

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

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DE SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

**Pour l'obtention du diplôme de Master en chimie Moléculaire
des complexes Métalliques
Option : chimie organique**

THEME

**OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES BTX
PAR COMBINAISON ENTRE LES COMPLEXES D'INCLUSION
ET
LES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE**

Présenté par : DANANE Merouane

Soutenu le 13/10/2013, devant le jury composé de :

Mr.Y.BAL	Professeur	Président
Mr.A.BOULAHOUACHE	Chargé de cours	Examineur
Mr.Ait Yahia .Ahmed	Chargé de cours	Responsable de la thèse

*Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire Université Saad Dahlab de
Blida.Laboratoire de Recherche sur les Produits Bioactifs et la Valorisation de la Biomasse,
Ecole Normale Supérieure de Kouba –Alger.*

MA-540-78-1

Résumé:

Le développement de procédés industriels, à la fois plus économiques et plus rentables ont suscité depuis toujours l'intérêt de nombreux chercheurs. Ce travail s'insère dans ce contexte. Il vise à développer une méthode expérimentale de dépollution des sites et la désaromatization des coupes pétrolières. Ceci, est basé d'une part sur les phénomènes de complexation - déscomplexation entre les BTX avec le KI et l'iode par formation des complexes de transfert de charge, et d'autre par sur la formation de complexe d'inclusion entre les polluants libres ou complexés avec la β -cyclodextrine. De ce fait, nous avons présenté dans ce mémoire l'application de notre procédé sur plusieurs systèmes mono et polyphasiques .

Mots clés : Hydrocarbures Aromatiques monocycliques (HAM), microémulsion, électrolytes, complexe par transfert de charge, molécule cage β -cyclodextrine, complexe d'inclusion et iode.

Abstract:

The development of industrial processes, cheaper and more profitable, has always generated the interest of many researchers. This work takes place into this context. It seeks to develop an experimental method for cleaning up drilling oil sites (sloughs) and dearomatization of petroleum fraction. Also this takes place one hand on the phenomena of complexation-decomplexation between BTX and electrolytes or between BTX and iodine, so it's observed the formation of charge transfer complexes and otherwise the formation of inclusion complexes between free pollutants or complexed ones with the cage molecules such as β -cyclodextrin. Thus, we have presented in this paper some applications of our method on several mono and multiphase systems.

Key words: monocyclic aromatics hydrocarbons (HAM), microemulsion, electrolyte, charge transfer complexes, cage molecules β -cyclodextrin, inclusion complexes, and iodine.

المُلخَص:

كان ولا يزال تطوير الطرائق الصناعية، لتكون أكثر نجاعة سواء من حيث التكلفة الإقتصادية أو المرودية، من أكبر انشغالات الباحثين، يندرج عملنا في هذا السياق من البحوث العلمية، يهدف من جهة إلى وضع الأسس التجريبية لتنقية المستنقعات الناتجة عن التنقيب البترولي، ومن جهة أخرى إستخلاص المركبات الأروماتية من الأجزاء البترولية بالإعتماد أولاً على ظاهرة بناء وتحطيم المعقدات بين المركبات الأروماتية أحادية الحلقة أو المركبات الأروماتية متعددة الحلقات والمركبات الكهروليئية أو معقدة، والجزئيات الفخاخة مثل مركب البيتا-سيكلوديكترين لهذا سنقوم في هذه المدكرة بتطبيق هذه الطريقة الجديدة على عدة أنظمة مشكلة في المختبر، قصد تصميمها مستقبلاً على الأنظمة البترولية الأكثر تعقيداً

مفتاح الكلمات:

المركبات الأروماتية أحادية الحلقة، المركبات الكهروليئية، معقدات انتقال الشحن الكهربيائية، البيتا-سيكلوديكترين، معقدات الإحتواء، اليود.

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à ma réussite dans cette formidable année universitaire.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur « AIT YAHIA Ahmed » mon promoteur s'était toujours montrer à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Mes remerciements s'adressent également à Madame HAMZA Kahina pour m'avoir aidée et répondu à mes questions.

J'adresse mes vifs remerciements au président du jury de ma soutenance.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée.

Mes vifs remerciements vont à tous ceux qui ont participé et aidé de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.



Merci

DEDICACES

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à ma famille, en particulier ma mère que je remercie du fond du cœur. Dont l'affection et le soutien constant qu'elle m'a porté a été déterminant dans la réussite de mon parcours universitaire.

J'adresse aussi mes remerciements à tous mes amis pour leur présence et leur fidélité.

Aux enseignants, personnels, tous les étudiants de département de chimie et de faculté des sciences de l'université Saad dahleb de Blida

TABLE DES MATIERES

Resume	
Remerciements	
Dédicaces	
Table des matières	
Liste des abréviations	
Introduction générale	
Partie théorique	



Chapitre I HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES

I.1	Définition et origine des BTX	6
I.2	Propriété physico-chimique des BTX.....	6
I.3	Domain d'utilisation des BTX.....	8
I.4	Méthodes d'extraction des BTX	8
I.4.1	Dépollution.....	8
	. Les procédés physiques.....	9
	. Les procédés biologiques.....	9
	. Les procédés thermiques.....	9
	. Les procédés chimiques.....	9
I.4.2	Production et enrichissement en BTX.....	10
	a. Le reforming catalytique	10
	b. Le steam cracking.....	10
	➤ La distillation.....	10
	➤ La cristallisation.....	10
	➤ L'adsorption.....	10
	➤ La distillation azéotique.....	11
	➤ La distillation extractive.....	11
	➤ Extraction avec solvant.....	11

Chapitre II Molécule tensioactif et microémulsion

II.1	Agents tensioactifs.....	13
II.2	Classification des tensioactifs.....	13
II.2.1	Tensioactif anionique.....	13
II.2.2	Tensioactif cationique.....	13
II.2.3	Tensioactif nonionique.....	14
II.3	Auto-agrégation ou micellation.....	14
II.4	Microémulsion.....	15
II.5	Paramètre influençant la formation et la stabilité des microémulsions...	15
II.5.1	La température.....	15
II.5.2	La stabilité.....	15
II.5.3	Le PH.....	15
II.5.4	La force ionique.....	16
II.6	Diagramme de phase des systèmes de microémulsion.....	16
II.7	Application industrielles de la microémulsion.....	17

Chapitre III Complexe par transfert de charge et d'inclusion

III.1	Le complexe par transfert de charge.....	21
III.1.1	Qu'est ce qu'un complexe de transfert de charge.....	21
III.1.2	Géométrie des complexes de transfert de charge.....	22
III.1.3	Stabilité des complexes de transfert de charge.....	22
III.1.4	Complexe transfert de charge avec I ₂	22
III.2	Complexe d'inclusion.....	23
III.2.1	Historique.....	23
III.2.2	Structure et propriété des cyclodextrine.....	23
III.2.3	Le complexe d'inclusion.....	26

Chapitre IV Expérimentation et Résultat et Discussions

IV.1	Introduction.....	29
IV.2	Élaboration des systèmes biphasiques.....	29
IV.2.1	Spectre UV-visible du toluène et du p-Xylène dans le n-Hexane.....	30
IV.2.2	Etude de la solution Hexane/polluant/I ₂	31
IV.2.3	Etude du système A (Eau/KI+Hexane/Polluant/I ₂).....	32
IV.2.3-1	Analyse de la phase supérieure.....	32
IV.2.3.2	Analyse de la Phase inférieure.....	33
IV.2.4	Etude du système B (Eau/ β CD+Hexane/Polluant /I ₂)	34
IV.2.4.1	Analyse de la phase supérieure.....	34
IV.2.4.2	Analyse de la phase inférieure.....	35
IV.2.5	Etude du système C (Eau/ β CD/KI+Hexane/Polluant/I ₂).....	35
IV.2.5.1	Analyse de la Phase supérieure.....	35
IV.2.5.2	Analyse de la Phase inférieure.....	36
IV.2.6	Etude du système D : (Eau/ β CD/KI+Hexane/Polluant).....	37
IV.2.6.1	Analyse de la Phase supérieure.....	37
IV.2.6.2	Analyse de la Phase inférieure.....	37
IV.2.7	Etude du système E :(Eau/ β CD/+Hexane/Polluant).....	38
IV.2.7.1	Analyse de la Phase supérieure.....	38
IV.2.7.2	Analyse de la Phase inférieure.....	39
IV.3	Etude des systèmes ordonnés.....	40
IV.3.1	Etablissement du diagramme de phases pseudoternaire.....	40
IV.3.1.1	Diagramme de phase pseudoternaire correspondant au système Eau/n-hexane/SDS/1-butanol.....	40
IV.3.1.1.a	Etablissement de la courbe de démixtion inférieure.....	41
IV.3.1.1.b	Etablissement de la courbe de démixtion supérieure.....	41

IV.3.2	Analyse de la phase supérieure du Winsor I.....	45
IV.3.3	Analyse des microémulsions filles du Winsor I.....	45
	Conclusion.....	47
	Conclusion générale.....	47

LISTE DES FIGURES

- Figure 18** : Superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (Eau/ β CD/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) et (Eau/ β CD/KI+Hexane/Toluène/I₂) à 25°C
- Figure 19** : Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/ β CD/KI+Hexane/p-Xylène) à (Eau/ β CD/KI+Hexane/Toluène) 25°C
- Figure 20** : Superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (ED/ β CD/KI+Hexane/p-Xylène) à 25°C
- Figure 21** : Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (EA/ β CD/+Hexane/p-Xylène) et (EA/ β CD/+Hexane/Toluène) à 25°C
- Figure-22** : Superposition des spectres UV-visible des phases supérieures des systèmes Hexane/p-xylène/I₂ (noir) ; Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I₂ (rouge); Eau/ β CD+ Hexane/ I₂/p-xylène (verte); Eau/ β CD/KI+Hexane/P-Xylène/I₂ (bleu) à 25°C.
- Figure-23** : Superposition des spectres UV-visible des phases supérieures des systèmes Hexane/ toluène /I₂ (noir) ; Eau/KI+Hexane/ toluène /I₂ (rouge); Eau/ β CD+ Hexane/ I₂/ toluène (verte); Eau/ β CD/KI+Hexane/ toluène /I₂ (bleu) à 25°C.
- Figure-24** : diagramme de phases pseudoternaires du système eau/n- hexane/SDS/1-butanol
- Figure-25** : Superposition des chromatogrammes obtenus par HPLC sur les phases supérieures des Winsor I relative aux mélanges : 1- Me- toluène ; 2- Me- toluène -I₂ ; 3- Me- toluène - β -CD ; 4- Me- toluène -I₂- β -CD
- Figure-26** : Superposition des chromatogrammes obtenus par HPLC sur les microémulsions filles correspondants aux mélanges suivant : 1- Me-toluène ; 2- Me- toluène -I₂ ; 3- Me- toluène - β -CD ; 4- Me- toluène -I₂- β -CD

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure-1 : Structure chimique des BTX

Figure-2 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

Figure-3 : Exemples des structures formées par des molécules de tensioactif

Figure-4 : Le principe de la représentation ternaire dans un triangle équilatéral

Figure-5 : Zone Winsor dans le système : Eau (NaCl 3g/l)/dodécane, p-octylbène/sulfonate de sodium/pentanol (rapport molaire de 1 à 17) à 25°C

Figure-6 : Structure générale de cyclodextrine

Figure-7 : Numérotation et conformation des unités glucopyranosique en conformation α -1,4 ou 4C_1

Figure-8 : Solubilité de α -CD, β -CD, δ -CD dans l'eau en fonction de la température

Figure-9 : Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion

Figure-10 : Spectre UV-visible du système Hexane /I2 à 25°C

Figure-11 : Superposition des spectres UV-visible des mélanges hexane /toluène et hexane/p-xylène à 25°C.

