plus amples enquêtes. Le Phénol est également utilisé dans la fabrication de produits cosmétiques pour la production de crèmes solaires, de crèmes éclaircissantes pour la peau et de solutions de coloration des cheveux.

Étant donné que le Phénol est peu coûteux, il trouve des applications dans de nombreuses industries allant de la fabrication de plastiques et de résines à la fabrication de médicaments et de produits cosmétiques. Les utilisations du Phénol en font l'un des composés organiques les plus diversifiés. [8]

I.5. LE DANGER DU PHENOL POUR LA SANTE PUBLIQUE

Le Phénol est un produit chimique qui peut être dangereux pour la santé publique s'il est exposé en grande quantité ou sur une longue période. En raison de ses propriétés chimiques, il peut avoir des effets négatifs sur le système nerveux, le foie, les reins, les voies respiratoires et la peau. Certains des principaux risques pour la santé associés au phénol sont :

- **Effets respiratoires :** L'exposition au phénol peut provoquer une irritation des voies respiratoires, du nez et de la gorge, de la toux, des difficultés respiratoires et une bronchite.
- **Effets sur la peau :** Le contact avec le phénol peut provoquer une irritation de la peau, des démangeaisons, des éruptions cutanées et des brûlures.
- **Effets sur les yeux :** L'exposition au phénol peut provoquer une inflammation des yeux, des démangeaisons, une sécheresse et des allergies.
- **Effets sur le système nerveux :** L'exposition au phénol peut avoir des effets sur le système nerveux central et périphérique, notamment des étourdissements, des maux de tête, des nausées, des convulsions et une fatigue intense.
- **Effets sur le foie et les reins :** L'exposition au phénol peut être nocive pour le foie et les reins, entraînant une insuffisance rénale et une hépatite.
- **Effets sur la grossesse :** L'exposition au phénol pendant la grossesse peut avoir des effets néfastes sur le fœtus, notamment des malformations congénitales et des effets sur la croissance fœtale

I.6. CAUSES DE L'EMPOISONNEMENT AU PHENOL

Les cas les plus importants d'intoxication au phénol sont enregistrés lors d'accidents industriels. Plus la concentration de la substance toxique est élevée, plus l'intoxication est importante. Le phénol est une substance toxique capable de pénétrer dans le corps humain par la peau (par la peau) ou par inhalation (en le respirant). Les causes les plus courantes d'intoxication au phénol sont : [9]

- **L'eau potable contenant du Phénol :** La substance peut pénétrer dans l'approvisionnement en eau lorsque les déchets sont évacués des usines de traitement Avec une utilisation régulière de cette eau, une intoxication chronique au phénol peut se développer.
- **La consommation d'aliments traités au Phénol :** Des composés de cette substance peuvent être utilisés pour traiter les aliments, tels que les légumes. Lorsqu'ils sont consommés, une substance toxique est présente dans le corps.
- **Le feu :** Le phénol pénètre dans le système respiratoire lors de l'inhalation de fumée. Le plus dangereux est la fumée qui se forme lors de la combustion du bois ou du plastique. L'intoxication au phénol et d'autres composants de la fumée sont renforcés.

- **Les désinfectants médicaux :** Les composés de phénol, en particulier l'acide carbonique, ne sont plus utilisés depuis longtemps dans le traitement de la peau. Dans certains cas, une intoxication s'est produite lors du traitement de grandes surfaces cutanées. Actuellement, la toxicité de ces solutions est reconnue, de sorte que leur utilisation en médecine et en cosmétique est interdite. L'exposition au phénol peut survenir dans des industries telles que la transformation du bois, la production chimique et l'agriculture.

I.7. SOURCES D'EAUX USÉES

Le développement que le monde a atteint maintenant et les guerres en cours entre les pays ainsi que le terrible recensement de la population dans lequel nous avons vécu, tout cela a entraîné une augmentation de la demande d'utilisation de l'eau, que ce soit pour la consommation humaine ou industrielle ou consommation agricole, et pour chaque quantité de quantité, avec l'augmentation de la consommation d'eau, la proportion d'eaux usées a augmenté de polluants, et cela est basé sur la multiplicité de ses sources, dont les plus importantes sont : Eau à usage domestique, commercial et de service comme les écoles, les hôtels et les restaurants.

- Eau à usage industriel.
- Eau à usage agricole.
- Eaux pluviales en cas de fusion du réseau d'assainissement avec le réseau d'évacuation des eaux pluviales.
- Fuite d'eau de la nappe phréatique

Toute cette eau contient un polluant qui diffère d'une source à l'autre, et tous entraînent une pollution de l'environnement et provoquent de graves maladies humaines. matières en suspension.

Les matières organiques biodégradables telles que le Phénol, qui est considéré comme un composé organique toxique et sa présence dans cette eau est considérée comme une catastrophe organismes pathogènes Nutriments pour les plantes tels que: Azote, Phosphore, Potassium, matières organiques résistantes à la dégradation, métaux lourds Sels minéraux dissous. [10]

I.7.1. Dangers des eaux usées contenant du Phénol

Les eaux usées contenant du Phénol ont plusieurs sources, et elles proviennent principalement de la source du secteur industrie.

Certaines d'entre elles proviennent des cokeries, des usines à gaz et des usines pétrochimiques, et la plus importante d'entre elles est les opérations de craquage qui se produisent pour le pétrole pour dans le but de produire de l'éthylène et du Phénol industriel, et cela représente un grand danger pour l'homme et la nature, car il provoque des maladies dangereuses et mortelles pour la vie humaine, ainsi qu'un danger pour les richesses animales, qu'elles soient marines ou terrestres, dans le cas où cette eau se mélange à l'eau de mer et de rivière, elle nuira au poisson, car elle devient malodorante et ne peut pas être mangée, en plus de l'empoisonnement qui se produit en cas de consommation et des dommages qui en résultent rejetée dans le sol, elle affecte la croissance naturelle de la plante et donc l'apparition d'un défaut dans la chaîne alimentaire, il ne faut donc pas la quitter et traiter l'eau qui la contient. [11]

I.7.2. Comment traiter les eaux usées chimiques industrielles contenant du Phénol

Les eaux usées, bien qu'elles proviennent d'utilisations importantes et nécessaires pour l'homme, mais elles représentent un grand danger pour l'homme et les organismes vivants, et pour cette raison, certaines mesures doivent être prises si le but n'est pas d'éliminer son danger, alors s'il est significativement réduit de ces mesures, nous mentionnons :

- ✓ Maintenance permanente des équipements industriels et travaux sur leur renouvellement
- ✓ Ne pas vider l'eau après l'avoir utilisé
- ✓ Recyclage et réutilisation de l'eau
- ✓ Triez tous les polluants de l'eau et rendez chaque type unique
- ✓ Le degré de contamination doit être pris en compte pour être traité selon ces considérations
- ✓ Ces mesures doivent être utilisées dans tous les types d'eau industrielle.

Il existe des méthodes courantes pour éliminer le phénol de l'eau, notamment: [12]

I.7.2.1. Traitement par échange d'ions

Étant donné que le phénol est une substance acide, cela nous permet d'utiliser de la résine ou de la gomme, où une résine alcaline forte est utilisée pour traiter les eaux usées du phénol, et ce processus d'absorption est lié à la concentration de phénol, ainsi qu'à la température, où :

- Plus la concentration de Phénol est élevée, plus la quantité d'absorption de résine est importante.
- Plus la température est élevée, moins il y a d'adsorption de Phénol sur les résines.

Une fois le processus terminé, nous pouvons récupérer la résine et l'utiliser à nouveau. Cette méthode est idéale car elle est peu coûteuse et donne de bons résultats. [13].

I.7.2.2. Traitement utilisant certains micro-organismes

L'efficacité de certains échantillons d'organismes vivants pour la décomposition du phénol a été étudiée, car trois échantillons de *Pseudomonas*, *Chlorella* et *Acentobacter* ont été prélevés du laboratoire de microbiologie.

Et le plus adapté à la décomposition du phénol, et il a donné les résultats les plus élevés selon les conditions estimées :

- ♦ La température est de 30 à 35 degrés Celsius
- ♦ pH = 7
- ♦ Vitesse de rotation de 125 tours/min [14].

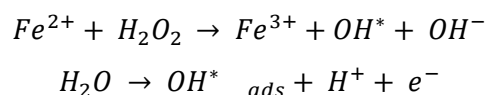
I.8. TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES PAR LE PHENOL

Plusieurs sociétés environnementales considèrent les Phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs à faible concentration pour les organismes et sont des polluants dangereux en raison de leurs effets nocifs potentiels pour la santé humaine. Actuellement les effluents aqueux contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Au cours du traitement, le phénol peut être détruit, ou récupéré. [15]

I.8.1. Traitement chimique

Les effluents chargés en phénols peuvent être traités par les procédés d'oxydation Avancée (POA) ou des procédés électrochimiques.

L'avantage dans les procédés d'oxydation avancée (POA) est d'utiliser un oxydant non toxique comme le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , alors que l'oxydation anodique de même génère autrement des radicaux libres. Respectivement les réactions sont:



La première réaction a lieu en milieu homogène en présence d'un catalyseur dans le but d'améliorer le processus d'oxydation. [11]

Dans la seconde, les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel réagissent avec les composés organiques. [12]

I.8.2. Traitement physique

I.8.2.1. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide, appelée aussi extraction par solvant est une méthode physicochimique de séparation de composés ou d'éléments chimiques.

Cette technique, peu pratiquée, trouve une application dans l'épuration de rejets particulièrement concentrés en composés phénoliques [13]

I.8.2.2. L'adsorption

L'adsorption est définie comme étant la fixation de molécules de gaz ou de liquide sur une surface de solide. Elle comporte de nombreuses applications industrielles ; ainsi, l'élimination des phénols par adsorption a été utilisée sur nombreux matériaux naturels et synthétiques.

Les charbons actifs sont parmi les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des effluents toxiques. [14]

I.8.3. Traitement biologique

La purification des eaux polluées par voie biologique est une des méthodes alternatives les plus utilisées.

Elle consiste à utiliser de la matière vivante telle que des microorganismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales. [15]

I.9. UTILISATION DE TECHNIQUES SÛRES POUR SE DÉBARRASSER DES SOLUTIONS CONTENANT DU PHÉNOL

Le phénol est utilisé dans la production de nombreux produits industriels et est l'une des pollutions les plus courantes dans l'environnement, notamment dans les eaux usées industrielles. Le phénol est toxique et résistant à la dégradation, même à des concentrations relativement faibles, ce qui rend nécessaire l'utilisation de diverses méthodes pour le traiter. La dégradation biologique est l'une des méthodes les plus efficaces pour en éliminer les traces.

La pollution des sols, des eaux de surface et souterraines par des polluants organiques en général, et les phénols en particulier, constituent des problèmes graves auxquels le monde est confronté.

Il est donc essentiel de les éliminer avant de les rejeter dans l'environnement. Parmi les méthodes d'élimination, on peut citer :

I.9.1. Les méthodes physico-chimiques

Ces méthodes reposent sur l'utilisation de l'oxydation chimique des polluants en utilisant du peroxyde d'hydrogène, des solvants chimiques, l'échange ionique, les processus de sédimentation et de flottation, l'ultrafiltration, la réflexion électrochimique, l'adsorption sur des matériaux poreux tels que le charbon actif et la sciure de bois, la combustion, ainsi que de nombreuses autres méthodes non biologiques qui sont souvent accompagnées de nombreux problèmes, notamment des coûts élevés et la formation de sous-produits dangereux qui peuvent être plus nocifs que le phénol lui-même.

I.9.2. Méthodes de dégradation biologique

Le traitement biologique est considéré comme l'une des méthodes prometteuses et une alternative aux technologies mentionnées ci-dessus. Il est moins coûteux et capable de convertir les phénols, les polluants et autres contaminants en leurs composants minéraux inorganiques, ce qui en fait l'une des technologies préférées dans le monde entier.

Nous avons basé notre étude sur le traitement biologique en utilisant des organismes vivants tels que des plantes, des bactéries et des champignons pour traiter et éliminer les polluants toxiques tels que les matières organiques, les produits chimiques organiques et les métaux lourds du sol agricole, de l'eau polluée et des décharges.

Parmi les micro-organismes distingués par leur capacité à dégrader le phénol, il y a le genre *Pseudomonas* qui est l'un des micro-organismes les plus connus capables de dégrader le phénol même à des concentrations élevées. Il existe également des types d'algues et d'autres micro-organismes capables d'utiliser le phénol comme source de carbone et d'énergie. [16]

EXTRACTION PAR SOLVANT

II. EXTRACTION PAR SOLVANT

II.1. INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide (par solvant) est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire.