Figure-12 : Superposition des spectres UV-visible des mélanges hexane /p-Xylène/I2 et hexane /toluène/I2 à 25°C

Figure-13 : Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/KI+Hexane/Toluène/I2) et (Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I2) à 25°C

Figure-14 : Superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (Eau/KI+Hexane/Toluène/I2) et (Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I2) à 25°C

Figure-15 : Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/ β CD+Hexane/I2/p-Xylène) et (Eau/ β CD+Hexane/I2/Toluène) à 25°C

Figure-16 : Superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (Eau/ β CD+Hexane/I2/p-Xylène) et (Eau/ β CD+Hexane/I2/Toluène) à 25°C

Figure-17 : Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/ β CD/KI+Hexane/p-Xylène/I2) et (Eau/ β CD/KI+Hexane/Toluène/I2) à 25°C

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau1 : Propriété physico-chimique des BTX

Tableau2 : Différents domaines d'utilisation des BTX

Tableau3 : Les techniques le plus courants de l'extraction des BTX

Tableau4 : Classification du tensioactif

Tableau5 : Différents couples intervenant autant qu'électron donneur électron accepteur

Tableau6 : Différents structures du complexes benzène-halogène

Tableau7 : Propriétés physico-chimique des principales cyclodextrines

Tableau8 : Composition massique de la solution Hexane /I2

Tableau 9 : Composition massique du mélange Hexane /Polluant

Tableau10 : Composition massique de la phase aqueuse du système
A(Eau/KI+Hexane/Polluant/I2)

Tableau11 : Composition massique de la phase aqueuse du système B
(EAU/ β CD/+Hexane/Polluant/I2)

Tableau12 : Composition massique de la phase aqueuse du système C
(Eau/ β CD/KI+Hexane/Polluant/I2)

Tableau 13 : Composition massique du mélange E (Eau/ β CD/+Hexane/Polluant)

Tableau 14 : Composition des points de la courbe de démixtion déterminée par dosage des
Mélange Eau-Hexane par une solution D_a à 25°C

Tableau 15 : Composition des points de la courbe de démixtion supérieur déterminée par
des mélange Hexane-SDS/1-butanol par une solution D_b à 25°C

LISTE DES ABREVIATION

Liste des abréviations

BTX: benzène, toluène, xylène.

BTEX: benzène, toluène, ethylbenzene et xylène.

HAP: hydrocarbures aromatiques monocycliques

COV: composés organiques volatils.

m-xylène : Méta-Xylène.

p- xylène : Para- Xylène.

o- xylène : Ortho- Xylène.

g : Gramme.

mg : Milligramme.

ml: Millilitre.

L : Litre.

mmHg : Millimètre de mercure.

m³ : mètre cube.

KPa : Kilo pascal.

°C : température en degré Celsius.

Å : Angström.

logK_{ow} : Logarithme coefficient du partage entre l'octanole et l'eau.

ADS : Agent de surface.

TA : Tensioactif.

CoTA : Cotensioactif.

NO_x : Oxyde d'azote.

CT : transfert de charge.

CTC : complexe transfert de charge.

D : agent donneur d'électron.

A : agent accepteur d'électron.

LISTE DES ABREVIATION

CD : cyclodextrine.

α -CD : α - cyclodextrine.

β -CD : β - cyclodextrine.

γ -CD : γ - cyclodextrine.

CGTase : cyclodextrine glucosyltransférase.

K_{for} : constante de formation.

K_{disso} : constante de dissociation.

host:guest : hôte : invité.

UV-visible : ultraviolet-visible.

I₂ : diiode.

KI : Iodure de sodium.

λ : Longueur d'onde.

M : Concentration molaire.

nm: nanomètre.

Phase super : Phase supérieur.

Phase infer : Phase inférieur.

SDS : Dodécylsulfate de sodium.

D_a, D_b : Solutions de dosage.

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue une des questions majeures depuis le XXIème siècle. C'est pourquoi, l'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental néfaste en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'écologie au sens large mais assurant malgré tout les hauts rendements auxquels nous sommes habitués.

Dans cette optique, que notre axe de recherche œuvre pour la substitution des supports chimiques actuels, notamment l'utilisation des solvants organiques comme extractant des composés HAP-BTX dans le pétrole, par des procédés moins dangereux.

Le pétrole est un mélange de différents produits hydrocarbonés. Il contient des composés aromatiques qui se trouvent essentiellement après distillation dans le naphtha. Ces hydrocarbures aromatiques sont utilisés dans des différentes branches de l'industrie, d'où la nécessité de les valoriser pour leur utilisation en synthèse pétrochimique. Cette extraction concerne essentiellement le benzène, le toluène, les trois isomères de xylènes et l'ethylbenzène. Ces derniers sont utilisés comme matières premières pour la synthèse des polyamides, polyesters, pour la fabrication des fibres artificielles et aussi dans la production des solvants.

Pour extraire ces aromatiques aux paraffines et aux naphènes, l'extraction par solvant (ex : le diéthylène-glycol, le tétraéthylène-glycol, le sulfolane, le N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, et la N-formylmorpholine) s'avère être la technique de séparation la mieux appropriée. Elle a l'avantage de délivrer un raffinat riche en paraffines et en naphènes et un extrait riche en aromatiques. Toutefois, ce procédé d'extraction des hydrocarbures aromatiques nécessite un apport énergétique assez important, qui est lié directement au prix de revient de ces aromatiques. Aussi, la régénération de ces solvants induit des processus d'oxydation indésirable.

Pour pallier à ce type de problème, nous allons essayer de concevoir un processus d'extraction, basé sur la complexation décomplexation, qui se déroule en deux étapes :

La première étape est la formation de complexe de transfert de charge donneur-accepteur entre la molécule aromatique monocyclique et le diiode.

La deuxième étape a pour but l'évacuation du complexe de transfert de charge de la phase organique où il est très soluble vers la phase aqueuse dans laquelle il est insoluble sous la forme d'un complexe d'inclusion avec le β -cyclodextrine.

Ce procédé va être appliqué dans deux systèmes. Le premier sera nommé classique constitué de : **solvant organique, l'eau et le complexant**

Le deuxième est dit ordonné, il fait intervenir en plus un tensioactif et un cotensioactif.

INTRODUCTION GENERALE

Ainsi notre mémoire est reparti en deux parties essentielles. La première partie englobe différents chapitres concernant :

- Un aperçu général sur les hydrocarbures aromatiques monocycliques (BTX).
- Un préambule sur les surfactants et les microémulsions.
- La définition des complexes par transfert de charge.
- Et la formation des complexes d'inclusions par la β -cyclodextrine.

La deuxième partie détaille l'ensemble de nos travaux expérimentaux que se soit dans les milieux biphasiques ou monophasique suivi de la discussions de nos résultats.

En dernier nous présenterons notre conclusion générale.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I
HYDROCARBURES
AROMATIQUES
MONOCYCLIQUES (BTX)

➤ La distillation azéotropique

La distillation simple ne permet pas de séparer les aromatiques des non aromatiques, car les différences de volatilités sont très faibles et ils se forment de nombreux azéotropes.

La distillation azéotropique se repose sur la formation d'azéotrope à partir des hydrocarbures non aromatiques. Ils se forment aussi à partir des différences de volatilité.

La distillation azéotropique repose sur la formation d'azéotropes à partir des hydrocarbures non aromatiques et d'un solvant polaire de basse température d'ébullition (alcools, cétones, aldéhydes ...). Lorsque le solvant forme un hétéroazéotrope, sa séparation se fait facilement.

Cette méthode ne peut s'appliquée qu'à une coupe étroite ne contenant qu'un composé aromatique majoritaire.

➤ La distillation extractive :

L'agent d'extraction utilisé dans ce type de distillation a des caractéristiques très différentes du solvant, utilisé dans la distillation azéotropique. Son point d'ébullition est plus élevé que ceux des constituants de la charge. Son rôle est de retenir les aromatiques, alors que les non aromatiques passent dans le distillat.

➤ Extraction avec solvant :

Le procédé d'extraction se base sur la nature polaire du solvant, apte à solubiliser surtout les aromatiques. Les hydrocarbures sont extraits dans l'ordre suivant :

- Les aromatiques légers, aromatiques lourds, paraffines légères et paraffines lourdes.

Un procédé industriel d'extraction des aromatiques BTX est un procédé à fonctionnement continu. On peut distinguer trois opérations principales :

- l'extraction proprement dites
- La purification des aromatiques
- La régénération du solvant séparation du solvant / BTX

Ces trois opérations impliquent des flux et des appareillages plus réduits.

- Le lavage du raffinat
- La séparation du solvant de l'eau de lavage
- La purification du solvant

I.4-2 Production et enrichissement en BTX

le développement considérable de la pétrochimie, lié à la croissance des industries de production de matière première élastique, fibres synthétiques, détergents et de nombreux autres produits de chimie organique demande chaque année des quantités plus importantes de matières premières hydrocarbonées. Hors les gaz naturels et les fractions pétrolières obtenus après le fractionnement primaire du brut par distillation sont principalement constitués d'hydrocarbures saturés (Paraffine et Naphtène) dont la réactivité chimique s'avère médiocre. Pour cela il faut s'adresser à des hydrocarbures insaturés de nature aliphatique et aromatique, qui, en raison de leurs nombreuses possibilités réactionnelles, présentent sur le plan de synthèse organique une flexibilité d'emploi remarquable. Ils peuvent être obtenus par :

a) Le reforming catalytique : Le procédé consiste à produire des aromatique ayant de 6 à 10 atomes de carbone

b) Le steam cracking : La technique steam cracking consiste à faire placer, dans un serpentin à l'intérieur d'un four, un mélange d'hydrocarbures et de la vapeur d'eau portée à haute température ; ce qui va craquer les hydrocarbures et les produits de la pyrolyse seront trempés puis séparés.

Les principales techniques pour extraire avec un haut degré de pureté les composés aromatiques des essences produites soit par reformage catalytique soit par vapocraquage sont: La distillation, la cristallisation, l'adsorption, la distillation azéotrope, la distillation extractive et l'extraction par solvant.

➤ **La distillation :**

Au cours de ses dernières années le fractionnement simple est resté d'un emploi très limité et n'a en fait été utilisé que pour la séparation d'éthyle benzène et de l'ortho xylène.

➤ **La cristallisation :**

Cette méthode ne s'applique qu'à deux aromatiques : le benzène (température de fusion 5,5°C) et le para xylène (température de fusion 13,3°C)

➤ **L'adsorption :**

Il est possible de séparer préférentiellement les aromatiques des non aromatiques par adsorption sur certains solides. Cette séparation conduit à des opérations cycliques, qui, de façon schématique, comportent, dans un premier temps, l'adsorption proprement dite des aromatiques puis dans un second temps leur désorption.

Le principal intérêt de l'adsorption est la possibilité de séparer, avec des rendements plus élevés que la cristallisation, le para xylène et ses isomères dans les coupes C8 aromatiques.

HYDROCARBURS AROMATIQUES MONOCYCLIQUES (BTX)

• *Les procédés physiques* : le principe consiste à utiliser des fluides (eau ou gaz), présents dans le sol ou injectés, comme vecteur pour transporter la pollution vers des points d'extraction ou pour l'immobiliser.

• *Les procédés biologiques* : ils consistent à utiliser des micro-organismes, le plus souvent des bactéries (mais aussi des champignons et des végétaux), pour favoriser la dégradation totale ou partielle des polluants. Certains bioprocédés permettent aussi de fixer ou de solubiliser certains polluants.

• *Les procédés thermiques* : ils utilisent la chaleur pour détruire le polluant (ex : incinération), l'isoler (ex : désorption thermique, thermolyse, etc.), ou le rendre inerte (ex : vitrification, etc.).

• *Les procédés chimiques* : ils utilisent les propriétés chimiques des polluants pour, à l'aide de réactions appropriées, les inerte (précipitation, etc.), les détruire (oxydation, etc.) ou les séparer du milieu pollué (surfactants, etc.).

Le tableau ci-dessous représente les techniques les plus courantes recensées actuellement.

Tableau 3 : les techniques les plus courantes des extractions des BTX

Techniques	In situ	Ex situ ou on site
Méthodes biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Biodégradation in situ dynamisée • Bioventing • Biosparging • Atténuation naturelle contrôlée • Phytoremédiation 	<ul style="list-style-type: none"> • Bioréacteur • Bioterre • Compostage • Landfarming
Autres	<ul style="list-style-type: none"> • Barrières perméables réactives • Electrorémédiation 	
Traitement des rejets aqueux		<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des produits purs • Prétraitement des eaux souterraines • Stripping à l'air • Photo-oxydation sous UV • Adsorption • Bioréacteur (procédés intensifs) • Bioréacteurs (procédés extensifs) • Séparation par membrane • Oxydoréduction • Echange d'ions • Précipitation, coagulation-floculation, décantation • Filtration
Traitement des rejets atmosphériques		<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption • Absorption (ou lavage) • Condensation • Procédés d'oxydation thermique • Photo-oxydation • Réduction thermique • Bioréacteurs • Méthodes de dépoussiérage

I.3 Domain d'utilisation des BTX : (4, 5, 6,7)

Le tableau ci-après résume les différents domaines d'utilisation des BTX

Tableau2 : différents domaines d'utilisation des BTX

composes	usage
Benzene	<ul style="list-style-type: none"> - dans l'industrie chimique il sert de matière première de synthèse organique pour la fabrication de nombreux produits d'importance industrielle : plastiques, fibres synthétiques, caoutchouc de synthèse, résines polyesters, solvants, pesticides, colorants,... - il entre dans la composition des carburants, grâce à ses propriétés antidétonantes susceptibles d'améliorer l'indice d'octane, - il entre dans la composition de solvants ou diluants, - il peut être occasionnellement utilisé comme solvant d'extraction (parfumerie par exemple), mais seulement en circuit fermé.
Toluène	<ul style="list-style-type: none"> - Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux produits: benzène et xylènes, phénol, nitrotoluène, diisocyanate de toluylène, chlorure de benzyle, benzaldéhyde, acide p-toluènesulfonique, vinyltoluène, etc. - Solvant pour peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles, cires, etc.; solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique, l'industrie pharmaceutique. <p>Par ailleurs, le toluène est utilisé, non isolé, en mélange avec le benzène et les xylènes, comme additif de carburants pour en améliorer l'indice d'octane. Il est présent dans certains produits pétroliers.</p>
Xylène	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures, vernis, colles et encres d'imprimerie; - Préparation d'insecticides et de matières colorantes ; - Industrie du caoutchouc; - Industrie des produits pharmaceutiques. - Les isomères interviennent en synthèse organique pour la fabrication de l'anhydride phtalique (o-xylène), de l'acide isophtalique (m-xylène), de l'acide téréphtalique (p-xylène). <p>Par ailleurs, les xylènes sont des constituants de certains carburants et solvants pétroliers.</p>

I.4 Méthodes d'extraction des BTX :

Les méthodes d'extraction des BTX peuvent être classées selon leurs objectifs [8]

I.4.1 Dépollution :

Les différentes techniques de dépollution peuvent être classées en fonction de la nature des procédés employés, à savoir :

HYDROCARBURS AROMATIQUES MONOCYCLIQUES (BTX)

Tableau1 : propriétés physicochimiques des BTX [4]

Propriétés	Benzène	Toluène	m-Xylène	o-Xylène	p-Xylène
Formule chimique	C ₆ H ₆	C ₆ H ₇	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Masse moléculaire (g / mole)	78.11	92.14	106.17	106.17	106.17
Certains noms commerciaux et synonymes	Benzols Pyrobenzol Coalnaphtha Phene	Phenylbenzene Methylbenzene Methacide Toluol	m-Xylol metaxylene 1,3 dimethylbenzene	o-Xylol orthoxylyene 1,2 dimethylbenzene	p-Xylol paraxylene 1,4 dimethylbenzene
Solubilité dans l'eau (mg / L) à 25 °C	1785.5	532.6	161.5	171.5	181.6
Point d'ébullition. (°C)	80.0	110.6	139.1	144.5	138.3
Point de fusion (°C)	5.50	-94.9	-47.8	-25.2	13.2
Pression de vapeur (mmHg) à 20 °C	95.15	28.4	8.3	6.6	3.15
Densité spécifique (C)	0.7865 ²⁰	0.8669 ²⁰	0.8642 ²⁰	0.8802 ²⁰	0.8611 ²⁰
Coefficient de partage octanol-eau.25 °C (log K.oe)	2.13	2.73	3.20	3.12	3.15
La constante de Henry à 25 °C (m ³ /mole kPa)	0.557	0.660	0.730	0.551	0.690

I.1 Définition et origine des BTX :

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) et en particulier le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les para-, meta- et orto-xylènes et le 1, 2, 4-triméthylbenzène constituent une famille importante des composés organiques volatils (COV) présents dans les atmosphères urbaines. [1]

Dans la plupart des milieux urbains, les HAM représenteraient jusqu'à 30 % des hydrocarbures non méthaniques qui concourent avec les oxydes d'azote à la formation des photo-oxydants dans l'air ambiant. En ville, ce sont essentiellement les véhicules essence qui sont responsables des niveaux de contamination de l'air, de par les imbrûlés produits à la sortie de l'échappement et de par les phénomènes d'évaporation au niveau de différents organes du véhicule (réservoir, carburateur) [1,2] ,la figure1 représente les structures chimiques des BTX.

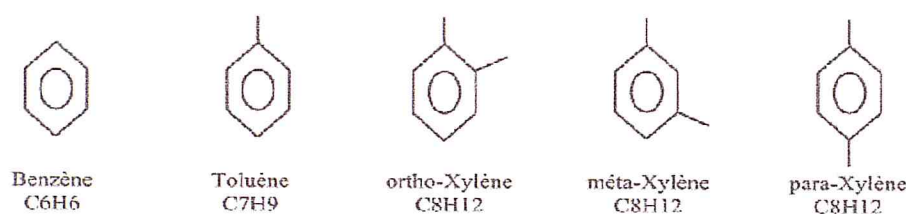


Figure1 : Structures chimiques des BTX. [2]

Les BTX résultent principalement des activités anthropiques telles que :

- Les industries pétrolières : Extraction et traitement du pétrole et du gaz naturel
- Les industries chimiques et utilisatrices de solvants,
- Les transports [2].

I.2 Propriétés physico-chimiques des BTX:

Les BTEX sont liquides, très volatils et très inflammables, Ils ont une faible solubilité dans l'eau et une grande solubilité dans les huiles et dans la plupart des solvants organiques (Walker et al. 2006), Ils sont facilement accessibles aux micro-organismes sous forme solubilisée (Vandecasteele, 2005). Leur valeur de coefficient de partage octanol/eau (log K_{ow}) est comprise entre 2 et 4. Si la valeur du coefficient de partage est supérieure à 1, cela signifie que la substance est plus facilement soluble dans les graisses que dans l'eau, tandis que si cette valeur est inférieure à 1, la substance sera plus soluble dans l'eau que dans les graisses (Walker et al. 2006). Aussi, Les hydrocarbures monoaromatiques sont toxiques pour l'organisme humain et le benzène est cancérigène (Vandecasteele, 2005). [3]. Le tableau1 indique quelques propriétés physicochimiques des BTX

CHAPITRE II
MOLECULE TENSIOACTIF
ET MICROEMULSION

II.1 Agents tensioactifs :

Les tensioactifs, appelés encore surfactifs ou agents de surface (**ADS**), sont des molécules amphiphiles d'origine naturelle ou le plus souvent synthétique. Le terme amphiphile s'applique aux molécules comportant deux parties de polarités différentes. Un tensioactif est toujours amphiphile ; par contre, un composé amphiphile n'est pas forcément tensioactif [9,10]

Ces molécules possèdent à la fois une affinité pour l'huile (partie soluble dans l'huile) ou les substances apolaires et lipophiles, et pour l'eau (partie soluble dans l'eau) ou les substances polaires et hydrophiles. En conséquence, elles peuvent s'adsorber aux interfaces en s'orientant de façon préférentielle en fonction de leur affinité et faire chuter la tension interfaciale huile/eau, ce qui leur confère des propriétés tout à fait particulières. En effet, les tensioactifs peuvent être détergents, moussants, mouillants, dispersants, solubilisant, émulsionnants. Ils possèdent ces propriétés à des degrés divers. Ci-dessous vous trouverez une représentation schématique d'un tensioactif. [10], la figure 2 représente chimiquement une molécule tensioactif.



Figure2 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

II.2 Classification des tensioactifs :

Du point de vue commercial les tensioactifs se classifient suivant leur application. Toutefois on constate que beaucoup de tensioactif sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions. On est donc amené à les classifier d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau [9]

II.2-1) Tensioactif anionique : se dissocient en un anion amphiphile, et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire.

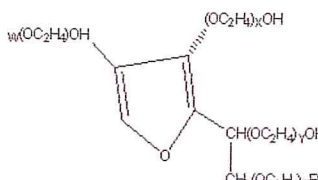
II.2-2) Tensioactif cationique : se dissocient en solution aqueuse en un cation organique amphiphile, et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire.

MOLECULE TENSIOACTIF ET MICROEMULSION

II.2-3) Tensioactif non ionique : viennent au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40 % du total. En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide.

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé **amphotère**, comme par exemple les aminoacides, les bétaines ou les phospholipides. [11], Le tableau ci-dessous donne la classification de quelque TA

Tableau 4 : Classifications des tensioactifs [12]

Classe	Exemple	structure
Anionique	Sodium stearate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
	Sodium dodecyl sulfate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
Cationique	Laurylamine hydrochloride	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
	Cetyl triméthylammonium bromide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
Nonionique	Polyoxyethylene alcohol Polysorbate 80 ($w + x + y + z = 20$; $\text{R} = (\text{C}_{17}\text{H}_{33})\text{COO}$)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ 
Amphotère	Dodecyl betaine	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
	Lauramidopropyl betaine	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

II.3 Auto agrégation ou micellisation :

Un tensioactif, en solution aqueuse diluée, s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, quand l'interface est saturée, les molécules de tensioactif en excès s'autoassocient en solution sous forme d'agrégats appelés **micelles** : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. La forme des agrégats (micelles sphériques, cylindriques, bicouches, etc.) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration voir la figure 3

Cette propriété de micellisation des tensioactifs est responsable du **phénomène de solubilisation**, un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles on parle alors de micelles gonflées. [9]

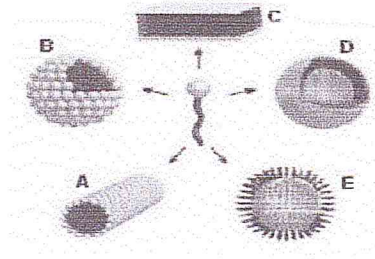


Figure3 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

II.4 Microémulsion:

Certains systèmes eau-huile-surfactif forment, à l'équilibre, des microémulsions. Contrairement aux macroémulsions, les microémulsions sont des systèmes monophasiques, thermodynamiquement stables généralement transparents ou translucides. [13]

Ce sont des dispersions de deux liquides non-miscibles en présence d'un agent tensioactif, de faible viscosité, qui contiennent des microdomaines labiles d'eau et d'huile séparés par un film souple de TA. Ils sont caractérisés par une tension interfaciale très réduite, faible viscosité, grand secteur dièdre et une meilleure capacité de solubiliser des composants de l'eau et de l'huile. [13,14]

II.5 Paramètres influençant la formation et la stabilité des microémulsions:

Plusieurs paramètres influent la formation et la stabilité des microémulsions tel que la température, la salinité, le PH, et La force ionique [15].

II.5-1 La température : La température influence la formation des microémulsions puisque la solubilité plus ou moins grande des agents émulsifiants en dépend.

II.5-2 La salinité : Les sels minéraux solubles interviennent essentiellement sur les interactions électrostatiques :

- *Diminution de la répulsion entre les gouttelettes d'eau.
- *Réduction de la rigidité de l'interface.
- *Amélioration des possibilités de solubilisation.

II.5-3) Le PH : Le pH influence la formation et l'existence des microémulsions, selon que l'on est en présence ou non d'agents tensioactifs ou d'agents cotensioactifs

amphotères, c'est-à-dire qui s'ionisent plus ou moins en fonction de leur point isoélectrique.

II.5-4 La force ionique : La stabilité de l'émulsion ou de la microémulsion est fonction des quantités des différents constituants en présence et de la concentration en sels de la phase aqueuse. Plus la phase aqueuse est chargée en cations, plus elle est stable.

II.6 Diagrammes de phase des systèmes de microémulsion :

Quand on mélange plusieurs substances on peut observer essentiellement deux cas. Ou bien toutes les substances sont miscibles entre elles et elles forment une phase (ou monophasique), ou bien elles forment un système polyphasique. L'obtention de l'un ou de l'autre cas dépend des interactions des molécules entre elles. Les systèmes que nous allons étudier possèdent une phase aqueuse et une phase huileuse immiscibles entre elles et un surfactif miscible à la fois dans la phase aqueuse grâce à son groupe polaire, et dans la phase huileuse grâce à son groupe hydrophobe, quand on ajoute ce dernier en quantité suffisante on a un système monophasique souvent appelé microémulsion. Cette microémulsion peut éventuellement être en équilibre avec une phase huileuse et/ou une phase aqueuse, et on aura alors un système bi- ou triphasique. Ce comportement de phase qui décrit qualitativement et quantitativement les phases en présence (leur volume et de leur composition) est représenté généralement par un diagramme qui rend compte de la composition du système ; on marque sur ce diagramme les frontières qui délimitent les différents cas, ainsi qu'une indication supplémentaire destinée à déterminer la composition des phases en équilibre.