Elle est un mélange de composés (soluté + diluant) + Apport d'un autre composé le Solvant 2 phases liquides (extrait + raffinat). Une des phases a tendance à s'enrichir en produit le plus soluble. [17]

Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction mélangé avec un diluant inerte, permettant de conférer à la phase organique un comportement physique convenable l'extraction. [18]

II.2. DÉFINITION

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation. Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides. [19] Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- que les deux phases ne soient pas complètement miscibles.
- que leur masse volumique soit différente.
- qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange. [20]

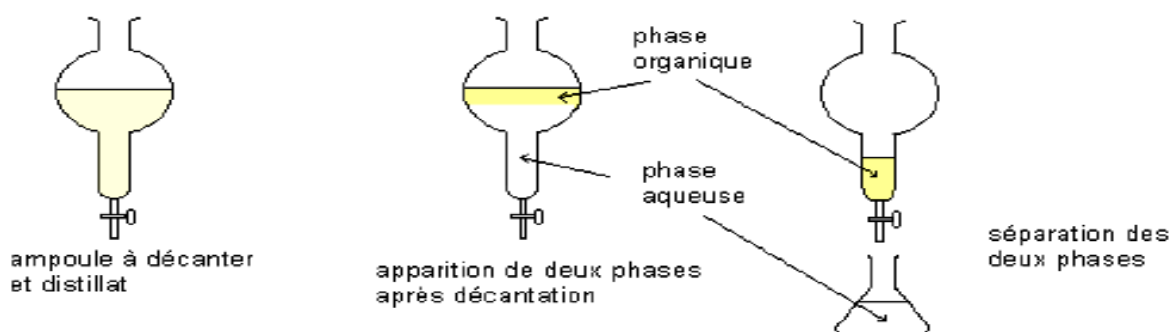


Figure (II.1) : Extraction liquide-liquide

II.3. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Le principe est fondé sur la distribution du soluté entre les deux phases, en fonction de son affinité pour chacune d'elles.

Un composé donné en solution aqueuse est extrait par un solvant organique approprié qui piège le composé à l'interface entre la solution aqueuse et le solvant organique les entraînant dans ce dernier. Après décantation la solution aqueuse est complètement débarrassée du composé qui est capté dans le solvant organique. [21]

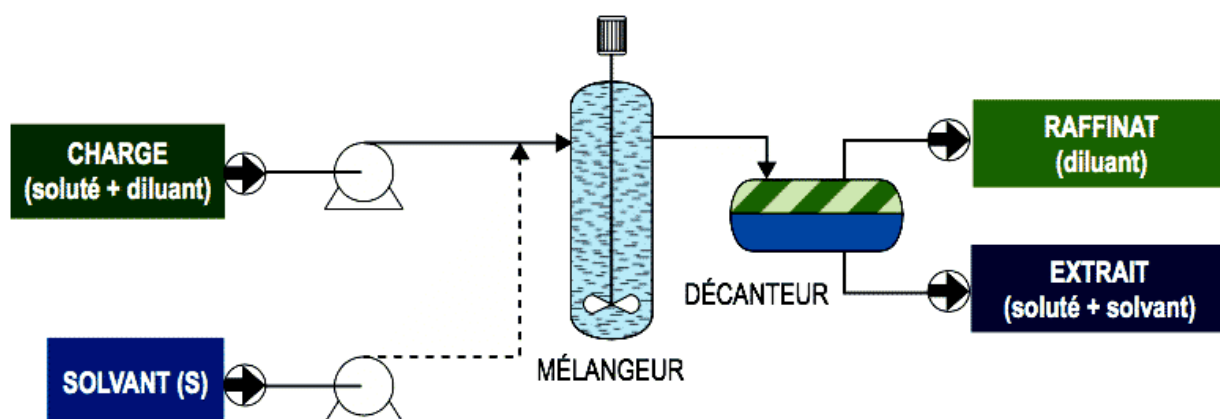


Figure (II.2) : Principe de l'extraction liquide-liquide

II.4. TERMOLOGIE

II.4.1. Solvant

Est un liquide destinée à extraire les solutés. [22]

II.4.1.1. Choix de solvant

- ❖ Le solvant extracteur et l'eau ne sont pas miscibles (ils forment 2 phases)
- ❖ Le solvant extracteur ne doit pas réagir chimiquement avec l'espèce à extraire.
- ❖ Avant d'utiliser un solvant, il faut étudier son étiquette pour prendre les précautions nécessaires et manipuler en toute sécurité.
- ❖ Le solvant extracteur est choisi de telle sorte que l'espèce chimique à extraire y soit le plus soluble possible. [23]

II.4.1.2. Les risques liés à l'utilisation des solvants

- Compte tenu de leur affinité pour les organes riches en graisse (système nerveux, foie, reins) et de leur volatilité, les solvants pénètrent très facilement dans l'organisme par voies cutanée et respiratoire mais également digestive suite à une absorption accidentelle.
- À l'exception des hydrocarbures halogénés, tous les solvants sont inflammables à des degrés différents. Leurs vapeurs peuvent former avec l'air des mélanges susceptibles d'exploser en présence d'une flamme, d'une étincelle ou d'une source de chaleur.
- L'utilisation, l'élimination et les déversements accidentels de solvants participent à la pollution de l'atmosphère, du sol et de l'eau. Par leur volatilité. [24]

II.4.1.3. Protection contre le risque des solvants

- ✓ On préférera un procédé de nettoyage associant des ultrasons à un nettoyage au solvant.
- ✓ On remplace le n-hexane (autrefois utilisé dans certaines colles de chaussures) par du cyclohexane ou du n-heptane.
- ✓ Dans les peintures de carrosserie, les éthers de glycol de la série P remplacent ceux de la série E. [25]

II.4.2. Diluant

C'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube. [25]

II.4.3. Phase lourde

phase ayant la plus grande masse volumique.

II.4.4. Phase légère

phase ayant la plus faible masse volumique.

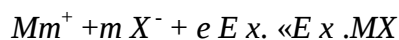
II.4.5. Phase aqueuse/Phase organique

ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant. [25]

II.5. CLASSIFICATION DES SYSTÈMES D'EXTRACTION

II.5.1. Extraction par solvation [26]

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés. Le mécanisme :



Où Ex: le composé organique extractant.

M^{+} m : l'ion métallique à extraire.

X^{-} : l'anion qui lui est associé.

II.5.2. Extraction par échange de cations [27]

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Si on appelle α_{MN} le coefficient de séparation de deux métaux M et N

II.5.3. Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Avec : $n > m$

II.5.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre:



II.6. DIFFÉRENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide :

II.6.1. Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases miscible par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction ou un lavage.

II.6.2. Extraction multiple

La réalisation de ce mode peut être soit continue soit discontinue.

- a. Extraction discontinue:** on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.
- b. Extraction continue:** elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- c. Extraction chromatographique:** la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux. [28]

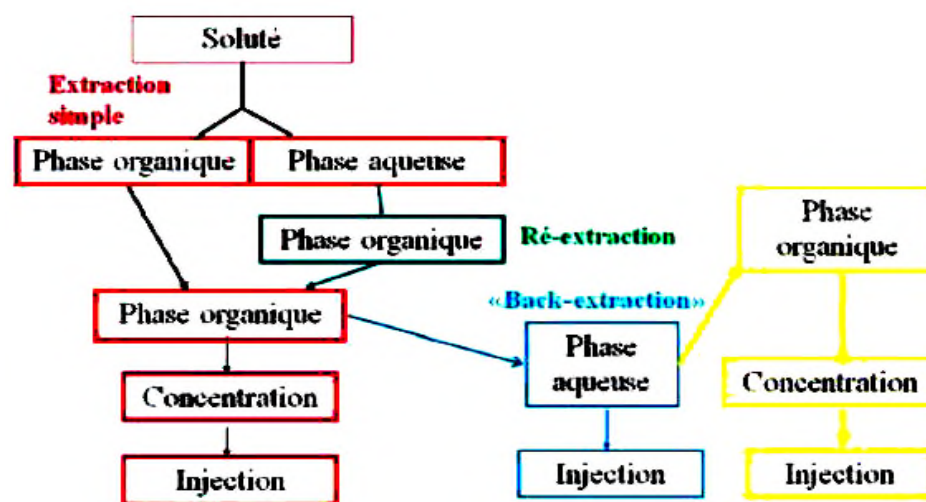


Figure (II.3) : Différents types d'extraction liquide-liquide.

II.7. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'EXTRACTION LIQ-LIQ

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer, de purifier ou de répartir des substances. Elle est largement utilisée dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, nucléaire, pétrochimique, ...etc.

Le tableau donne une vue schématique des différentes applications dans les Industries. [29]

Tableau (II.1): applications industrielles de l'extraction par solvant

Industrie	Application	Activités
Pétrochimique	* Production d'aromatiques * Purification du pétrole * Alkylation	Optimisation de Procédés
Chimique	* Synthèse de polymers fibres, pesticides, herbicides	Optimisation et développement du procédé
Alimentaire et pharmaceutique	* Récupération des antibiotiques et vitamines * Purification des Produits génétiques	Optimisation et développement du procédé
Métallurgique	* Récupération et purification des métaux	* Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sous produits.
Environnementale	* Recherche de solvants plus efficaces	Optimisation et développement du procédé

II.8. EQUILIBRE DE PHASES LIQUIDES

La connaissance et la maîtrise du calcul des équilibres de phases sont primordiales pour les procédés industriels qui mettent en jeu un contact entre deux ou plusieurs phases. Avant l'atteinte de l'état d'équilibre, un transfert de matière a lieu entre les phases en contact, jusqu'à ce qu'il y ait égalité des potentiels chimiques des espèces présentes dans la solution. [29]

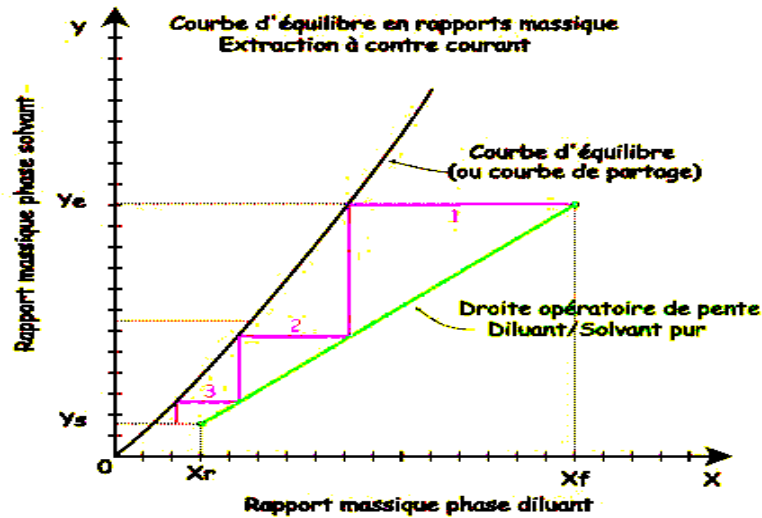


Figure (II.4) : Courbe d'équilibre en rapports massique.

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires. [30]

II.9. DIAGRAMME DE PHASE TERNAIRE [30]

Il y a plusieurs façons de représenter des mélanges à 3 constituants :

Diagramme triangulaire équilatéral, diagramme triangulaire rectangle, diagramme de distribution, diagramme de sélectivité et diagramme de Janecke.

Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions [30].

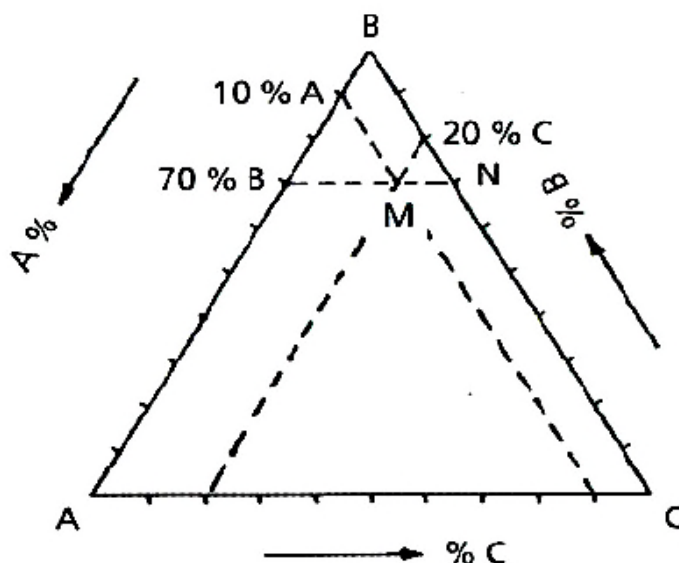


Figure (II.5) : Diagramme triangulaire des systèmes ternaires

A l'équilibre, ces systèmes biphasiques sont trivariants. A pression et température constantes, ils peuvent être représentés dans un système d'axes triangulaires.

Le triangle équilatéral a l'avantage de permettre une représentation équivalente pour tous les constituants.

Le triangle rectangle a l'avantage de pouvoir dilater l'échelle de l'un des axes. Il est souvent intéressant de limiter le tracé à la partie "utile".

Chaque sommet du triangle représente un composant pur. La teneur en soluté B, en solvant S et en diluant A est exprimée en % molaire, massique, volumique, etc... et est obtenue par une projection convenable sur l'axe choisi [31].

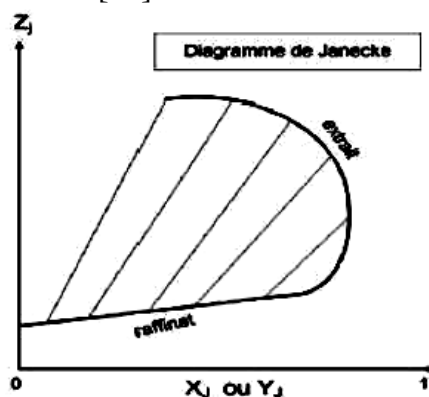


Figure (II.6) : Diagramme de Janecke.