Dans le cas d'un système ternaire ou pseudo ternaire (tensioactif-cotensioactif), où l'on a seulement deux variables de composition indépendantes, on utilisera une représentation triangulaire. À température et pression constantes, la représentation ternaire se réalise sur un triangle équilatéral en utilisant le fait que la somme des trois hauteurs issues d'un point intérieur est constante. On exprime alors la composition du système par rapport à une propriété qui se conserve globalement ; en général, on utilise des fractions molaires ou des pourcentages en poids pour représenter les différentes concentrations.[16]

La concentration d'un composant C dans un système ternaire représenté par un point S du diagramme triangulaire équilatéral est alors proportionnelle à la hauteur qui relie le point S au côté opposé du sommet qui représente le composant C. La Figure 4 indique le principe de la représentation ternaire dans un triangle équilatéral. La forme la plus simple de repérer la fraction de C dans le système représenté par le point S, consiste à la lire sur une graduation

située sur le côté BC. Le pourcentage de A se lira sur le côté CA, et celui de B sur le côté AB dans la direction des flèches.

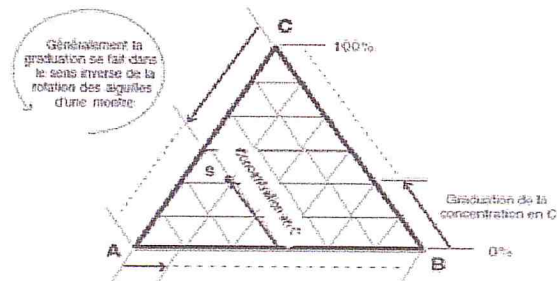


Figure 4 : le principe de la représentation ternaire dans un triangle équilatéral

Vu la capacité d'une microémulsion à dissoudre de l'huile et de l'eau en même temps, et de baisser la tension interfaciales entre eux, plusieurs travaux de recherche se sont intéressés aux diagrammes de phases pseudo-ternaire des systèmes eau-huile-tensioactif-cotensioactif qui délimite le domaine d'existence des microémulsions, La capacité de solubilisation de la microémulsion dépend de la pression, la température et également de la nature et de la concentration des composants. Aussi, le comportement de phase de ces systèmes peut être directement liée aux tensions interfaciales qui surgissent entre les diverses phases. Il est possible de décrire non seulement les limites d'existence des régions simples et multiphasées, mais de caractériser également les équilibres entre les phases.

Selon les concepts fondamentaux avancés par Winsor les différentes phases en équilibre peuvent être de type [17] :

Winsor IV : c'est la microémulsion

Winsor III : où trois phases sont présentes ; la microémulsion médiane est en équilibre avec une phase supérieure organique et une phase inférieure aqueuse.

Winsor II : c'est un domaine biphasique ; la phase supérieure est une microémulsion en équilibre avec une phase inférieure aqueuse.

Winsor I : c'est aussi un domaine biphasique ; la phase supérieure est une phase huileuse en équilibre avec une phase inférieure microémulsion.

Si l'on examine par exemple les différentes zones qui forment un diagramme isotherme, pour un mélange en proportion variables : dodécane/p-octylbenzènesulfonate de

MOLECULE TENSOACTIF ET MICROEMULSION

sodium/pentanol et l'eau, on voit apparaître les zones : Winsor I, II, III, IV (microémulsion) en fonction des rapports des différents composés en présence.[17] Voir la figure 5.

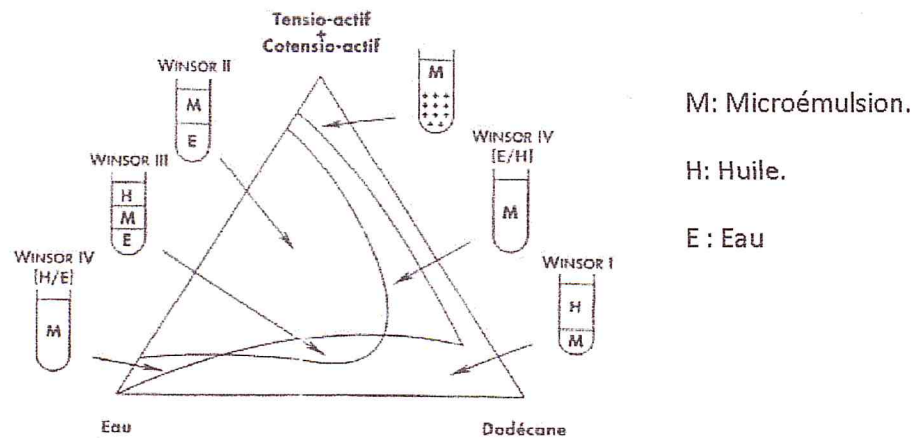


Figure 5 : Zones Winsor dans le système : eau (NaCl 3g/l)/dodécane, p- octylbenzène/ sulfonate de sodium/pentanol (rapport molaire de 1 à 17)) à 25°C.

II.7 Applications industrielles des microémulsions :

Dans la littérature, de nombreux travaux de recherche ont été rapportés concernant l'utilisation des systèmes de microémulsions dans la récupération assistée du pétrole ; cette méthode utilise un fluide "pousseur", constitué d'une microémulsion, à base de tensioactifs capables de se mélanger avec l'huile (pétrole) imprégnée dans la roche, et non récupérée par l'eau de balayage initial (le pétrole restant peut s'élever à quelques 70% du gisement initial) [18] La microémulsion provoque un abaissement de la tension interfaciale entre l'eau et les gouttes de pétrole restées piégées dans les pores de la roche et permet ainsi leur arrachement.

- Une autre application des microémulsions dans ce domaine est l'emploi des microémulsions de type eau dans l'huile comme combustible des moteurs à explosion au diesel. La présence d'eau et d'alcools permet un abaissement de la température de combustion en augmentant le taux de compression (meilleur rendement) et réduisant par suite l'élimination des gaz polluants, (NO_x). L'économie en carburant atteint les 25%.

- Elles sont utilisées pour couvrir des matériaux avec des fines couches de résines [20].
- En Biotechnologie, elles sont utilisées comme substituant du sang (microémulsions fluorées) [20, 21].

- D'autres travaux concernant le conditionnement de certains médicaments dans des microémulsions contre l'effet du pH et de la température, sont également décrits [22]

MOLECULE TENSIOACTIF ET MICROEMULSION

- Les microémulsions sont également utilisées dans le domaine de cosmétologie et le nettoyage des textiles [23].

- D'autres applications des microémulsions concernant la production d'énergie chimique par clivage de l'eau sont retrouvées dans la littérature [23].

- Dans le domaine de la réactivité chimique, l'utilisation des microémulsions comme milieux réactionnels a connu un développement considérable. Ainsi, dans les microémulsions aqueuses, de meilleurs rendements, regio-et/ou stéréo-sélectivité dans de nombreuses réactions chimiques ont été obtenus [24, 25]. La catalyse de ces réactions est, en outre, améliorée par la dynamique des micelles [25].

- L'une des nouvelles techniques de séparation qui peut être facilement réalisable, opérationnelle, et hautement sélective est l'extraction liquide-liquide en employant les microémulsions [26,27].

CHAPITRE III
COMPLEXES DE TRANSFERT DE
CHARGE
ET D'INCLUSION

COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE ET D'INCLUSION

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu sur les deux types de complexes qu'on essaiera de formuler dans la partie expérimentale, cela dans le but d'extraire les BTX de la phase organique vers la phase aqueuse. Et de voir s'il y'a une synergie entre ces deux complexes.

III.1 Les complexes par transfert de charge

III.1.1 Qu'est ce qu'un complexe de transfert de charge

Un complexe à transfert de charge, c'est ce qui résulte de l'association d'un donneur d'électrons (D) avec un accepteur d'électron (A) [28]. En effet des donneurs d'électrons peuvent également être caractérisés en tant qu'agents réducteurs aussi bien que les nucléophiles [29]. En outre, les nucléophiles sont souvent les plus efficaces en tant qu'anions négative-charge, et ils sont également mentionnés parfois comme bases de Bransted et de Lewis [30]. Puisque chacune de ces classifications se rapporte d'une manière quelconque à une propriété moléculaire qui est qualitativement considérée en degrés d'électron-richess[31], nous préférons la description plus incluse des donneurs d'électrons, comme à l'origine défini par Mulliken [32]. Des descriptions ont été également appliquées aux électrophiles et aux oxydants dans la référence à leur comportement d'électron-accepteur.

Tableau 5: Différents couples intervenant autant qu'électron donneur et électron accepteur [33]

Electron donneur (D)	Electron accepteur (A)
Réducteur	Oxydant
Nucléophile	Electrophile
Base	Acide
Anion	Cation

L'équilibre de la formation du complexe de transfert de charge peut s'écrire comme au dessous.




Un certain nombre de ces complexes ont put être isolés et structurellement caractérisés par cristallographie au rayonnement -X [34].

COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE ET D'INCLUSION

III.1.2 Géométrie des complexes de transfert de charges

La géométrie des complexes halogène-benzène a suscité beaucoup de discussions parmi les chercheurs. Sauf pour autant, établir une conformation bien précise du complexe Iode-benzène avec un minimum d'énergie comme il est montré dans le tableau ci-dessous

Tableau 6 : Différentes structures du complexe benzène-halogène

Référence	Géométrie	Analyse
Mulken [35,36]	-Structure d'équilibre (approche horizontale) 	-
Callin et d'Or [37]	Approche axiale par rapport à la liaison carbone-carbone du benzène –pour Cl ₂	IR
Yarwood et al [38]	Approche axiale par rapport à la liaison carbone-carbone du benzène –pour I ₂	IR
Mulken [39]	-Possibilité d'une structure oblique	-
Ferggusin [40]	-Structure axiale cristalline de Cl ₂ et de Br ₂ lié au benzène respectivement	IR (solution)
Fredin et Nelander [41,42]	-Structure axiale I ₂ -benzene - Approche axiale par rapport à la liaison carbone-carbone du benzène –pour I ₂ .	IR en solution (matrice nitrogène)

Récemment, des études ont montré que les conformations axiale au dessus de la liaison (Above-bond) et axiale au dessus de l'atome de carbone (above carbon) représentent les géométries les plus stables pour le complexe de transfert de charge **I₂-benzène** et que les conformations axiale au noyau et oblique sont moins stables.

III.1.3 Stabilité des complexes de transfert de charge

Toutefois, l'interaction due au transfert de charge ne contribue pas de façon importante à l'énergie d'interaction du niveau fondamental [43,44] car, d'autres phénomènes tels que ; la polarisation, l'électrostatique et surtout la dispersion, sont responsables de la stabilité du complexe [45].

III.1.4 Complexe transfert de charge avec I₂

Les diverses couleurs de l'iode dans différents solvants ont attiré l'attention des chercheurs pour plus d'un demi-siècle. Beckmann a montré que la différence n'est pas due au changement du poids moléculaire de l'iode et il a suggéré que la solvatation est la cause de la couleur marron. **Lachman** a soutenu l'explication et a montré que les composés qui donnent la couleur violette sont saturés, et ceux qui donnent la couleur marron sont insaturés

Le complexe d'iode avec les benzéniques a été le sujet de beaucoup travaux expérimentaux [46,47] et études théoriques [48,49]. En 1949, **Benesi** et **Hildebrand** [46] ont observé une bande d'absorption dans l'ultra-violet proche-visible qui ne pourrait pas être attribuée au monomère du benzène ni à la molécule d'iode. Ils ont conclu que cette absorption était un résultat d'un transfert de charge (CT). Un an après et afin d'expliquer les propriétés de différents complexes de transfert de charges, Mulliken a proposé un modèle de résonance [50].

III.2 Complexe d'inclusion :

III.2.1 Historique :

Les cyclodextrines (CD) ont été isolées pour la première fois par **Villiers** en 1891, grâce à l'expérience de la dégradation de l'amidon par une souche de micro-organismes (l'amylase de *Bacillus macerans*: cyclodextrinase). **Villiers** met en évidence deux produits (probablement l' α - et la β -cyclodextrine) ayant des propriétés physico-chimiques proches de celles de la cellulose. Les cyclodextrines ont été caractérisées en 1903 par **Schardinger** en tant que oligosaccharides cycliques ; c'est pour cette raison qu'elles sont nommées dextrines de **Schardinger** dans les premières publications traitant des cyclodextrines. En 1938 **Freudenberg** et al. ont mis en évidence que les cyclodextrines sont construites à partir d'unités de D-glucoses liées entre elles par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$ glucosidiques. **Freudenberg** et al. ont découvert que les cyclodextrines étaient capables de former des complexes d'inclusion, et déterminent entièrement la structure de la γ -cyclodextrine. Dans les années 1950, le groupe de **Frenchet** de celui de **Cramer** ont intensément travaillé sur la synthèse et la purification de complexes de cyclodextrines. Le premier brevet concernant l'application des cyclodextrines pour la mise en forme d'un composé à activité biologique sera déposé par **Freudenberg** en 1953. A partir de ce moment, l'étude des cyclodextrines prend un essor considérable : fabrications industrielles, synthèse de cyclodextrines modifiées, synthèse de complexes d'inclusion, etc. Dans les années 1970-1980, appelé aussi "godfather" des cyclodextrines apporte une importante contribution dans le domaine. Depuis 1970, on dénombre un peu plus de 130000 documents traitant des cyclodextrines (publications, brevets, abstracts). [51]

III.2.2 Structure et propriété des Cyclodextrine :

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques non-réducteurs de l' α -D-glucopyranose obtenues industriellement par dégradation enzymatique de l'amylose (forme

COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE ET D'INCLUSION

linéaire de l'amidon) à l'aide d'une enzyme, la cyclodextrine glucosyltransférase (CGTase). Les cyclodextrines les plus courantes sont l' α -, la β - et la γ -cyclodextrine contenant respectivement 6, 7 et 8 unités D-glucopyranosiques (figure 6) liées en α -1,4 [55,53].

Il existe aussi des cyclodextrines plus grandes (appelées géantes) qui peuvent contenir jusqu'à 14 unités glucopyranosiques. Les cyclodextrines possèdent une cavité d'environ 5 à 8 Å de diamètre qui leur permet d'inclure de nombreux composés organiques pour former des complexes d'inclusion à l'état solide ou en solution. De nombreuses nomenclatures différentes sont utilisées pour désigner les cyclodextrines [53,51].

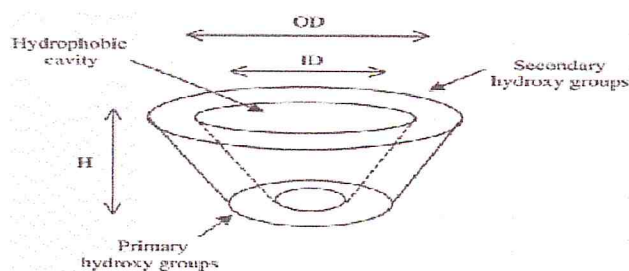
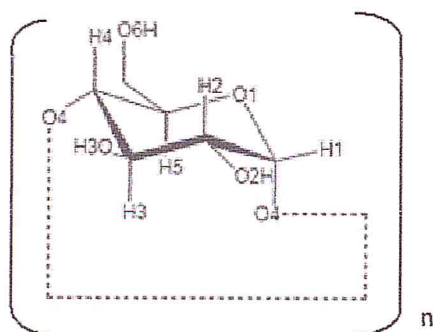


Figure 6 : structure générale de Cyclodextrine[53]

La **Figure7** contient la numération communément employée dans la chimie des cyclodextrines.[54]



$n=1$ α -Cyclodextrine (126 atomes) ;

$n=2$ β -Cyclodextrine (147 atomes) ;

$n=3$ γ -Cyclodextrine (168 atomes)

Figure7: Numération et conformation des unités glucopyranosiques en conformation α -1,4 ou 4C_1

COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE ET D'INCLUSION

Sur la partie la plus large du cône se trouvent les hydroxyles secondaires (O2 et O3) et sur l'extrémité la plus étroite se trouvent les hydroxyles primaires (O6). Les oxygènes interglucosidiques (O4) sont situés sur l'équateur du cône et dirigés vers l'intérieur de la cavité. Les hydrogènes H1, H2 et H4 sont dirigés vers l'extérieur de la cavité tandis que les hydrogènes H3 et H5 sont orientés vers l'intérieur. Ces derniers sont les seuls pouvant interagir avec un substrat inclus dans la cavité. Les cyclodextrines sont des molécules chirales ; chaque unité de glucose contient 5 atomes de carbone asymétrique. La β -cyclodextrine contient donc 35 atomes de carbone asymétriques. A cause de la structure tronconique et de la position particulière des hydroxyles, les cyclodextrines sont amphiphiles et possèdent donc deux zones de polarité distinctes. L'extérieur de la cavité et les extrémités sont polaires : ceci est dû essentiellement aux hydroxyles et favorise ainsi la solubilisation dans des solvants très polaires. En revanche, l'intérieur de la cavité où se trouvent uniquement les oxygènes interglucosidiques, est moins polaire (polarité de type éther) et cette zone est plus hydrophobe (surface de contact avec la molécule invitée. [54]

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques des principales cyclodextrines. [51]

Propriété	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre, d'unités glucopyranose	6	7	8
Masse moléculaire (g / mole)	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau à 25 ° C (mg / ml)	14.5	1.85	23.2
Diamètre extérieur (OD) (Å ⁰)	14.6	15.4	17.5
Diamètre de la cavité (ID) (Å ⁰)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Hauteur de tore (H) (Å ⁰)	7.9	7.9	7.9
Volume de la cavité (Å ⁰) ³	174	262	427

C'est ce caractère amphiphile qui donne aux CD leur plus intéressante propriété : former des complexes supramoléculaires en solution aqueuse avec une molécule invitée. Il

existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes d'inclusion avec divers arrangements structuraux tels que des stœchiométries host:guest 1:1, 2:1 1:2 et 2 :2. Les CD s'avèrent être moins solubles que sous forme d'oligosaccharides acycliques et la β -CD est une anomalie parmi les trois CD. Coleman et al. Attribuent la faible solubilité de la β -CD ayant une symétrie d'axe 7, à l'agrégation de β -CD entre elles due aux interactions défavorables de liaisons hydrogènes avec l'eau. Ceci ne peut pas expliquer la haute solubilité de la γ -CD contenant 9 unités de glucose. **Szejtli** propose que les liaisons hydrogènes intramoléculaires des hydroxyles de la β -CD (plus rigide) soient responsables de sa faible solubilité. L' α -CD et la γ -CD plus flexibles et ayant une, deux ou trois unités de glucose inclinées ne contiennent pas cette ceinture continue de liaisons hydrogènes des hydroxyles secondaires (O2 et O3). Elles favorisent donc les liaisons hydrogènes avec le solvant, augmentant ainsi leur solubilité aqueuse. [51,55]

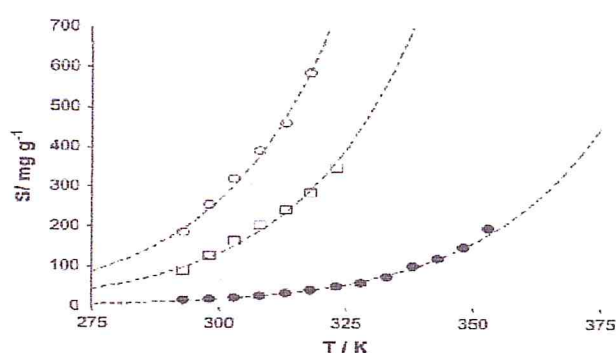


Figure 8 : Solubilité de α -CD (\square), β -CD (\bullet), γ -CD (O) dans l'eau en fonction de la température (K) [55]

III.2 .3 Les complexes d'inclusion :

En solution aqueuse, la cavité légèrement apolaire est occupée par des molécules d'eau, énergétiquement défavorisées (interactions polaire-apolaire), et peuvent donc être rapidement substituée par des molécules invitées moins polaires que l'eau (Figure9) Les "driving forces" de la formation du complexe sont les gains énergétiques liés à la substitution des molécules d'eau par la molécule invitée. Le cas le plus fréquent est une stœchiométrie de 1:1. Il existe cependant des stœchiométries de **1:2, 2:1 et 2:2**, parfois même des associations plus compliquées. La formation du complexe entre la molécule invitée A et la CD, ainsi que la dissociation sont gouvernées par les lois thermodynamiques :



Cet équilibre donnera les constantes de formation (K_{for}) et de dissociation (K_{disso}) du complexe, mesures très importantes pour connaître la stabilité du complexe.

$$K_{for} = \frac{(CD:A)}{(CD)(A)} = \frac{1}{K_{disso}}$$

.Les conséquences principales de cette interaction sont:

- Les propriétés spectrales des molécules sont modifiées, comme par exemple les déplacements chimiques des atomes, ceci à cause de l'anisotropie de l'environnement. Aussi, lorsqu'une molécule achirale est incluse dans la cavité chirale de la CD, le complexe devient optiquement actif. Les spectres UV sont très modifiés.

- La réactivité de la molécule invitée diminue souvent, c'est à dire que la molécule invitée est stabilisée. Parfois la CD se comporte comme une enzyme artificielle accélérant les réactions ou changeant les chemins de réactions.

- La diffusion et la volatilité de la molécule incluse sont fortement diminuées.

- La molécule invitée initialement hydrophobe devient, sous forme de complexe, hydrophile. Sa mobilité en chromatographie sera changée.

- La substance complexée se trouve protégée contre tous types de réaction sauf celles avec les hydroxyles de la cyclodextrine [55].

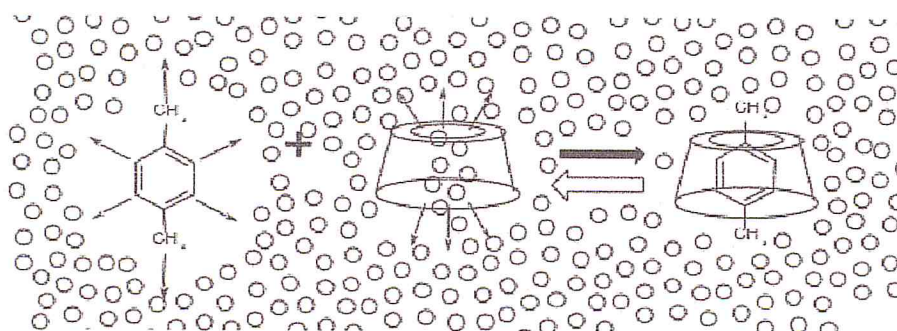


Figure9: Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion [55]

Chapitre IV

Expérimentation et Résultat et Discussions

IV.1 Introduction

Nous essayerons dans cette partie d'appliquer notre processus d'extraction à des systèmes de complexité croissante. On traitera d'abord des systèmes biphasiques et ensuite un système organisé, en passant par l'élaboration du diagramme de phase de ce dernier. Enfin, nous estimerons l'apport de la β -cyclodextrine dans notre processus.

IV.2 Élaboration des systèmes biphasiques

La série de composés aromatiques monocycliques, étudiés se résume au Toluène, et au p-Xylène. Les systèmes biphasiques sont formulés en utilisant une phase organique représentant un mélange hexane/polluant, dont la composition massique est donnée dans le tableau 8, et d'une phase aqueuse constituée d'eau distillée additionnée en iodure de potassium et/ou en β -cyclodextrine selon le cas étudié. La composition massique de ces solutions aqueuses est donnée dans le tableau 9.

Tableau-8 : composition massique de la solution Hexane /I₂

Hexane/I ₂	Quantité massique (g)
Hexane (100ml)	0.6594
I ₂ (10 ⁻³ M)	0.02543

L'utilisation du n-hexane comme solvant pour les composés hydrophobes nous amène en premier à étudier le mélange Hexane /I₂ par spectrophotométrie UV-visible.