En utilisant le diagramme triangulaire rectangle et le diagramme de distribution on représente à température et pression constantes, des mélanges de trois constituants (A, B,C) pouvant se trouver dans une même phase ou deux phases en équilibre. [23]

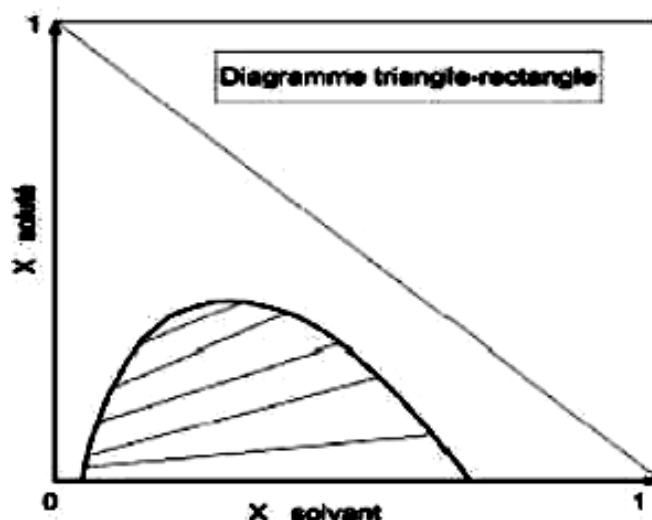


Figure (II.7) : Diagramme Triangle-Rectangle.

II.10. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

II.10.1. Avantages

- ☒ permet de travailler à basse température.
- ☒ Permet la séparation de produits ayant des volatilités très proches
- ☒ Les équipements peuvent être compacts et très performants
- ☒ Les expérimentations au laboratoire sont faciles.
- ☒ Il demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé). [32]

II.10.2. Inconvénients

- Multiplication des étapes d'extraction pour obtenir un rendement optimum.
- Traces d'éluant dans le raffinat qui nécessite un traitement supplémentaire de l'échantillon.
- Difficultés d'émulsion qui ne permet pas la récupération de 100% de l'extrait. [33]

- La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de par les caractéristiques chimiques des solvants organiques (polaire, apolaire). [28]

II.10.3. Nouvelles solutions pour une extraction liquide-liquide plus efficace, rapide et moins couteuse

Pour pallier ces problèmes, les industriels ont développé de nouvelles solutions permettant l'extraction liquide-liquide sur un support solide constitué de terres de diatomées.

Après le dépôt de l'échantillon, l'éluant, constitué de préférence à 100% d'eau est alors absorbé sur le support solide, telle de l'encre sur un papier buvard. Au bout de quelques minutes, le solvant d'extraction est additionné à la colonne. L'extrait récupéré est dépourvu de traces d'éluant.

L'extraction devient plus rapide, efficace, les volumes d'extraits à évaporer sont plus faibles.[33]

II.11. L'EFFET DE SEL SUR L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

II.11.1. Définition de l'effet de sel

L'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet de sel «salting effect». ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentration du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet «salting-out» et l'effet «salting-in», respectivement [34].

II.11.2. Signification générale de l'effet «salting-out» « salting-in»

✓ SALTING-OUT

Le relargage peut également s'expliquer par le fait que lorsque les ions sont solvates, une partie de l'eau devient indisponible pour le soluté qui est ensuite relargué de la phase aqueuse. Cela peut être exploité pour éliminer les composés organiques de l'eau [33], la prédiction des

équilibres de phases impliqués dans les processus de génie chimique tels que l'extraction de solvant, la distillation, l'absorption, etc., est important car les mesures expérimentales ne sont pas toujours faciles [34].

Le terme relargage est utilisé en ce que si du sel est ajouté à une solution saturée d'un non-électrolyte dans l'eau, le résultat est un brassage du non-électrolyte dans la solution.

✓ **SALTING-IN**

Le salage se produit lorsque, par exemple, lorsqu'un solvant polaire est ajouté, le sel se dissout préférentiellement pour briser les cages d'hydratation et ainsi de suite formé autour des ions de sel. Il peut être utilisé pour récupérer les sels d'une solution aqueuse concentrée, et il est également important dans le processus de séparation biologique tel que la purification des protéines, enzymes, acides nucléiques et autres. [33]

II.11.3. Théories de L'effet de sel

II.11.3.1. La théorie d'hydratation

La séparation des ions s'appelle dissociation, tandis que le processus par lequel les molécules de solvant entourent les ions de soluté s'appelle solvation. Si le solvant est de l'eau, ce processus s'appelle hydratation. On dit alors que les ions de soluté sont hydratés. Préciser que lorsqu'un solide covalent se dissout, la molécule entière est extraite de la structure solide [35].

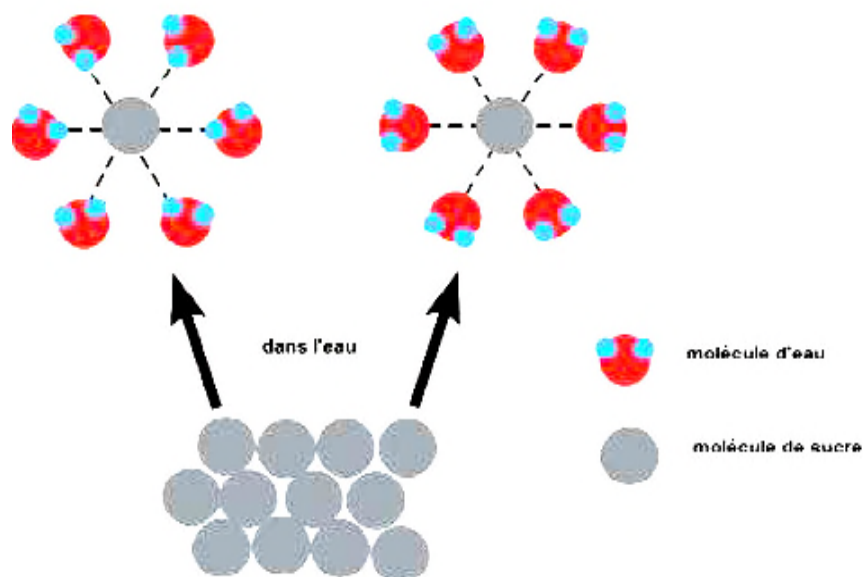


Figure (II.8) : Représentation schématique de la théorie de l'hydratation

II.11.3.2. La théorie électrostatique

Une lutte électrostatique s'engage entre les molécules d'eau et les forces d'attraction dans le cristal de soluté. Si celui-ci est soluble, l'attraction entre les molécules de solvant et les ions de soluté augmente peu à peu jusqu'à ce qu'elle vainque les forces retenant les ions à la structure cristalline. Les ions de soluté sont donc amenés dans le solvant et deviennent complètement entourés par les molécules de solvant (le diagramme qui suit démontre le concept d'électrostatique) [35].

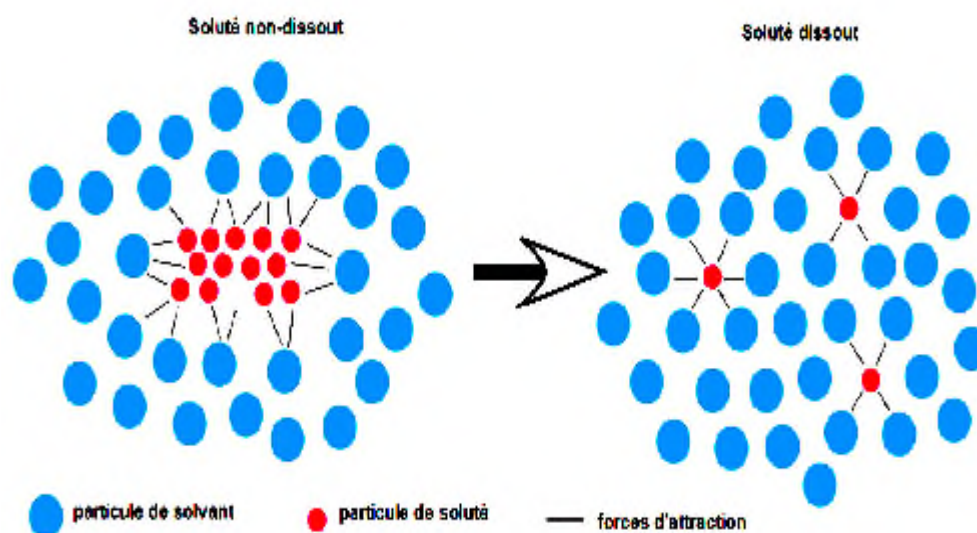


Figure (II.10) : Représentation schématique de la théorie de Théorie électrostatique.

II.11.3.3. La théorie de pression interne

En 1899, Euler a fait une observation empirique que la dissolution aqueuse de l'acétate d'éthyle a causée un rétrécissement du volume d'eau. Il a également noté que l'ordre croissant de ces contractions de volume sur la dissolution des différents sels était reliée, dans le même ordre, à une augmentation de l'effet «salting-out». Plus tard, selon le concept de la pression interne proposé par Tammann; et appliqué par McDevit et Long, une explication peut-être donnée par la contraction en volume totale lors de l'addition du sel dans l'eau. En d'autre terme c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvations rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non-électrolyte et ayant pour résultat l'effet «salting-out».

Inversement, une augmentation du volume total lors de l'addition du sel produirait l'effet opposé connu comme «salting-in». Cette théorie est schématiquement représentée sur la figure (I.11) [38].

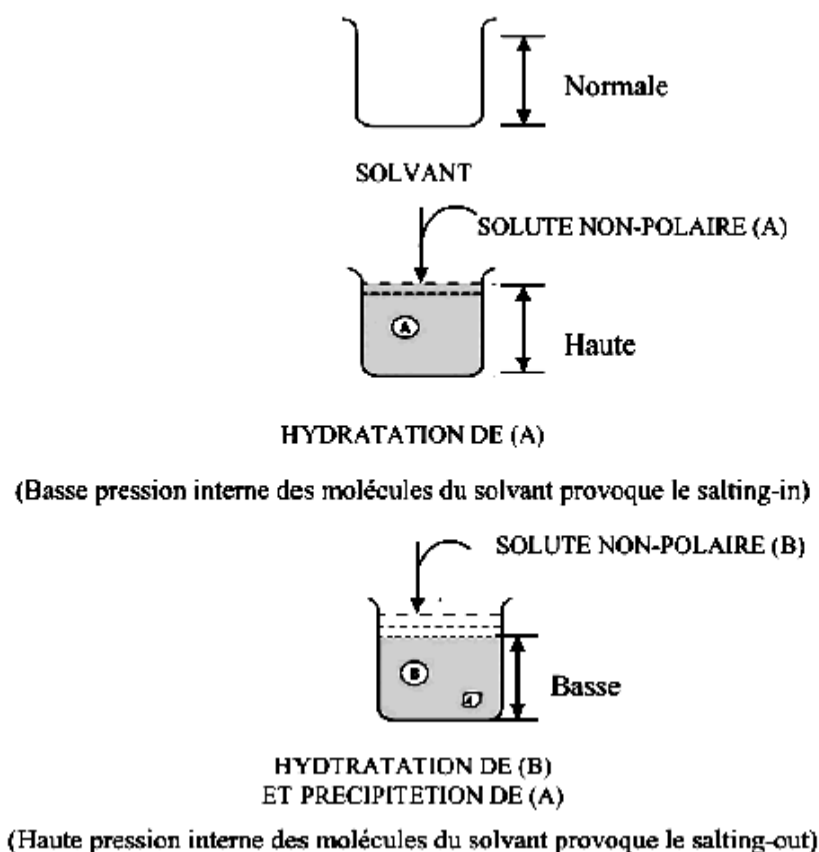


Figure (II.11) : Représentation schématique de la théorie de la pression interne

II.11.3.4. La théorie van der Waals

Les théories des interactions électrostatiques entre un ion et une molécule neutre font intervenir des forces à courte portée. Ces forces varient en $1/r^4$ (r rayon de la molécule du non-électrolyte). Ceci laisse penser que d'autres types de forces de dispersion peuvent jouer un rôle et même être responsables d'effets spécifiques des ions [37].

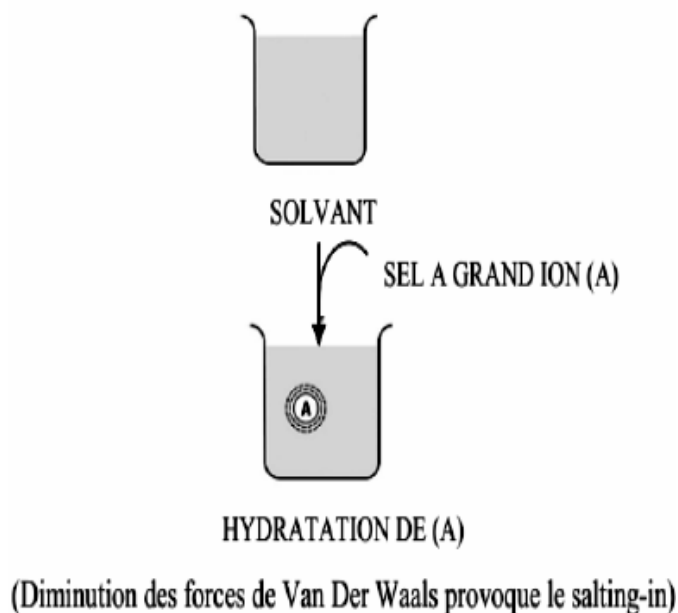


Figure (II.12) : Représentation schématique de la théorie de Van Der Waals.