Lors de la préparation de la solution Hexane/I₂ (voir le tableau 8) nous obtenons une coloration violette qui se traduit par une bande d'absorption à $\lambda=520$ nm comme le montre la figure 10

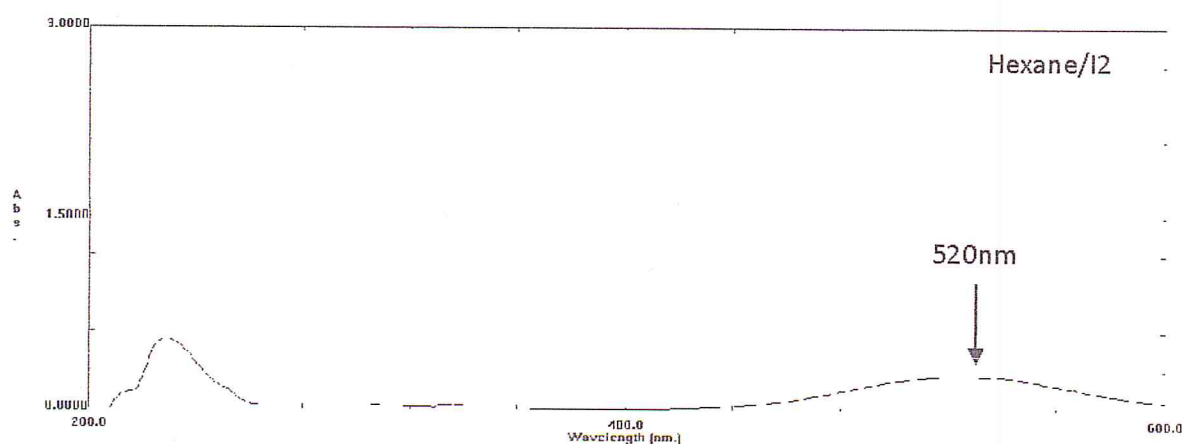


Figure-10 : Spectre UV-visible du système Hexane /I₂ à 25°C

Cette constatation a été déjà établie par Benesi et Hildebrand [59] concernant les complexes de transfert de charge dans les solutions de diiode, et ceux de J. A. A. KETELAAR [60], concernant les spectres et la constitution des complexes donneur-accepteur de l'iode dans les solvants actifs et inertes, où ces derniers présentent une bande à 520 nm

Malgré cela ils ont pu étudier le complexe de transfert de charge entre le diiode et des solvants actifs donneurs d'électrons en présence du solvant inerte. Ceci montre que les bandes d'absorption caractéristique des complexes Toluène-I₂ et p-Xylène-I₂ prennent le dessus sur la bande correspondant au diiode dans le Hexane.

IV.2.1 Spectre UV-visible du toluène et du p-Xylène dans le n-Hexane

Nous avons aussi déterminé les spectres UV-visible de nos polluants dans le n-Hexane. La composition en pourcentage massique du mélange Hexane /Polluant est donnée dans le tableau 9 :

Tableau-9 : composition massique du mélange Hexane /Polluant

Système Polluant/solvant 10 ⁻³ M /50ml	Quantité massique Du polluant (g)	Quantité massique Du solvant (hexane) (g)	Quantité massique Du système polluant/solvant (g)
Toluène/hexane	0.00460	0.3297	0,3343
p-Xylène/hexane	0.00530	0.3297	0,335

La figure 11 résume les résultats obtenus.

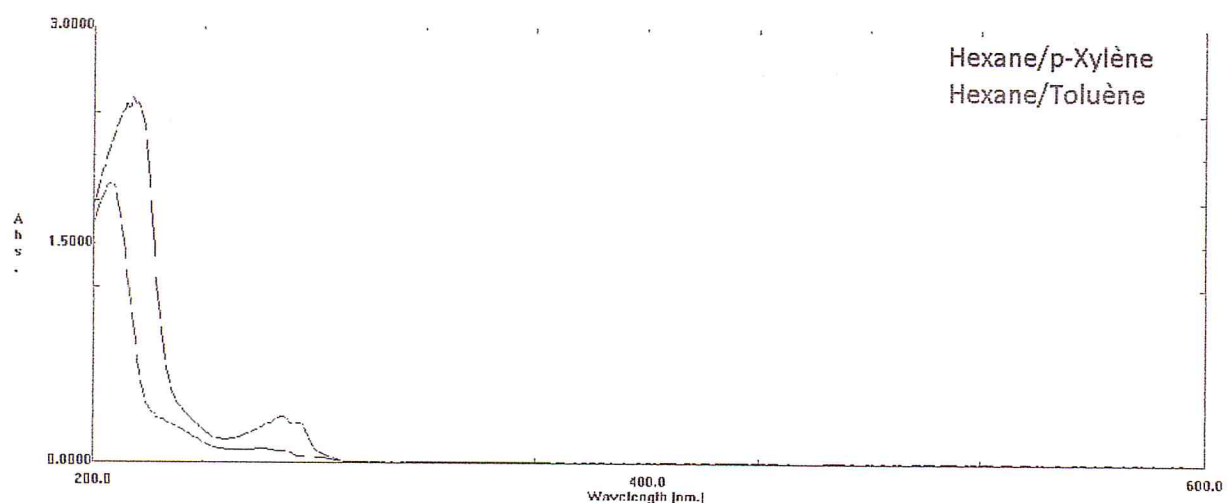


Figure11 : Superposition des spectres UV-visible des mélanges hexane /toluène et hexane/p-xylène à 25°C.

IV.2.2 Etude de la solution Hexane/polluant/I₂

Dans le but d'utiliser le système (Hexane/polluant/I₂) dans notre processus d'extraction, nous avons déterminé les spectres UV-visible des polluants dans cette dernière, voir la figure 12.

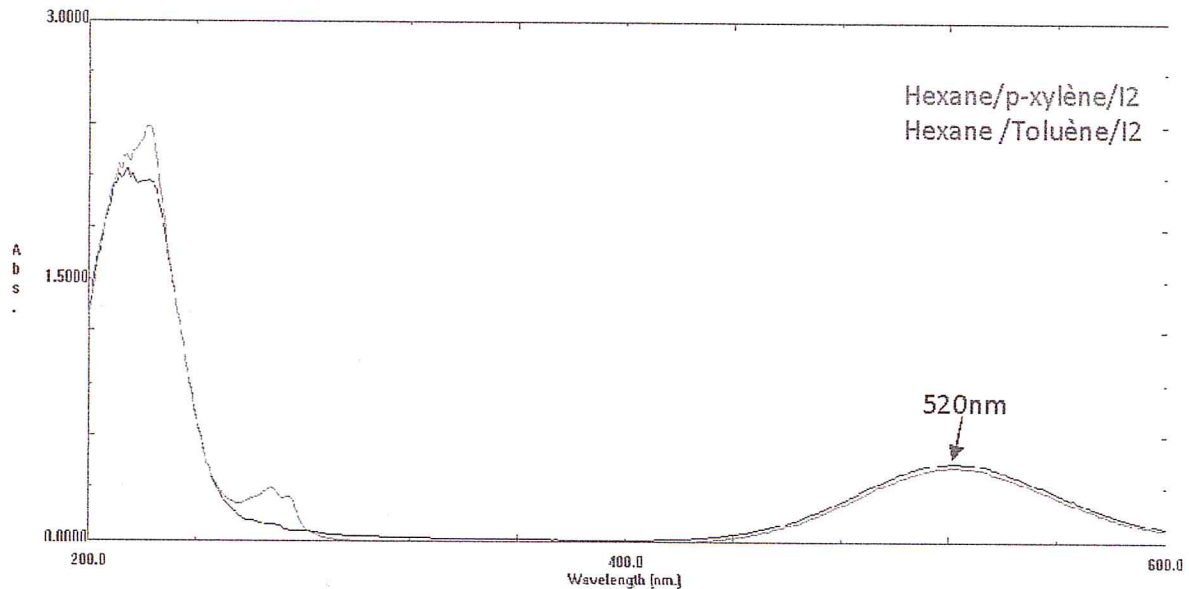


Figure-12 : Superposition des spectres UV-visible des mélanges hexane /p-Xylène/I₂ et hexane /toluène/I₂ à 25°C

La lecture de cette figure montre clairement, la bande d'absorption caractéristique du complexe CTC pour chaque polluant. Nous constatant qu'elles apparaissent à la même longueur d'onde qui caractérise le mélange Hexane-I₂.

Affins de pouvoir jugé de la faisabilité de notre processus à extraire le complexe de transfert de charge vers la phase aqueuse de nos préparations nous allons, dans ce qui suit, étudié différent système biphasique.

Ces systèmes se présentent comme suit :

- ✓ **Système A** : il est constitué d'une phase organique comportant le Hexane, le diiode et le polluant, et d'une phase aqueuse renferment l'eau et l'iode de potassium. Voir le tableau 10 relatif à sa composition.

Tableau-10 : composition massique de la phase aqueuse du système A

KI/ Eau	Quantité massique (g)
Eau distillée (100ml)	100
KI (10 ⁻³ M)	16.78

- ✓ **Système B** : ce système se présente comme suit :

Une phase organique composée d'hexane de diiode et le polluant, une phase aqueuse contenant de l'eau distillée et la β -cyclodextrine.

- ✓ **Système C** : présente une phase organique identique à celle du système B, et une phase aqueuse contenant l'eau distillée, la β -cyclodextrine et l'iode de potassium.
- ✓ **Système D** : Dans ce cas nous avons une phase organique contenant l'hexane et le polluant et une phase aqueuse semblable à la précédente
- ✓ **Système E** : comme précédemment la phase organique contient que de l'hexane avec le polluant, et la phase aqueuse ne contient que de l'eau distillée et le β -cyclodextrine.

IV.2.3 Etude du système A (Eau/KI+Hexane/Polluant/I₂)

Nous avons soumis notre mélange à une agitation magnétique pendant 10 min pour augmenter la surface de contact entre le polluant complexé et l'eau, par la suite nous avons laissé notre système décanté en deux phases. La phase supérieure organique est de couleur violette, alors que la phase inférieure est transparente, ces dernières sont analysées par spectrophotométrie UV-visible

IV.2.3-1 Analyse de la phase supérieure :

La Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure des deux systèmes (Eau/KI+Hexane/Toluène/I₂) et (Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) est schématisée dans la figure 13.

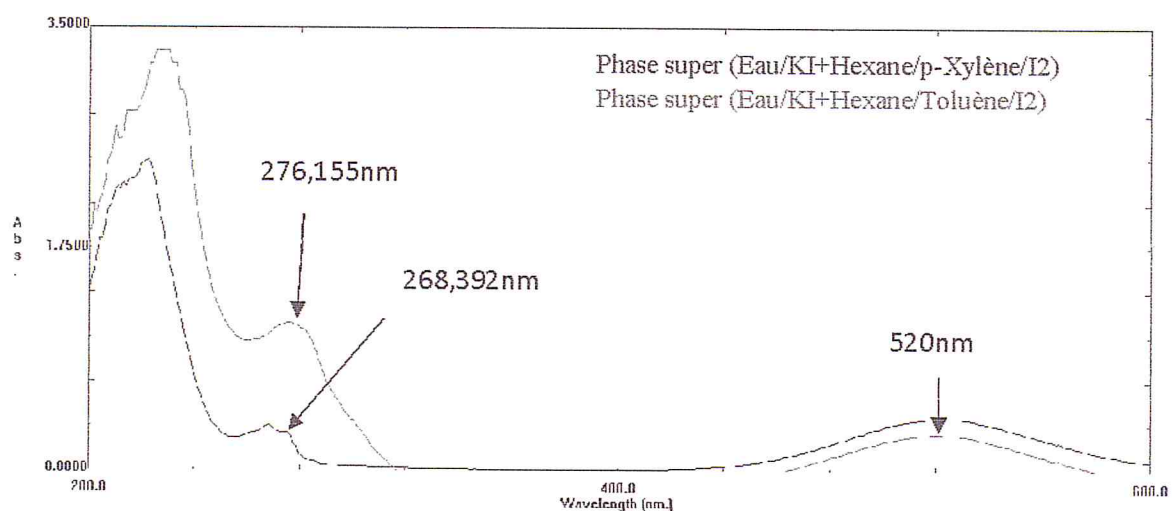


Figure-13 Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/KI+Hexane/Toluène/I₂) et (Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) à 25°C

La figure 13 indique l'apparition de la bande caractéristique du complexe CTC à $\lambda = 520$ nm dans le cas des deux polluants étudiés, de plus nous remarquons que le toluène présente une absorbance à $\lambda=520$ nm moins intense que celle à $\lambda=276.155$ nm.

Inversement le p-Xylène présente une absorbance à 520 nm plus intense que celle à $\lambda=268.392$ nm. Cela pourrait être dû à une forte complexation du diiode avec le p-Xylène qu'avec le toluène.

IV.2.3.2 Analyse de la Phase inférieure

Comme précédemment, la superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure des deux systèmes (Eau/KI+Hexane/Toluène/I₂) et (Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) est schématisée dans la figure 14.

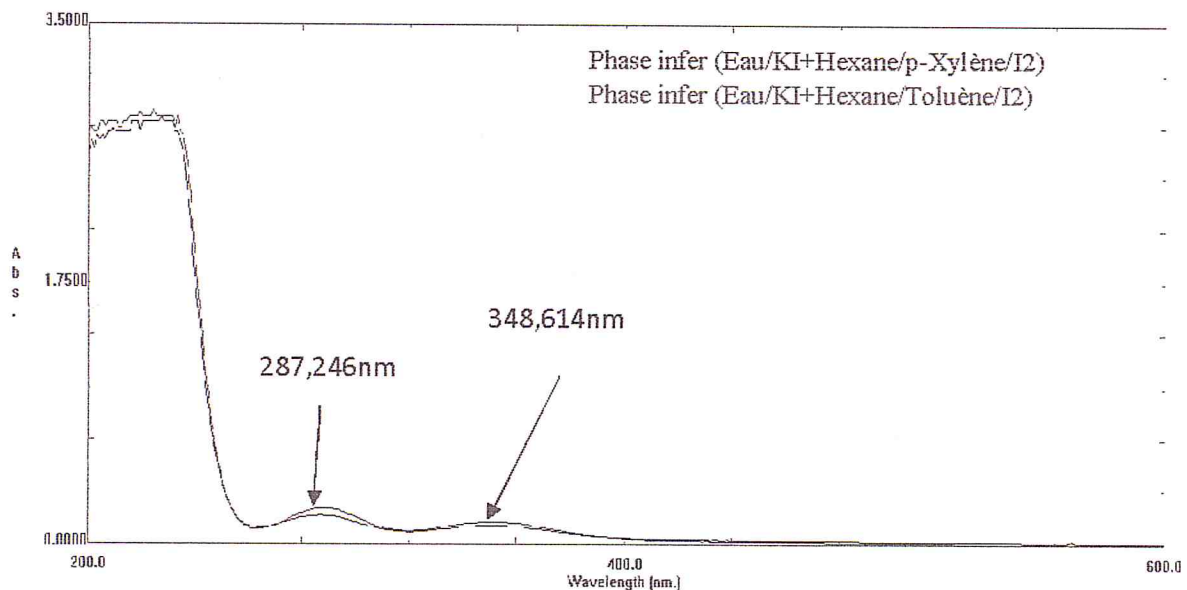


Figure-14 Superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (Eau/KI+Hexane/Toluène/I₂) et celle de (Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) à 25°C

La superposition des spectres UV-visible correspondant aux phases inférieures des systèmes (Eau/KI+Hexane/Toluène/I₂) et (Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) montre l'apparition aux longueurs d'onde $\lambda=287.246$ nm et $\lambda=348.614$ nm de deux nouvelles bandes

Les deux nouvelles bandes d'absorption sont différentes de celles du Toluène et du p-Xylène. Elles sont dues aux polyiodures qui se forment dans la phase aqueuse.

IV.2.4 Etude du système B (Eau/ β CD+Hexane/Polluant /I₂)

IV.2.4.1 Analyse de la Phase inférieure

La composition en masse de la phase aqueuse est donnée par le tableau 11.

Tableau-11 : composition massique de la phase aqueuse du système B.

Eau distillée/ β CD	Quantité massique (g)
Eau distillée (50ml)	50
β CD (10^{-3} M)	0.0563

Après agitation de 10 min et décantation complète des deux phases, organique et aqueuse, la phase aqueuse est transparente alors que la phase organique est violette.

L'analyse par spectrophotométrie UV-visible des deux phases a donné les résultats ci-dessous.

IV.2.4.2 Analyse de la phase supérieure

Les spectres UV-visible obtenu pour chaque polluant sont regroupés dans la figure 15

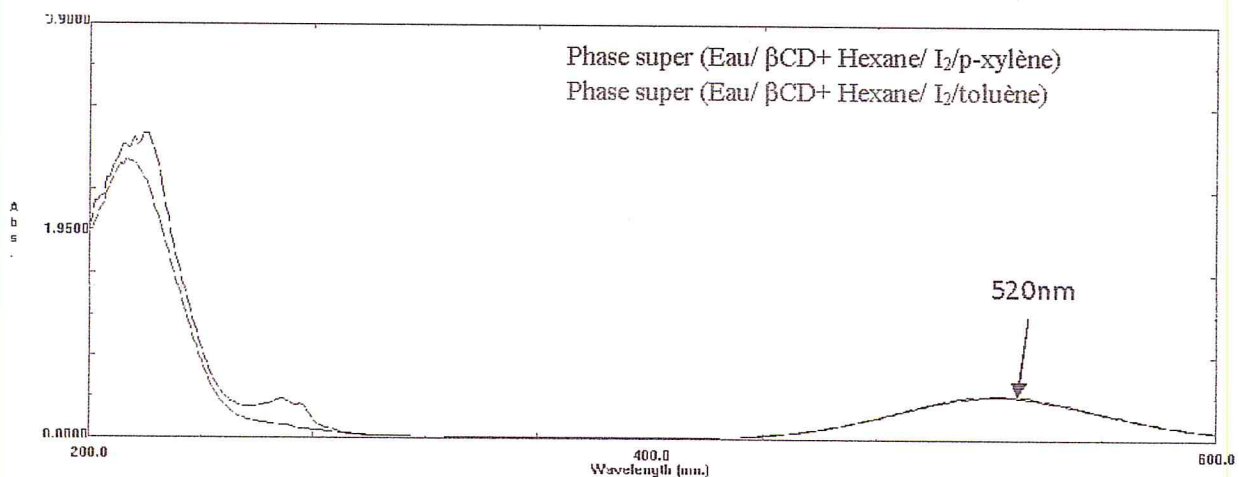


Figure-15: Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/ β CD+Hexane/I₂/p-Xylènes) et (Eau/ β CD+Hexane/I₂/Toluène) à 25°C

La lecture de ces spectres confirme toujours la formation du complexe CTC entre le toluène ou le p-Xylène avec le diiode. Nous remarquons aussi que cette bande est plus intense que celle des aromatiques.

IV.2.4.2 Analyse de la phase inférieure

Les spectres UV-visible obtenu pour chaque polluant sont regroupés dans la figure 16

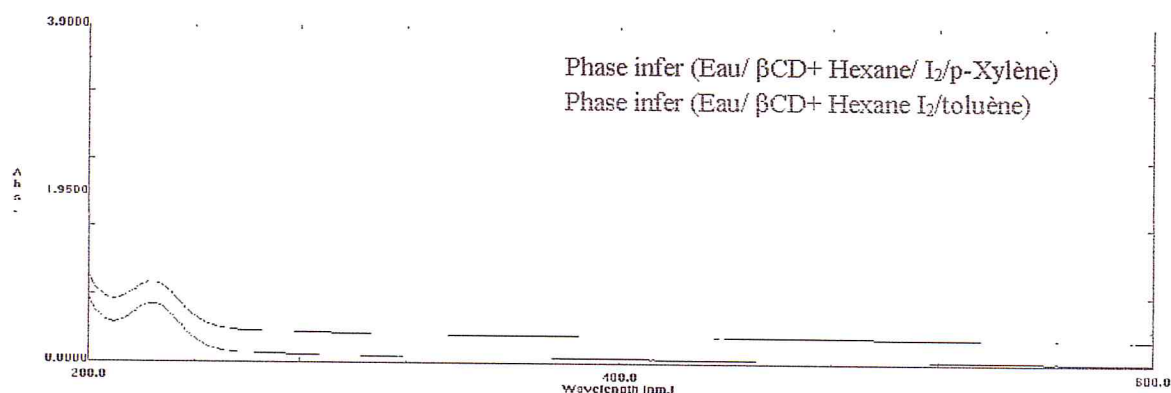


Figure-16: Superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (Eau/βCD+Hexane/I2/p-Xylène) et (Eau/βCD+Hexane/I2/Toluène) à 25°C

La lecture des spectres UV-visible de la figure 16 correspondants à la phase aqueuse indique l'absence de la bande caractéristique des aromatiques et celle du complexe.

IV.2.5 Etude du système C (Eau/βCD/KI+Hexane/Polluant/I₂)

Le tableau 12 donne la composition en masse de la phase aqueuse de ce système

Tableau-12: Composition massique de la phase aqueuse du système C.

KI/(Eau distillée+ βCD)	Quantité massique (g)
(Eau distillée+βCD) (38ml)	38
βCD (10 ⁻³ M)	0.00637

L'aspect des deux phases organique et aqueuse est semblable aux précédentes :

IV.2.5.1 Analyse de la Phase supérieure

Les résultats de l'analyse par UV-visible sont regroupés dans la figure 17

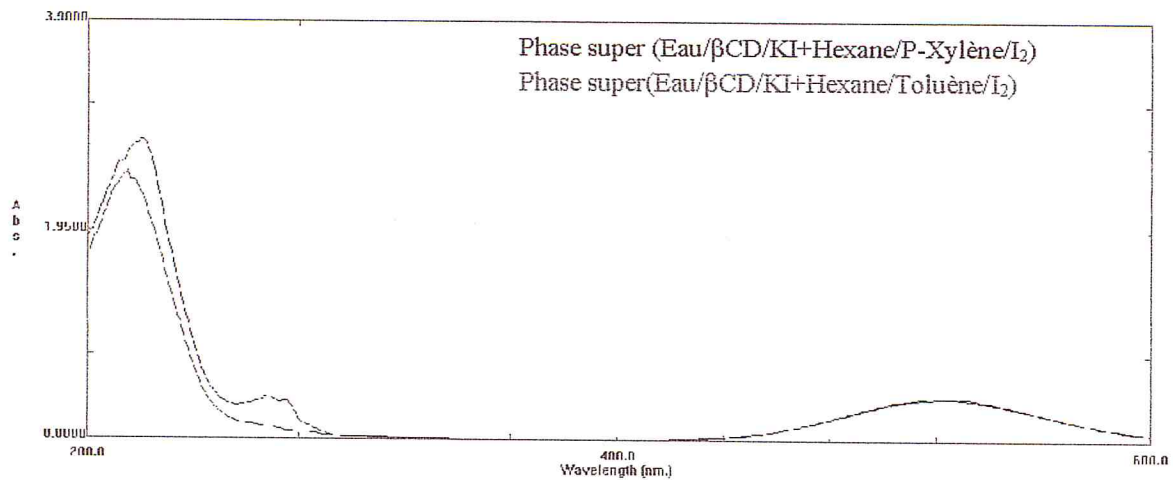


Figure-17 : Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/βCD/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) et (Eau/βCD/KI+Hexane/Toluène/I₂) à 25°C

C'est les mêmes constatations déduites précédemment sauf une légère baisse de l'intensité de la bande caractéristique du CTC.

IV.2.5.2 Analyse de la Phase inférieure

La superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (Eau/βCD/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) et celle du système (Eau/βCD/KI+Hexane/Toluène/I₂) est indiquée par la figure-18

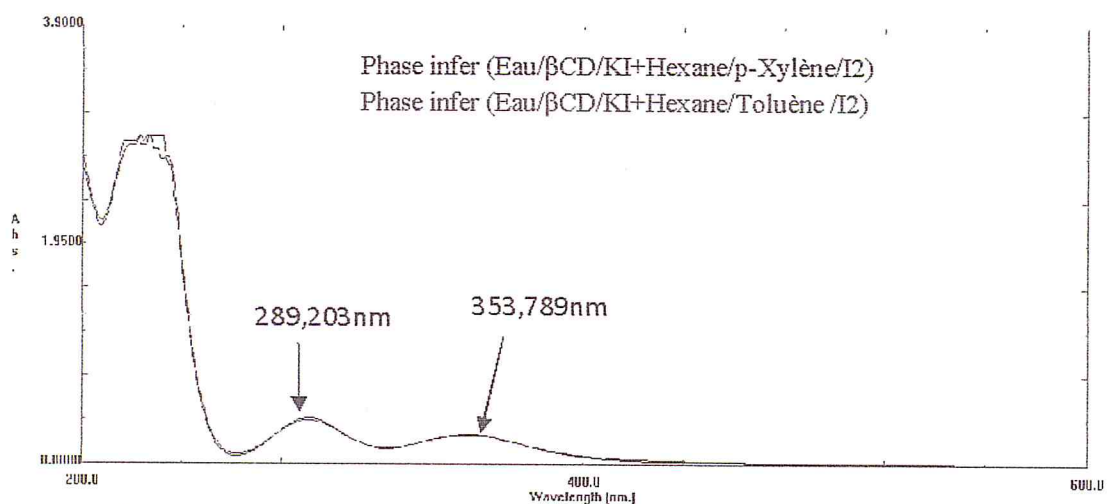


Figure-18 : Superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (Eau/βCD/KI+Hexane/p-Xylène/I₂) et (Eau/βCD/KI+Hexane/Toluène/I₂) à 25°C

La phase inférieure du système C se distingue de sa précédente par l'apparition dans ces spectres UV-visible de deux nouvelles bandes à $\lambda=353,789\text{nm}$ et $\lambda=289,203\text{nm}$, comme dans le cas du système A, ces deux bandes comme le montre la figure 18 ne coïncide pas avec celle du toluène ou du p-Xylène, elles correspondent plutôt à l'absorbance de différents polyiodures que peut former le diiode et l'iodure dans l'eau.