Le concept des forces de Van Der Waals est soutenu par le fait qui a prévu l'effet «salting-in» des ions (également connu sous le nom d'hydrotropisme). Pour expliquer plus loin l'effet «salting-in», Des noyer et al ont démontré que la dissolution des sels à grands ions augmente la structure d'eau, diminue l'entropie du système, laquelle augmente la solubilité, et par conséquent cause le «salting-in». La théorie basée sur les forces de Van Der Waals explique seulement l'effet «salting-in» [39].

II.11.4. Application de l'effet de sel

L'effet du sel a été appliqué dans divers domaines, parmi les quels : [40]

- ♣ **Fermentation extractive:** La fermentation extractive et l'extraction liquide-liquide sont des alternatives, économiquement plus favorables, aux procédés de distillation conventionnels. Les observations expérimentales montrent que l'addition de sels améliore l'extraction de l'alcool par l'effet de *salting-out*.
- ♣ **Cristallisation extractive:** Elle consiste à l'addition d'un solvant organique à la solution aqueuse du sel, ce qui provoque sa précipitation. Comme l'addition d'un électrolyte diminue la solubilité d'un solvant organique dans l'eau par effet de *salting-out*, l'addition d'un solvant

organique à une solution saline aqueuse diminue la solubilité du sel, provoquant sa précipitation.

- ♣ **Déshydratation des solvants:** Parmi les problèmes les plus fréquents dans l'industrie est l'élimination de l'eau des solutions aqueuses de solvants organiques. Généralement, les procédés de distillation ou de cristallisation de l'eau sont appliqués par refroidissement et filtration subséquente pour obtenir la déshydratation du solvant.

Une autre procédure de déshydratation, plus utilisée en laboratoire que dans l'industrie, consiste à l'addition d'un sel inorganique. Le sel va provoquer l'apparition de deux phases, une phase riche en eau et une autre riche en solvant organique (*salting-out*).

- ♣ **Purification de l'acide phosphorique :** La prise en compte de l'effet du sel est fondamentale dans la purification de l'acide phosphorique obtenu par voie humide au moyen d'une extraction liquide-liquide. Ceci est dû à la présence d'impuretés salines provenant de l'attaque de la roche phosphatée par des acides (HCl ou HNO₃). Ces impuretés salines modifient l'équilibre Eau+Acide Phosphorique+ Solvant.

- ♣ **Purification des biomolécules:** L'extraction liquide-liquide est une méthode largement utilisée pour l'extraction de molécules biologiques: en raison de les dénaturiser dans des solvants organiques. La séparation des protéines par le *salting-out* est l'une des méthodes les plus simples qui peuvent être utilisées à cette fin, et elle était déjà utilisée au milieu de 1850 pour séparer les protéines du sang dans différentes fractions.

- ♣ **Dessalement de l'eau de mer:** L'extraction par solvants a été proposée comme une méthode possible de dessalement de l'eau de mer elle repose sur le même principe que celui décrit dans la cristallisation extractive. Le solvant "humide" obtenu après la précipitation du sel par effet de *salting-out*, doit être récupéré (séché) pour être réintroduit dans le cristalliseur. La séparation de l'eau est obtenue par la formation de deux phases liquides (eau et solvant) par variation de température. Les solvants étudiés pour une telle application sont: des alcools et des amines de basse masse moléculaire.

MODÉLISATION DE L'ÉQUILIBRE LIQ-LIQ

II. MODÉLISATION DE L'ÉQUILIBRE LIQ-LIQ

III.1. INTRODUCTION

L'étude de l'équilibre liquide-liquide des phases est importante en génie des procédés, en particulier pour l'optimisation, la simulation et le contrôle des processus de séparation par extraction liquide-liquide.

Cette partie, présente une étude comparative de l'effet de sels ainsi que l'effet de solvants sur l'équilibre liquide-liquide à partir des résultats expérimentaux qui ont été préalablement étudiés et cités dans la littérature.

Les travaux ont porté d'une part sur l'étude de l'équilibre du mélange *Eau-phénol* avec différents solvants : *Butano-1*, *Butanol-2*, *Tertio-Butanol*, *Heptanone-2* et *Octanone-1* [1,2,3] et d'autre part sur l'étude de l'équilibre du mélange ternaire *Eau-phénol-Butanol-2* en présence de différents sels : *NaCl*, *KCl* et *LiCl* [4] à 25°C et pression atmosphérique.

Dans l'extraction liquide-liquide, on est souvent en face à un problème d'équilibre entre les deux phases qui est complexe et aussi coûteux. La modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels ce qui explique le grand nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature qui ont toujours et ayant pour objectif le développement de corrélations empiriques précises et faciles à manipuler.

À cet effet notre étude est menée pour tester certaines de ces corrélations parmi les plus utilisées, par rapport aux résultats expérimentaux obtenus et dont les expressions mathématiques sont montrées dans la suite.

III.4. ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTEME

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des systèmes (*Eau+Phénol-Butanol-2+Sels*) et (*Eau+Phénol +Solvants*) sont regroupés dans les tableaux (III.1), (III.2) respectivement.

Tableau (III.1) : Données expérimentales pour le système (Eau(1)+ Phénol(2) +Butanol-2(3)+ sels

sels	Phase aqueuse (1)			Phase organique (3)			D_2	S
	w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}		
0%	0,8774	0,0092	0,1134	0,2873	0,0556	0,6571	6,0434	18,4564
	0,8869	0,0168	0,0963	0,1765	0,2771	0,5464	16,4940	82,8814
	0,8951	0,0272	0,0777	0,1697	0,3621	0,4682	13,3125	70,2181
	0,9	0,0399	0,0601	0,1599	0,4755	0,3646	11,9172	67,0767
	0,9035	0,0503	0,0462	0,1822	0,5735	0,2443	11,4015	56,5386
	0,914	0,0607	0,0253	0,2314	0,6715	0,0971	11,0626	43,6958
	0,9141	0,0737	0,0122	0,267	0,6895	0,0435	9,3554	32,0294
NaCl	0,8825	0,0088	0,1087	0,2778	0,0627	0,6595	7,125	22,6343
	0,8887	0,0154	0,0959	0,1686	0,2883	0,5431	18,7207	98,6782
	0,8982	0,026	0,0758	0,1601	0,3724	0,4675	14,3230	80,3559
	0,9017	0,0411	0,0572	0,1528	0,4841	0,3631	11,7785	69,5075
	0,9091	0,0453	0,0456	0,1729	0,5895	0,2376	13,0132	68,4230
	0,9175	0,0583	0,0242	0,2235	0,6821	0,0944	11,6998	48,0295
	0,9202	0,0713	0,0085	0,2595	0,6993	0,0412	9,8078	34,7791
	0,893	0,0068	0,1002	0,2618	0,0799	0,6583	11,75	40,0792
	0,8952	0,013	0,0918	0,1574	0,3034	0,5392	23,3384	132,7356
	0,9039	0,0219	0,0741	0,1498	0,3896	0,4606	17,7899	107,3454
	0,908	0,0325	0,0595	0,1422	0,5015	0,3563	15,4307	98,5312
	0,913	0,0411	0,0459	0,1654	0,6045	0,2301	14,7080	81,1876
	0,9225	0,0518	0,0257	0,2151	0,6945	0,09	13,4073	57,5000
	0,9245	0,0627	0,0128	0,2481	0,7185	0,0334	11,4593	42,7011
KCl	0,8789	0,0088	0,1123	0,2814	0,0627	0,6559	7,125	22,2536
	0,8856	0,0174	0,097	0,1724	0,2883	0,5339	16,5689	85,1129
	0,8962	0,026	0,0778	0,1613	0,3701	0,4686	14,2346	79,0890
	0,9003	0,0367	0,063	0,1559	0,482	0,3621	13,1335	75,8441
	0,9063	0,0432	0,0505	0,1732	0,5853	0,2415	13,5486	70,8955
	0,9136	0,0583	0,0281	0,2237	0,6777	0,0986	11,6243	47,4743
	0,9145	0,0713	0,0142	0,2617	0,6949	0,0434	9,7461	34,0575
	0,8919	0,0088	0,0993	0,2707	0,0734	0,6559	8,3409	27,4815
	0,8952	0,013	0,0918	0,1643	0,2969	0,5388	22,8384	124,4369
	0,9051	0,0195	0,0754	0,1558	0,381	0,4632	19,5384	113,5062
	0,9082	0,0281	0,0637	0,1526	0,4885	0,3589	17,3843	103,463
	0,9122	0,039	0,0488	0,1714	0,596	0,2326	15,2820	81,3319
	0,9222	0,0453	0,0325	0,2202	0,6886	0,0912	15,2008	63,6614
	0,9267	0,0583	0,015	0,2542	0,7099	0,0359	12,1766	44,3907

<i>LiCl</i>	5%	0,893	0,0068	0,1002	0,2505	0,0799	0,6696	11,75	41,8872
		0,8963	0,0109	0,0928	0,1433	0,3055	0,5512	28,0275	175,304
		0,9061	0,0174	0,0765	0,1364	0,3937	0,4699	22,6264	150,3066
		0,907	0,0305	0,0625	0,1313	0,5122	0,3565	16,7934	116,0065
		0,9179	0,039	0,0431	0,1588	0,6176	0,2236	15,8359	91,5350
		0,9253	0,0497	0,025	0,2139	0,7014	0,0847	14,1126	61,0493
		0,9295	0,0604	0,0101	0,2448	0,7251	0,0301	12,0049	45,5825
	10%	0,8994	0,0088	0,0918	0,2316	0,0991	0,6693	11,2613	43,7326
		0,9019	0,0109	0,0872	0,1307	0,3271	0,5422	30,0091	207,0794
		0,9132	0,0109	0,0759	0,1177	0,4239	0,4584	38,8899	301,7355
		0,9141	0,0239	0,062	0,1156	0,54	0,3444	22,5941	178,6618
		0,9247	0,0325	0,0428	0,1411	0,6454	0,2135	19,8584	130,1426
		0,9345	0,039	0,0265	0,201	0,7271	0,0719	18,6435	86,6787
		0,9363	0,0538	0,0099	0,2269	0,7535	0,0199	14,0055	57,7938

Tableau (III.2) : Données expérimentales pour le système (*Eau(1)+Phénol(2)+Solvants(3)*)

solvants	Phase aqueuse (1)			Phase organique (3)			D_2	S
	w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}		
<i>Butanol-1</i>	0,9176	0,0824	0,1087	0,2937	0,7063	0	-	-
	0,9249	0,0695	0,0959	0,2196	0,6929	0,0875	9,9697	41,9902
	0,9304	0,0532	0,0758	0,1707	0,625	0,20043	11,7481	64,0331
	0,9378	0,0373	0,0572	0,1582	0,588	0,2539	15,7640	93,4484
	0,9378	0,0214	0,0456	0,1416	0,5159	0,3425	24,1074	159,661
	0,9404	0,007	0,0242	0,1302	0,4332	0,4366	61,8857	446,9841
<i>Butanol-2</i>	0,9176	0,0824	0,1087	0,2937	0,7063	0	8,5716	26,7800
	0,9209	0,0723	0,0959	0,2409	0,6988	0,0603	9,6652	36,9479
	0,9276	0,0521	0,0758	0,1903	0,6459	0,1638	12,3973	60,4295
	0,9104	0,0238	0,0572	0,1665	0,5859	0,2476	24,6176	134,606
	0,9001	0,0089	0,0456	0,1479	0,4259	0,4262	47,8539	291,2328
	0,8128	0	0,0242	0,1529	0,3679	0,4791	-	-

<i>Tertio-Butanol</i>	0,264	0,698	0,038	0,2975	0,7025	0	1,0064	0,8931
	0,2105	0,6577	0,1318	0,2298	0,6849	0,0853	1,0413	0,9538
	0,1759	0,5315	0,2926	0,201	0,6346	0,1643	1,1939	1,0448
	0,191	0,4388	0,3702	0,1878	0,5671	0,2451	1,2923	1,3144
	0,2259	0,3368	0,4373	0,1822	0,491	0,3268	1,4578	1,8074
	0,2726	0,2594	0,4681	0,2127	0,3778	0,4096	1,4564	1,8665
	0,3664	0,1706	0,463	0,2425	0,303	0,4545	1,7760	2,6835
	0,6509	0,0603	0,2888	0,3217	0,2048	0,4734	3,3963	6,8718
	0,8171	0,028	0,1549	0,5482	0,0916	0,3602	3,2714	4,8761
	0,8449	0,0284	0,1267	0,7016	0,0458	0,2526	1,6126	1,9420
	0,9176	0,0824	0	0,7624	0,0335	0,2041	0,4065	0,4893
<i>Heptanone-3</i>	0,996971	0	0,003029	0,00832	0	0,99168	-	-
	0,997057	6,6E-05	0,002877	0,009317	0,014165	0,976518	214,6212	22967,65
	0,996785	0,000205	0,00301	0,010272	0,026556	0,963172	129,5415	12570,58
	0,996752	0,000313	0,002935	0,011102	0,037116	0,951782	118,5815	10646,4
	0,996756	0,000432	0,002812	0,012536	0,048539	0,938925	112,3588	8933,815
	0,996487	0,000913	0,0026	0,01557	0,089041	0,895389	97,5257	6241,691
	0,996426	0,000985	0,002589	0,015812	0,09463	0,889558	96,0710	6054,118
<i>Octanone-1</i>	0,9983	0	0,0017	0,0101	0	0,9899	-	-
	0,998	0,0005	0,0015	0,0134	0,0602	0,9264	120,4	8967,104
	0,997	0,0017	0,0014	0,0159	0,1214	0,8628	71,4117	4477,832
	0,9958	0,0029	0,0013	0,0185	0,1644	0,8171	56,6896	3051,436
	0,9937	0,0051	0,0012	0,0253	0,2214	0,7533	43,4117	1705,07
	0,9918	0,0071	0,001	0,0333	0,2786	0,6881	39,2394	1168,699
	0,9893	0,0098	0,0009	0,0368	0,3292	0,634	33,5918	903,0545

III-3. PARAMETRE DE SUIVI L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

Les valeurs des coefficients de distribution ou de partage du Phénol D_2 et des sélectivités S ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$D_2 = \frac{W_{23}}{W_{21}} \quad (\text{III-1})$$

$$S = \frac{W_{23}/W_{21}}{W_{13}/W_{11}} \quad (\text{III-2})$$

Où:

w : est la fraction massique expérimentale, les indices 1 et 2 correspondent respectivement à l'eau et le *Phénol* tandis que les premiers exposant 1 et 3 correspondent respectivement à la phase aqueuse et organique.

Les deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants. [41, 42]

III.4.Traitement empirique des données d'équilibre

Les données des tableaux précédents sont utilisés pour valider certaines des formules de corrélation les plus couramment utilisées par rapport aux résultats expérimentaux cités dans les travaux de recherches mentionnées précédemment, dont les formules sont présentées ci-dessous. La fiabilité de données expérimentales étudiées peut être vérifiée par l'application de corrélations de : *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Hand* et *Othmer-Tobias*, qui sont représentées par les équations (III-3), (III-4), (III-5) et (III-6) respectivement.

➤ ***Bachman-Brown:***

$$\frac{w_{33}}{w_{11}} = a_1 w_{33} + b_1 \quad (\text{III-3})$$

➤ ***Ishida:***

$$\ln \frac{(W_{23} \cdot W_{31})}{(W_{33} \cdot W_{21})} = a_2 \cdot \ln \frac{(W_{31} \cdot W_{13})}{(W_{11} \cdot W_{33})} + b_2 \quad (\text{III-4})$$

➤ ***Hand:***

$$\ln \left(\frac{W_{23}}{W_{33}} \right) = a_3 \cdot \ln \left(\frac{W_{21}}{W_{11}} \right) + b_3 \quad (\text{III-5})$$

➤ ***Othmer-Tobias:***

$$\ln \left(\frac{1-W_{33}}{W_{33}} \right) = a_4 \cdot \ln \left(\frac{1-W_{11}}{W_{11}} \right) + b_4 \quad (\text{III-6})$$

w_{11} , w_{21} et w_{31} : Fractions massiques du diluant, soluté et le solvant respectivement dans la phase aqueuse.

w_{13} , w_{23} et w_{33} : Fractions massiques du diluant, soluté et le solvant respectivement, dans la phase organique.

a et b: sont des paramètres de chaque équation.

La méthode de la détermination des paramètres de chaque équation est réalisée par linéarisation des résultats expérimentaux.

On à :

L'équation de *Hand* : $\ln\left(\frac{w_{23}}{w_{33}}\right) = a_3 \cdot \ln\left(\frac{w_{21}}{w_{11}}\right) + b_3$ sous forme de l'équation de droite:

$$y = a \cdot x + b \quad (\text{III-7})$$

D'où :

$$y = \ln\left(\frac{w_{23}}{w_{33}}\right) \quad \text{et} \quad x = \ln\left(\frac{w_{21}}{w_{11}}\right)$$

Le tracé des valeurs $\ln\left(\frac{w_{23}}{w_{33}}\right)$, en fonction de $\ln\left(\frac{w_{21}}{w_{11}}\right)$ devrait être une droite : $y = f(x)$ par la suite nous définissons le plus grand nombre de points sur de rectitude et à partir des quels nous extrayons la pente **a** et l'intersection **b**. Ensuite de la même manière nous déterminons les paramètres pour l'équation *Bachman-Brown*, *Ishida* et *Othmer-Tobias*.

RÉSULTATS & DISCUSSIONS

IV. RÉSULTANTS & DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous présentons tous les résultats d'équilibre liquide-liquide pour le système Eau+Phénol+Butanol-2 en présence de sels et le système Eau+Phénol+solvants. Pour chaque système étudié, on représente le coefficient de séparation ainsi que le facteur de séparation pour chaque système chimique considéré. La fiabilité des données a été vérifiée en utilisant différentes corrélations. Pour déterminer le sel le plus influent sur la solubilité du phénol dans l'eau et le solvant, ainsi que le solvant approprié pour la séparation du phénol de l'eau, les données étudiées ont été soumises à un traitement empirique afin de tester différentes corrélations rapportées dans la littérature et de les interpréter tout en faisant une comparaison entre les sels et les solvants utilisés.

IV.1. ÉTUDE DU SYSTEME TERNAIRE

EAU(1)+PHENOL(2)+2-BUTANOL (3) + SELS

IV.1.1. Distribution du Phénol

La répartition du Phénol à l'équilibre entre la phase organique et phase aqueuse peut être observée sur la figure (IV.1) que la courbe de distribution correspondante à l'extraction sans l'ajout de sel se situe au-dessus de la première bissectrice [45], cela indique que l'extraction du Phénol est bonne. Nous remarquons aussi que la présence de sel inorganique a amélioré l'extraction du Phénol. C'est assez évident d'après la figure que la distribution des sels à un taux de 10% est supérieure à celle des sels à un taux de 0% et 5% aux mêmes stades. Mais les écarts entre les différentes courbes avec sel de 5% et 10% et la courbe de sans sel est remarquable surtout pour le LiCl. Donc la concentration du Phénol dans la phase organique augmente proportionnellement avec la concentration de sel. Cela peut être expliqué par l'éloignement (donc déficit) des molécules d'eau, de celle du Phénol, ou par une solvation préférentielle des molécules d'eau autour des ions de sel, ce qui encourage la migration des molécules du Phénol vers la phase organique.

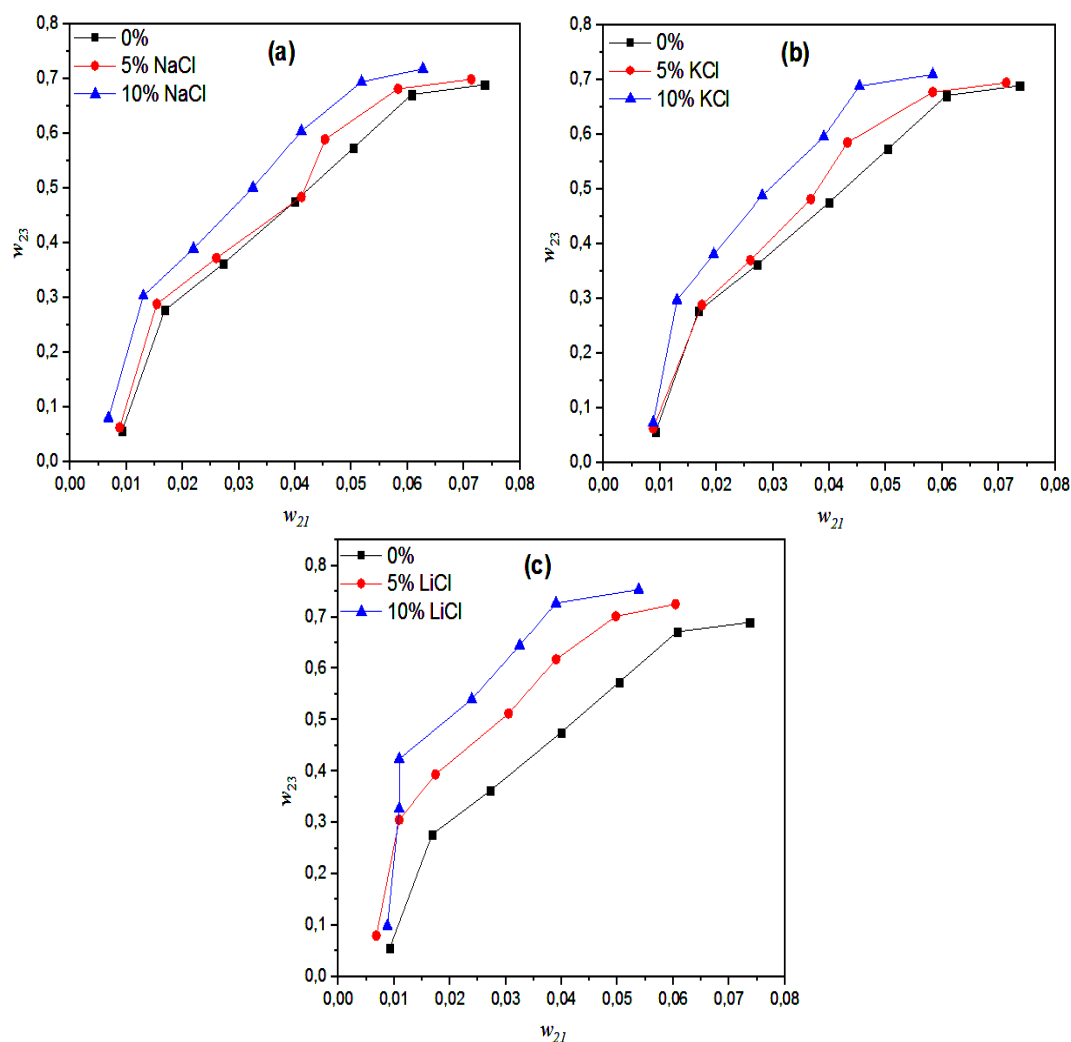


Figure (IV.1) : Diagramme de distribution du phénol entre les phases organique et aqueuse sans et en présence de sels

IV.1.2. Comparaison entre les sels:

La figure (IV.2) nous permet de comparer l'effet des différents sels utilisés avec ce système ternaire. On remarque que les courbes de distribution sont au-dessus de la première bissectrice ceci est dû à la grande différence de solubilité du Phénol dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse (les compositions dans la phase organique s'enrichissent en Phénol).

Les écarts faibles entre les différentes courbes pour les deux sels NaCl et KCl affirment que ces derniers ont une influence similaire.

Cependant, le **salting-out** du Phénol par le LiCl est plus prononcé que par NaCl et KCl, pour plus d'explication et on se base sur l'effet de la force ionique nous pouvons dire que, l'addition des sels fait introduire des forces ioniques qui affectent l'équilibre. Quand les ions de sels sont solvatés, une partie des molécules d'eau devient indisponible pour les molécules de Phénol ce qui provoque une migration de ce dernier vers la phase organique.

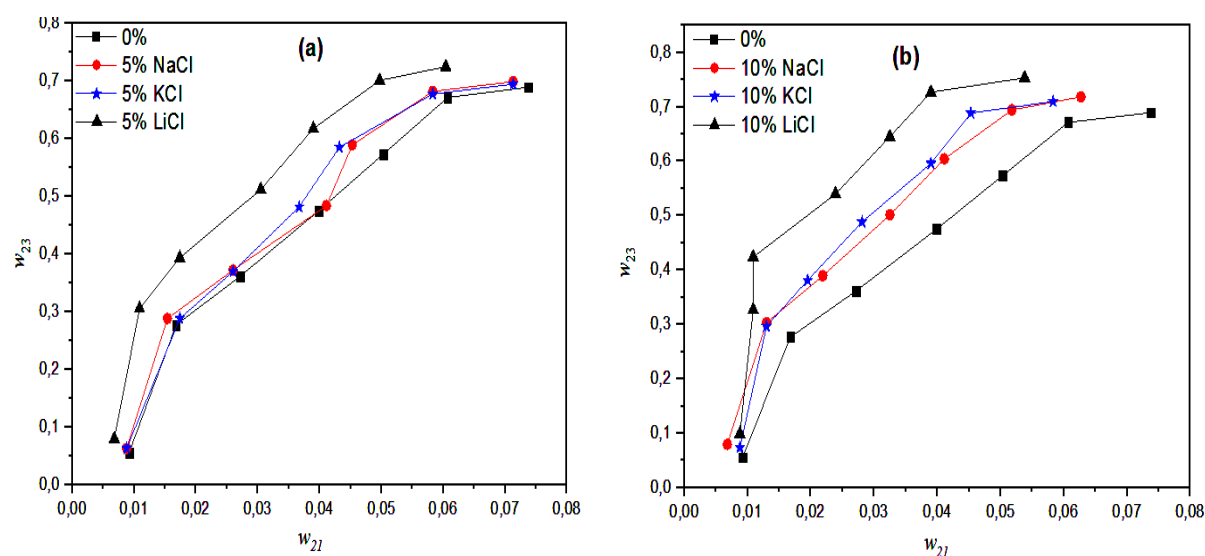


Figure (IV.2) : comparaison de la distribution du Phénol entre les phases organique et aqueuse sans et en présence de sels

IV.2. ÉTUDE DU SYSTEME TERNAIRE

EAU(1)+PHENOL(2)+2-BUTANOL (3) + SELS

IV.2.1. Distribution du Phénol

La figure (IV.2) présentes la distribution du Phénol entre l'extrait et le raffinat pour différents solvants utilisés pour éliminer ce dernier de l'eau, d'après les deux figures (a) et (b) nous constatons que les courbes de distribution sont toutes au-dessus de la bissectrice ce qui traduit une bonne séparation du Phénol par tous les solvants considérés

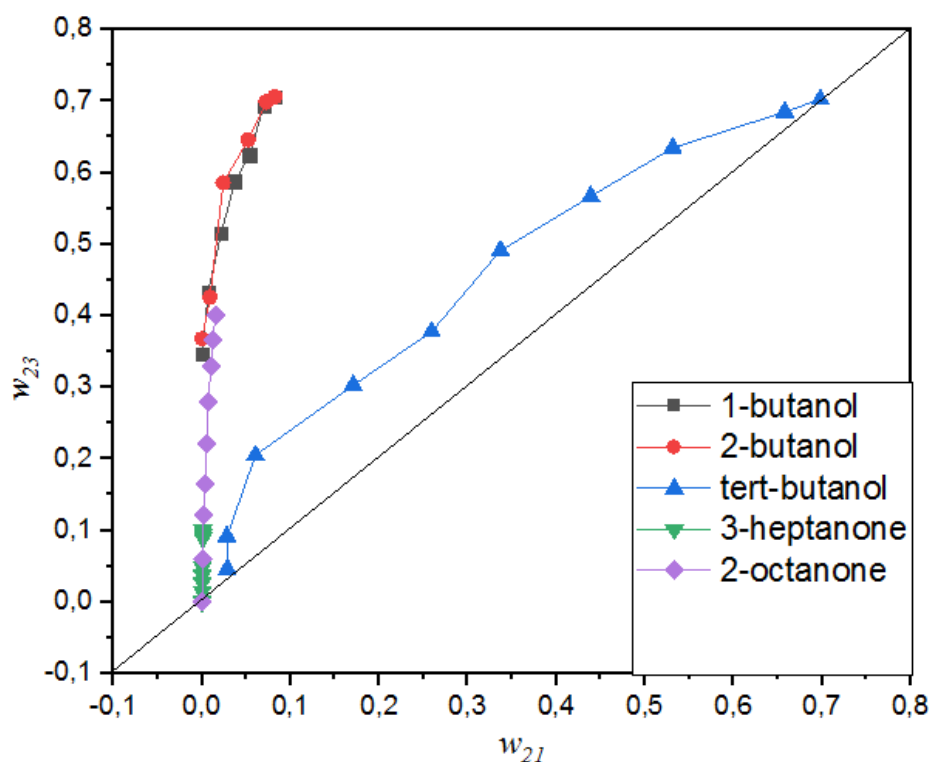


Figure (IV.3) : Diagramme de distribution du Phénol entre l'extrait et le raffinat pour différents solvants

IV.2.2. Comparaison entre les solvants:

D'après la même figure précédente, nous voyons les courbes au dessus de la bissectrice sont éloignées d'elle sauf la courbe de tertio-butanol ce qui montre qu'il n'est pas le bon solvant parmi les autres ces remarque sera confirmé plus loin de ce chapitre.

IV.3. ÉVALUATION DE LA CAPACITE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

IV.3.1 système ternaire en présence de sels

❖ Coefficient de distribution

Sur la figure (IV.3) nous montrons l'évolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse. Les résultats montrent que le coefficient de distribution du Phénol (D_2) varie de 6,04 à 13,31 sans sel, de 7,12 à 23,33 avec NaCl, de 7,12 à 22,83 avec KCl et de 11,75 à 38,89 avec LiCl (pour toute concentration).

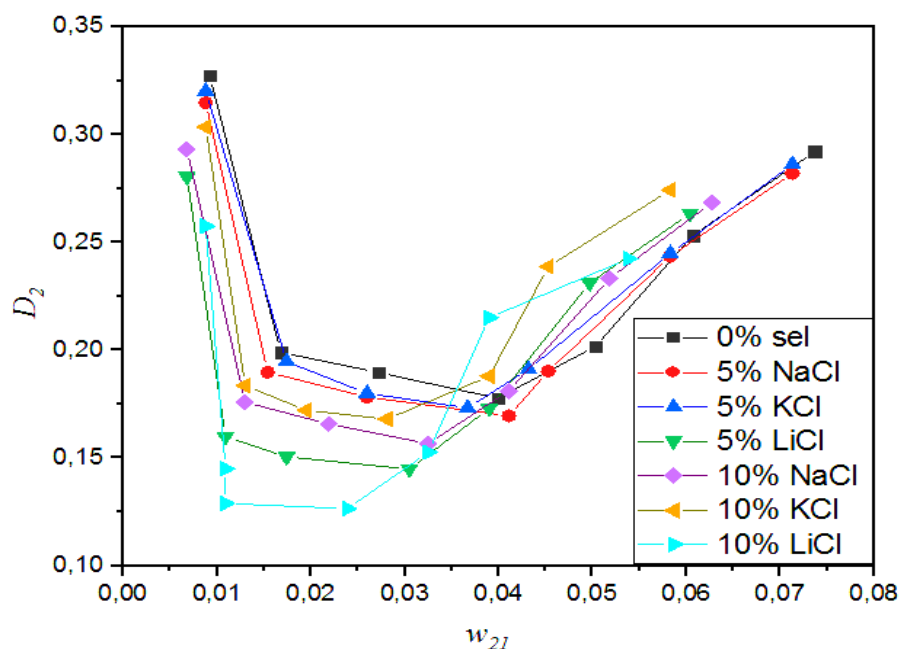


Figure (IV.4) : Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse

On peut constater que l'ajout de sel au système ternaire améliore la migration du Phénol vers la phase organique en augmentant la récupération du sel dans la phase aqueuse. Notons bien que l'effet de LiCl est le plus significatif par rapport aux autres sels.

❖ Facteur de séparation

D'après la figure (IV.5) on constate que les valeurs de facteur de séparation S de sel LiCl, sont supérieures aux autres sels, ce qui confirme son efficacité pour la diminution de la solubilité du Phénol dans l'Eau.

En effet, le facteur de séparation varie de 18,45 à 82,88 pour le mélange sans sel, de 22,63 à 132,73 avec NaCl, de 22,25 à 124,43 avec KCl et de 41,88 à 301,73 avec LiCl. De plus, un facteur de séparation (S) plus élevé représente le nombre d'étages inférieur dans la conception de la colonne d'extraction par solvant et des coefficients de distribution plus élevés (D) correspondent à de plus petites quantités de solvants [43,44].

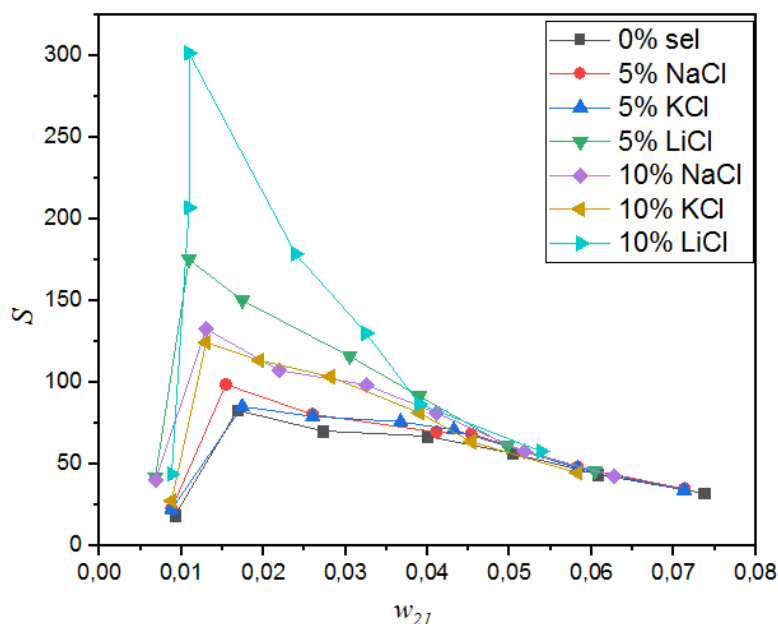


Figure (IV.5) : Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse

Comme on peut le voir sur ces courbes, le sel améliore l'extraction du Phénol des solutions aqueuses. Par conséquent, à même concentration en sel, l'efficacité de relargage pour différents sels présente l'ordre suivant: $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$. Cette tendance thermodynamique peut être attribuée au degré de solvation plus prononcé de Li^+ par les molécules d'eau par rapport à Na^+ et K^+ , ce qui diminue les degrés de liberté des molécules d'eau et, par conséquent, conduit à une diminution de la solubilité du Phénol en présence de sels par rapport à celui de l'eau pure [45,46,47]. De plus, ce phénomène s'explique d'avantage par l'effet de l'énergie de Gibbs d'hydratation (ΔG_{hyd}) des ions. En conséquence, les énergies de Gibbs d'hydratation de Li^+ sont de -475 kJ mol^{-1} , ce qui donne plus de capacité à former la coquille d'hydratation que Na^+ et K^+ avec -365 et -295 kJ mol^{-1} , respectivement. [48]

IV.3.2 système ternaire avec différents solvants

❖ Coefficient de distribution

La comparaison de systèmes ternaire avec différents types de solvants est montrée dans la figure (IV.6). Nous constatons que le coefficient de distribution sont dans l'intervalle de 96.07 à 214.62. Par conséquent, le 3-Heptanone semble d'être un solvant approprié pour la séparation de Phénol d'une solution aqueuse puisqu'il présente le coefficient le plus élevé.

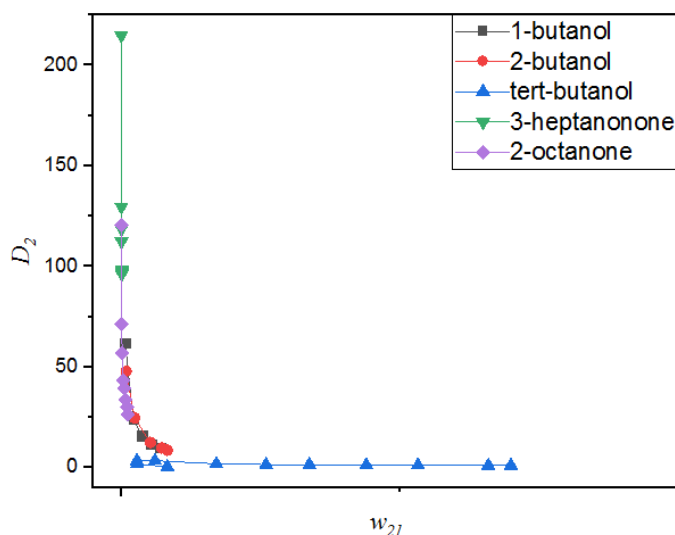


Figure (IV.6) : Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en solvants dans la phase aqueuse.

D'après la figure nous illustrons que les cétones ont les meilleures performances d'extraction par rapport aux alcools. Cela peut être expliqué par la solubilité des alcools dans l'eau qui est généralement plus élevée que celle des cétones, et par conséquent les coefficients de distribution des cétones sont supérieurs à ceux des alcools.

❖ Facteur de séparation

À partir de la figure(IV.7), le facteur de séparation de 3-heptanone est le plus grand de tous les solvants étudiés et compris entre 6054.118 et 22967.65 dans le cadre de l'étude. Son facteur de séparation est progressivement réduit avec son coefficient de distribution lorsque la concentration de phénol dans l'eau augmente. Pour les cétones et les alcools, le coefficient de séparation des cétones est supérieur à celui des alcools, ce qui a un changement similaire avec le coefficient de distribution. Ces valeurs ont été approuvées dans la figure (IV.3)

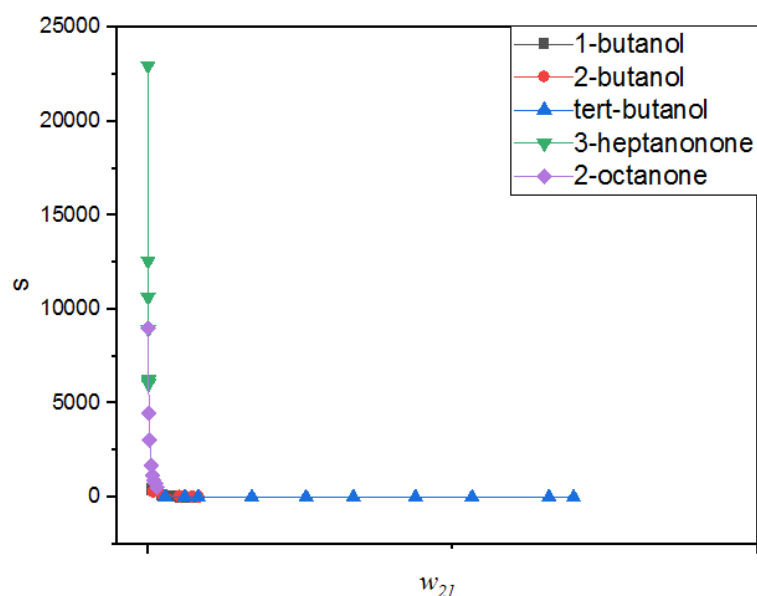


Figure (IV.7) : Courbe de facteur de séparation en fonction de la fraction massique de solvants dans la phase aqueuse

IV.4 Modélisation de données étudiées

La fiabilité de données étudiées (conodales), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi quatre corrélations, corrélation de Bachman-Brown, Ishida, Othmer-Tobias et Hand dont les coefficients ainsi que les facteurs de corrélation (R^2) ont été déterminés graphiquement et les différentes valeurs obtenues sont regroupés dans les tableaux (IV.1) et (IV.2). Un facteur de corrélation (R^2) proche de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales. Les figures représentent les courbes de fiabilité de différentes corrélations pour tous les systèmes étudiés.

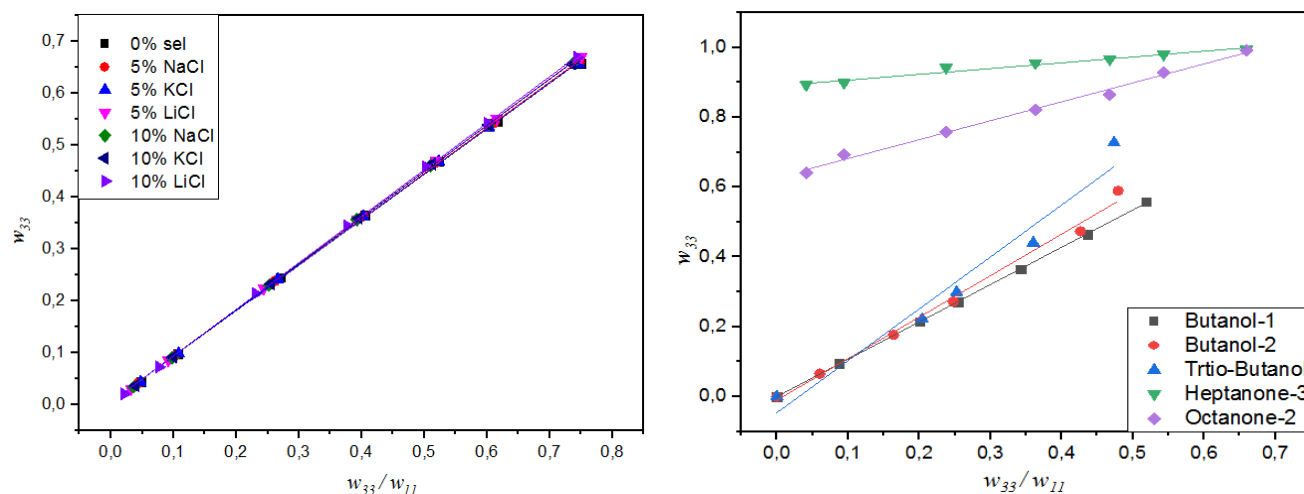


Figure (IV-9) : Corrélation de Bachman-Brawn

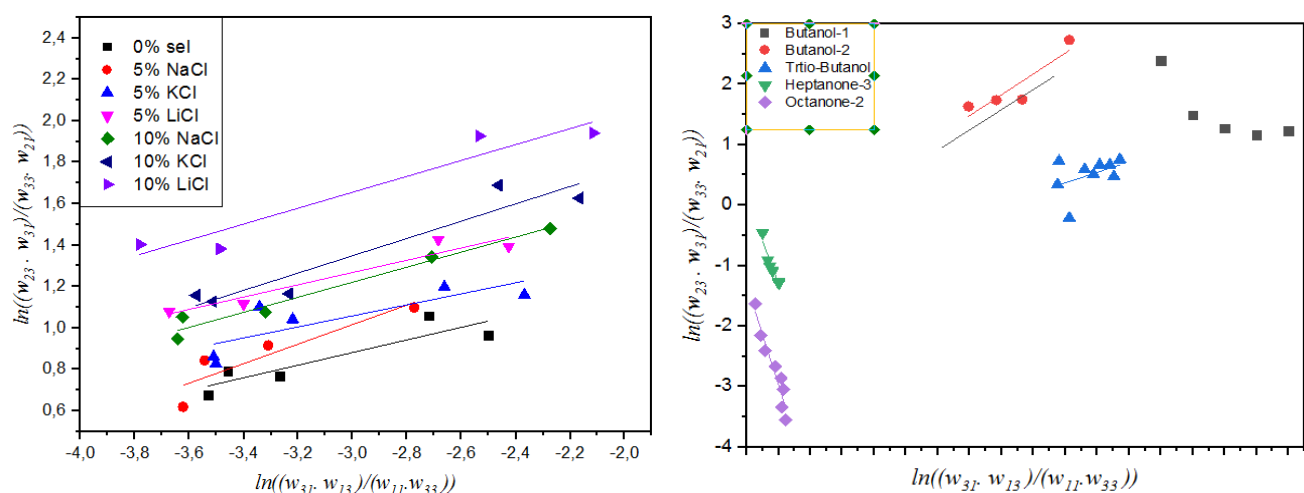


Figure (IV.11) : Corrélation d'Ishida

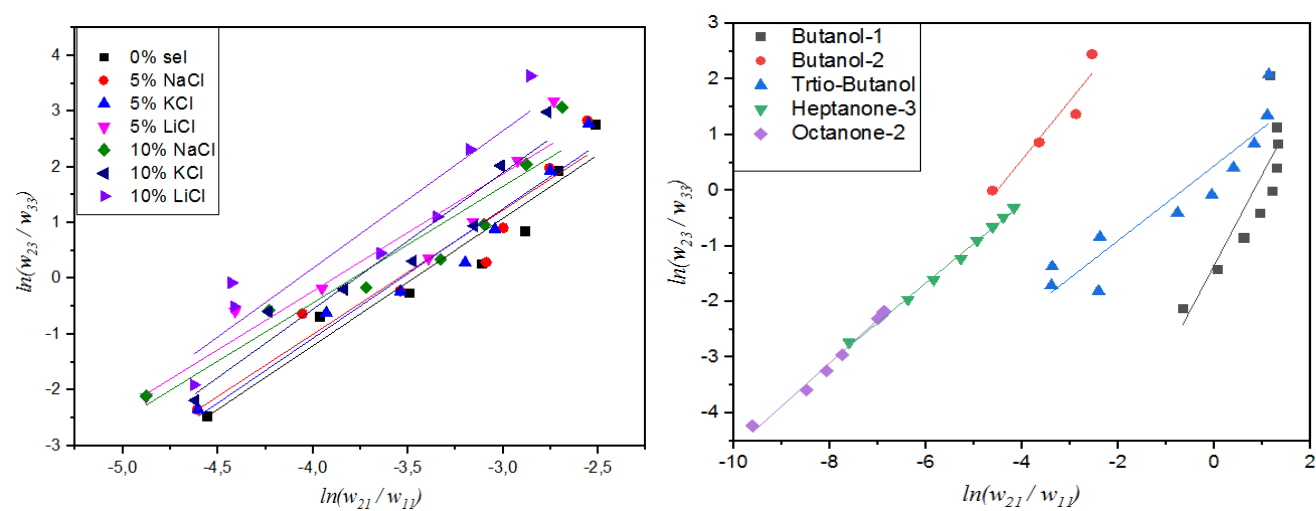


Figure (IV.12) : Corrélation de Hand

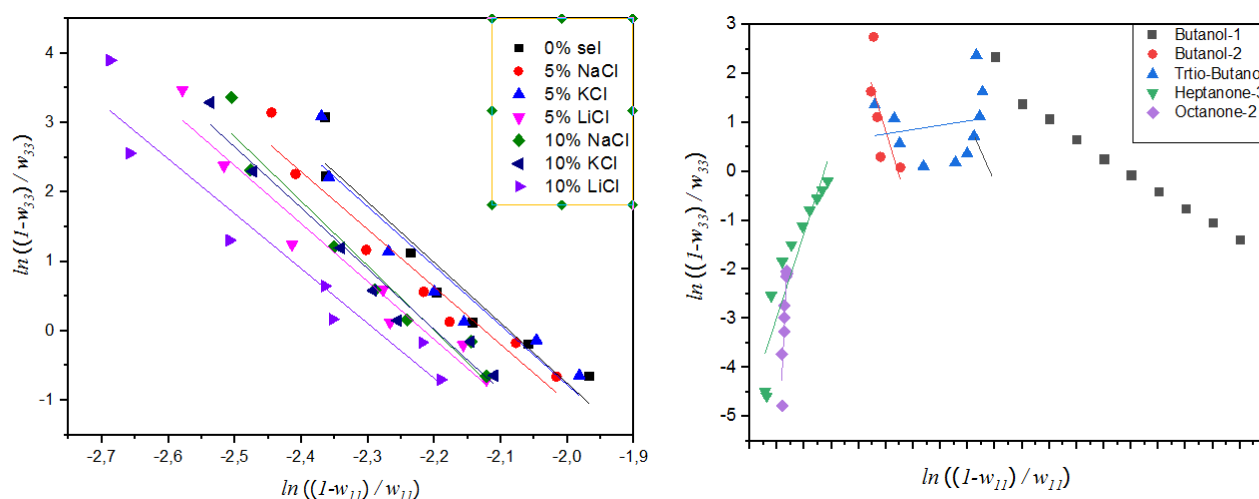


Figure (IV.13) : Corrélation d'Othmer-Tobias

Les différentes constantes et les facteurs de corrélation R^2 de chaque équation sont présentés dans le tableau (IV-1).

Tableau (IV.1) : Corrélation des résultats d'équilibre pour le système *Eau- Phénol-2-Butanol*-sans et en présence de sels.

<i>Bachman-Brown</i>					
Systèmes			Constantes		R^2
<i>Eau+Phénol+Butanol-2</i>			$a_1 = 0.0050$	$b_1 = 0.8779$	0,9997
<i>Eau+Phénol+Butanol-2+Sels</i>	<i>NaCl</i>	5%	$a_1 = 0.0048$	$b_1 = 0.8817$	0,9998
		10%	$a_1 = 0.0038$	$b_1 = 0.8914$	0,9999
	<i>KCl</i>	5%	$a_1 = 0.0051$	$b_1 = 0.8784$	0.9998
		10%	$a_1 = 0.0039$	$b_1 = 0.8907$	0.9999
	<i>LiCl</i>	5%	$a_1 = 0.0039$	$b_1 = 0.8917$	0.9999
		10%	$a_1 = 0.0037$	$b_1 = 0.8984$	0.9999

Ishida					
Systèmes			Constantes		R ²
Eau+Phénol+Butanol-2			a ₂ = 1.7953	b ₂ = 0.3047	0.7431
Eau+Phénol+Butanol-2+Sels	NaCl	5%	a ₂ = 2.4307	b ₂ = 0.4715	0.7417
		10%	a ₂ = 1.8576	b ₂ = 0.2665	0.5819
	KCl	5%	a ₂ = 2.1582	b ₂ = 0.2968	0.8856
		10%	a ₂ = 2.3115	b ₂ = 0.3635	0.9595
	LiCl	5%	a ₂ = 2.6029	b ₂ = 0.4180	0.8789
		10%	a ₂ = 2.8085	b ₂ = 0.3842	0.8906
Hand					
Systèmes			Constantes		R ²
Eau+Phénol+Butanol-2			a ₃ = 3.445	b ₃ = 2.285	0.9228
Eau+Phénol+Butanol-2+Sels	NaCl	5%	a ₃ = 3.439	b ₃ = 2.229	0.9220
		10%	a ₃ = 3.443	b ₃ = 2.091	0.9166
	KCl	5%	a ₃ = 3.573	b ₃ = 2.326	0.9587
		10%	a ₃ = 4.022	b ₃ = 2.453	0.9376
	LiCl	5%	a ₃ = 3.557	b ₃ = 2.105	0.9158
		10%	a ₃ = 4.364	b ₃ = 2.466	0.9000
Othmer -Tobias					
Systèmes			Constantes		R ²
Eau+Phénol+Butanol-2			a ₄ = -18.1736	b ₄ = -8.7070	0.8940
Eau+Phénol+Butanol-2+Sels	NaCl	5%	a ₄ = -17.6212	b ₄ = -8.2958	0.9379
		10%	a ₄ = -17.9006	b ₄ = -8.5595	0.8758
	KCl	5%	a ₄ = -18.4890	b ₄ = -8.3464	0.9490
		10%	a ₄ = -20.458	b ₄ = -9.3010	0.9391
	LiCl	5%	a ₄ = -19.2834	b ₄ = -8.7720	0.9585
		10%	a ₄ = -18.0885	b ₄ = -7.9097	0.9142

D'après les valeurs du facteur de corrélation R^2 montrés dans les tableaux (IV.1) et (IV.2) et les figures (IV.9), (IV.10), (IV.11) et (IV.12), on peut conclure que la corrélation de Bachman-Brown semble être la mieux indiquée pour représenter les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes étudiés en présence de tout les sels que la corrélation de Hand, Ishida, et Othmer- Tobias, respectivement, ce qui confirme leur précision.

On peut conclure que cette différence des résultats peut être expliquée en se basant sur le phénomène de solvation et le rayon d'ionique des ions du sel pour le système ternaire en présence de sels et par la différences de solubilités des solvants dans l'eau pour la solution phénolique en présence de solvants .

Tableau (IV-2) : Corrélation des résultats d'équilibre pour le système Eau- Phénol-Solvants.

Bachman-Brown				
Systèmes Eau+Phénol+solvants		Constantes		R^2
Eau+Phénol+solvants	Butanol-1	$a_2 = 2.89008E-5$	$b_2 = 1.0699$	0.9999
	Butanol-2	$a_2 = -0.01034$	$b_2 = 1.19029$	0.9933
	Tertio-Butanol	$a_2 = -0.04612$	$b_2 = 1.48811$	0.9606
	Heptanone-3	$a_2 = 0.6276$	$b_2 = 0.5424$	0.9931
	Octanone-1	$a_2 = 0.8899$	$b_2 = 0.1658$	0.9701
Ishida				
Systèmes		Constantes		R^2
Eau+Phénol+solvants	Butanol-1	$a_2 = 2.58488$	$b_2 = 0.3347$	0.76193
	Butanol-2	$a_2 = 2.86474$	$b_2 = 0.34572$	0.81212
	Tertio-Butanol	$a_2 = 0.54432$	$b_2 = 0.17513$	0.18689
	Heptanone-3	$a_2 = -15.2944$	$b_2 = -1.39977$	0.92423
	Octanone-1	$a_2 = -19.58304$	$b_2 = -1.66045$	0.91579
Hand				
Systèmes Eau+Phénol+solvants		Constantes		R^2
Eau+Phénol+solvants	Butanol-1	$a_3 = -1.34423$	$b_3 = 1.63244$	0.72871
	Butanol-2	$a_3 = 4.80634$	$b_3 = 1.0627$	0.91222
	Tertio-Butanol	$a_3 = 0.44512$	$b_3 = 0.67228$	0.87375
	Heptanone-3	$a_3 = 2.61618$	$b_3 = 0.71308$	0.996
	Octanone-1	$a_3 = 3.09444$	$b_3 = 0.77434$	0.98894
Othmer -Tobias				
Systèmes Eau+Phénol+solvants		Constantes		R^2
Eau+Phénol+ Solvants	Butanol-1	$a_4 = 2.29221$	$b_4 = -1.26164$	0.0491
	Butanol-2	$a_4 = -2.85847$	$b_4 = -1.83448$	0.5344
	Tertio-Butanol	$a_4 = 0.94474$	$b_4 = 0.08751$	0.03418
	Heptanone-3	$a_4 = 7.31485$	$b_4 = 1.71407$	0.85151
	Octanone-1	$a_4 = 64.4695$	$b_4 = 11.79744$	0.83106

CONCLUSION GÉNÉRALE

*L*es solutions aqueuses contenant du sel sont très importantes dans les processus de séparation tels que l'extraction par solvant et la distillation, car la présence de sel affecte l'équilibre thermodynamique du système.

Il faut rappeler que le but de cette étude était de comparer des sels pouvant réduire la solubilité des solvants dans la phase aqueuse afin d'augmenter le rendement de l'extraction par solvant.

La présente étude montre que l'ajout de sels a un bon effet sur le coefficient de distribution du phénol et le facteur de séparation. Les résultats montrent que l'effet de la taille du sel sur la courbe bimodale ternaire a l'ordre suivant: $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$, dans des conditions similaires. Ils sont également très en accord avec les résultats prévus.

Les données d'équilibre (liquide + liquide) sont déterminées pour le système ternaire (eau + phénol + solvants) On peut conclure que le 3-heptanone présente un coefficient de distribution et une sélectivité confirmant qu'il est le solvant le plus efficace pour éliminer le phénol parmi les solvants considérés dans cette étude.

Les équations d'Ishida et et d'Othmer-Tobias et Hand et Bachman ont été utilisées pour vérifier la fiabilité des données d'équilibre. Elle nous a donné des résultats Bachman et Hand Des modèles uniques en leur genre.

Enfin, la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus a été vérifiée par l'application de plusieurs modèles de corrélations, et montre une excellente présentation. Confirmant donc le phénomène de Salting-Out.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Leonardo Hadlich de Oliveira, Martín Aznar, (Liquid + liquid) equilibrium of {water + phenol + (1-butanol, or 2-butanol, or tert-butanol)} systems, J. Chem. Thermodynamics 42 (2010) 1379–1385
- [2] Gaojie Xu^{a,b}, Deling Yang^a, Pengge Ning^{a,*}, Qingjie Wang^a, Fuchun Gong^b, Hongbin Cao^a, Measurements and correlation of liquid-liquid equilibrium data for the ternary (3-heptanone + phenol + water) system, J. Chem. Thermodynamics 106 (2017) 295–302.
- [3] Meiling Jiang, Shuai Shen, Yun Chen[□], Separation of phenol from aqueous solution by 2-octanone: Phase equilibrium measurements and thermodynamic studies, Journal of Molecular Liquids 300 (2020) 112323.
- [4] Lynda Braham Chaoucha, Abdelkrim Merzouguib^{*}, Chaker Laiadic, Hamza Bouredjib, Influence of salt on tie-line behavior for ternary (water + phenol + 2-butanol) system: experimental data and correlation, L.B. Chaouch et al. / Desalination and Water Treatment (2022) 1–9.
- [5] <https://www.lalanguefrancaise.com/dictionnaire/definition/phenol#> 02/05/2023.
- [6] <https://chemistrysources.com/%D9%81%D9%8A%D9%86%D9%88%D9%84-2/> 02/05/2023.
- [7] www.inrs.fr/fichetox 02/05/2023.
- [8] <https://www.gostten.com/2021/05/uses-of-phenol.html?m=1> 06/05/2023.
- [9] https://ar.iliveok.com/health/tsmm-lfynwl_131407i15958.html 09/05/2023.
- [10] <https://almerja.com/reading.php?idm=125435> 10/04/2023.
- [11] <http://m.ar.udwatertechnologies.com/news/what-are-the-hazards-of-phenol-containing-wast-33543792.html> 18/04/2023.
- [12] <http://m.ar.udwatertechnologies.com/news/how-to-treat-chemical-industrial-wastewater-33524851.html> 18/04/2023.
- [13] <http://m.waterfiltermediasupplier.com/info/ion-exchange-wastewater-treatment-of-phenol-42903467.html> 20/04/2023.

- [14] <http://journal.tishreen.edu.sy/index.php/engscnc/article/view/8895> 30/04/2023.
- [15] EHTASH, M. (2011). Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Rouen.
- [16] Nahed Hassan Farhood, Ilham Muneer Badour, "Élimination du phénol en utilisant certains micro-organismes", Revue de l'Université de Tichreen pour la recherche et les études.
- [17] Benkhetta Fatiha <<Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires>> ; Mémoire de Master ; Université Mohamed Khider-Biskra ; Juin 2015.
- [18] GhizellaouiSouheila épouse Bouchemaine <<Etude Expérimentale et Modélisation de l'effet de Sel sur l'équilibre Thermodynamique « Liquide-Liquide »>> ; Thèse de doctorat ; Université Mohamed Khider-Biskra ; 31-10-2012.
- [19] Ahlem AIDAOUÏ << Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau+ Acide Acétique+ Dichlorométhane) et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle)>> ; Mémoire de Magister ; Université Mohamed Khider-Biskra. 15-02-2019.
- [20] <<Chap9-1 chapitre9Extraction liquide-liquide : Introduction et diagramme d'équilibre PDF>> ;[En ligne] disponible sur le site :<<www,grandjean-bpa.com>distile>-c...>>.
- [21] <<Introduction-Cloud front, net PDF>> ; [En ligne] disponible sur le site : <<http://d1n7iqsz6ob2ad.cloud front, net>> .
- [22] Mr El HABIRI SID Ahmed :<<Extraction liquide -liquide de Samarium (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre(II) par le D2EHPA>> ; Mémoire de Master ; Université de Tlemcen ; Alger ; 2013-2014.
- [23] <<extraction liquide-liquide-Eduscol, PDF>> ; [En ligne] :disponible sur le site :<<eduscol.education,fr>rogriguez>extrac>>
- [24] Melle Khoualef Hafidha<<Extraction liquide-liquide du Th(IV) par l'acide oléique, le TBP et leur mélange>> Thèse de Master ; Université de Tlemcen ; le 27-06-2011.

- [25] BOUSNANE Bachir<<Etude expérimentale de l'équilibre liquide- liquide du système Eau+ éthanol +hexane en présence d'un sel inorganique>> ; Mémoire de Master ; Université Mohamed Khider – Biskra ;juin 2017.
- [26] <<Extraction liquide-liquide-Eduscol PDF>> ;[En ligne] disponible sur le site :<<eduscol. Education.fr>rogriguer>extrac>>.
- [27] <<Extraction liquide-liquide-Anales de Toxicologie Analytique PDF>> [En ligne] disponible sur le site : <<<https://www.ata-jurnal.org>>ata100009>>.
- [28] « Les techniques d'extraction - Web Sciences »; [en ligne] disponible sur le site : <http://www.web-sciences.com/fiches2d/fiche5/fiche5.php>.
- [29] « Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés » ;[enligne] disponible sur le site : <https://www.ata-journal.org/articles/ata/pdf /2010/02/ata 100009.pdf>; Emuri Abe, StanilasGrassinDelyle, Jean Claude Alvarez ; 2010.
- [30] Guadjelia Zakaria Zaouïa Abdelkader «étude des équilibres liquide-liquide en utilisant le model uniquac» ; université de Biskra Oum el Bouaghi ; 2012/2013.
- [31] «extraction liquide-liquide pulsée»; [en ligne] disponible sur le site: http://www.aigep.fr/joomla/images/Manuel_Extraction_Puls%C3%A9e.pdf .
- [32] RAHMOUN Dalila «Expérimentation de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire : Eau+ glycérol+ 1-butanol à 293.15 et 303.15K » ;université de Biskra ;2016.
- [33] « 1-Méthodes d'extraction - Pharmaetudes » ;[en ligne]disponible sur le site : [http://www.pharmaetudes.com/ressources/cours.internat/section1/1-methodes-dextraction. Pdf](http://www.pharmaetudes.com/ressources/cours.internat/section1/1-methodes-dextraction.Pdf)
- [34] Harned,Cf.H.S.Owen,B.B.The Physical Chemistry of Electrolytic Solution.Reinhold: New YORK, 1950.
- [35] G. Kortum,Z. Electrochem. 42, (1936), 287.
- [36] K.Linderstrøm-Lang, On the Salting-out Effect, N°4 Comptes rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg, édition H. Hagerup (1924) .
- [37] <<Types de Sels et ses Bienfaits-Millereponses.com>> [En ligne] disponible sur le site :<<[www.millereponses.com/sante/types-de-sels-et-s...](http://www.millereponses.com/sante/types-de-sels-et-s...>)>>. 15-02-2019 / 18 :08.

- [38] Debye, P.; McAulay, J. *Phys. Chem.*, 26, 22, 1925.
- [39] Butter, J.A.V. *J. Phys. Chem. Soc.* 1929, 33, 1015.
- [40] GHIZELLAOUI SOUHEILA épouse BOUCEBAINE « étude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique « liquide-liquide » » ; Thèse de doctorat ; université de Constantine .
- [41] MecharaNour El Hoda , MeftahSafa , Daha Zohra , Etude de la modélisation de l'effet du sel sur l'équilibre liquide-liquide , mémoire de master , Université El Oued ,2021.
- [42] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib et M. Stambouli, “Techniques de l'ingénieur”, Génie des Procédés, J1073.
- [43] J.R. Couper, P.W. Roy, J.R. Fair, M.W. Stanley, *Chemical Process Equipment: Selection and Design*, 2nd ed., Gulf Professional Publishing, 2005.[AQ1].
- [44] A.Marciniak, M.J. Krolikowski, Ternary (liquid + liquid) equilibria of {trifluorotris(perfluoroethyl)phosphate based ionic liquids + thiophene + heptane}, *J. Chem. Thermodyn.*, 86 (2015) 196–201.
- [45] S. Xu, Q. Zhu, S. Xu, M. Yuan, X. Lin, W. Lin, Y. Qin, Y. Li, The phase behavior of nethylpyridiniumtetrafluoroborate and sodium-based salts ATPS and its application in 2 chlorophenol extraction, *Chin. J. Chem. Eng.*, 33 (2021) 76–82.
- [46] Y. Ren, N. Zhang, J. Chen, C. Cai, Salting-out effect of alkali metal chlorides (lithium, sodium and potassium) on 2-cyanoguanidine aqueous solution: a solid liquid equilibrium study, *Fluid Phase Equilib.*, 408 (2016) 132–140.
- [47] A. Noubigh, A. Mgaidi, M. Abderrabba, E. Provost, W. Fürst, Effect of salts on the solubility of phenolic compounds : experimental measurements and modeling, *J. Sci. Food Agric.*, 87 (2007) 783–788.
- [48] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.— Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 2995–2999.