IV.2.6 Etude du système D : (Eau/ β CD/KI+Hexane/Polluant) :

Dans ce cas nous avons obtenu deux phases transparentes.

IV.2.6.1 Analyse de la Phase supérieure

La lecture des spectres de la figure17 ci-dessous indique l'absence de la bande à $\lambda=520\text{nm}$.

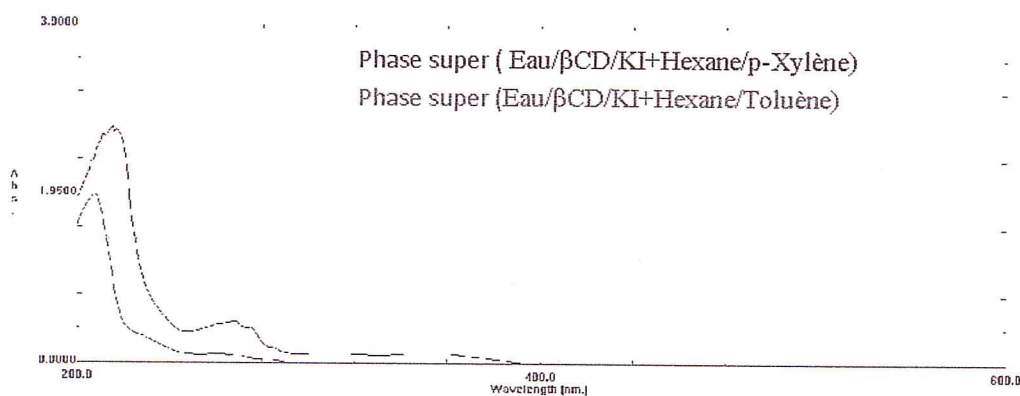


Figure-19 : Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/ β CD/KI+Hexane/p-Xylène) à (Eau/ β CD/KI+Hexane/Toluène) à 25°C

IV.2.6.2 Analyse de la Phase inférieure

La figure 20 ci-dessous permet de conclure qu'au-delà de 250 nm les spectres correspondent aux phases inférieures des systèmes étudiés ne présente aucune absorbance de ce fait il n'y a pas eu d'extraction des aromatiques vers la phase inférieure.

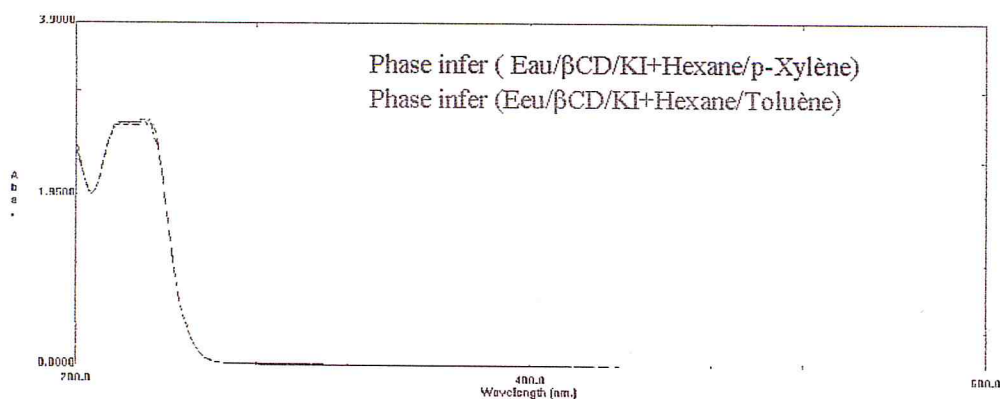


Figure 20 : Superposition des spectres UV-visible de la phase inférieure du système (ED/βCD/KI+Hexane/p-Xylène) à 25°C.

IV.2.7 Etude du système E :(Eau/ βCD/+Hexane/Polluant)

Le tableau 13 indique la composition en masse de la phase aqueuse du mélange E

Tableau-13 : la composition massique du mélange E

Eau distillée/ βCD	Quantité massique (g)
Eau distillée (25ml)	25
βCD (10^{-3} M)	0.0283

IV.2.7.1 Analyse de la Phase supérieure

L'analyse des phases supérieures à donner les résultats spectraux regroupés dans la figure 21

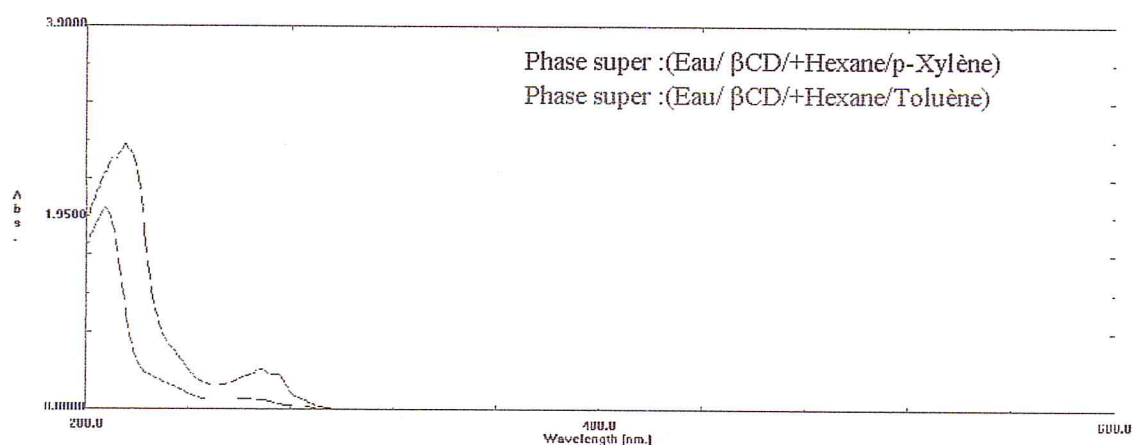


Figure-21 : Superposition des spectres UV-visible de la phase supérieure du système (Eau/ βCD/+Hexane/p-Xylène) et (Eau/ βCD/+Hexane/Toluène) à 25°C

Cette dernière montre l'inexistence du complexe d'inclusion puisque aucune bande ou changement n'a été observée

IV.2.7.2 Analyse de la Phase inférieure

L'analyse de la phase inférieure par UV-visible n'a fait apparaître aucune bande d'absorption indiquant une extraction nul du polluant.

Enfin, pour comparer entre ses différents systèmes nous avons superposé les spectres UV-vis de leurs phases supérieures comme le montrent les figures 22 et 23 pour le toluène et le p-xylène respectivement.

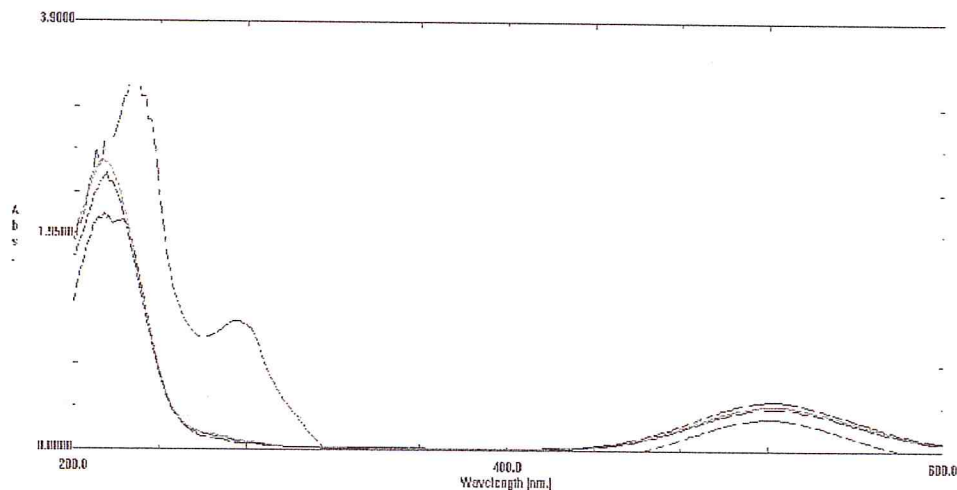


Figure-22 : Superposition des spectres UV-visible des phases supérieures des systèmes Hexane/p-xylène/I₂ (noir) ; Eau/KI+Hexane/p-Xylène/I₂ (rouge); Eau/ β CD+ Hexane/I₂/p-xylène (verte); Eau/ β CD/KI+Hexane/P-Xylène/I₂ (bleu) à 25°C.

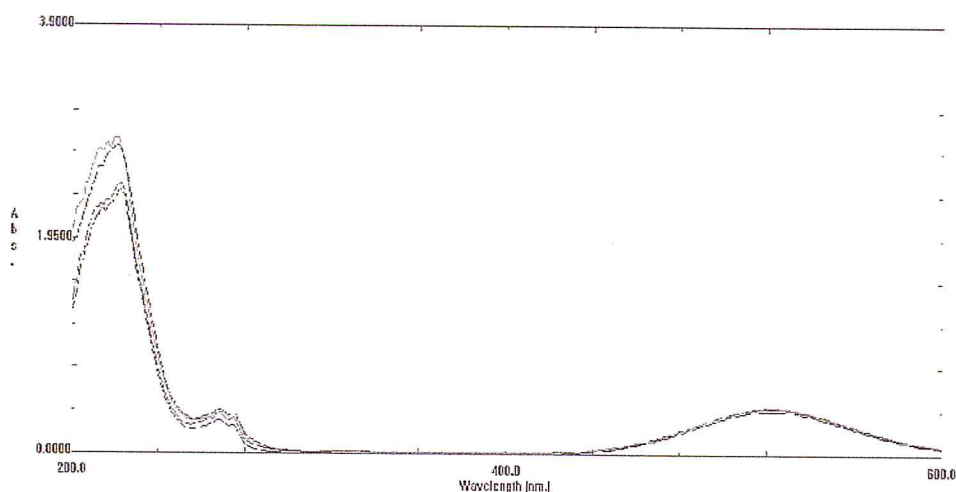


Figure-23: Superposition des spectres UV-visible des phases supérieures des systèmes Hexane/ toluène /I₂ (noir) ; Eau/KI+Hexane/ toluène /I₂ (rouge); Eau/ β CD+ Hexane/ I₂/ toluène (verte); Eau/ β CD/KI+Hexane/ toluène /I₂ (bleu) à 25°C.

La lecture, de ces deux courbes, indique clairement que dans le cas du toluène et du p-xylène l'adjonction de KI n'influence guère le taux de complexation entre le polluant et le diiode. Même l'effet de la β -cyclodextrine n'a pas pu être décelé par spectrophotométrie UV-Visible dans ce cas.

Pour cela, nous allons dans la suite de notre travail, appliquer l'analyse par chromatographie HPLC aux systèmes ordonnés.

IV.3 Etude des systèmes ordonnés

Pour passer des systèmes désordonnés, représentés par le système classique, aux systèmes ordonnés Winsor IV, il a fallu d'abord délimiter la zone d'existence des microémulsions pour le système étudié. Pour cela, nous allons établir le diagramme de phases pseudoternaire.

IV.3.1 Etablissement du diagramme de phases pseudoternaire

Dans le but d'extraire le toluène et le p-xylène, contenus dans les solutions étudiées, par adjonction de diiode et/ou de β -cyclodextrine à des systèmes de microémulsions à base d'huiles représentant le mélange hexane-polluant, il était nécessaire dans un premier temps, d'élaborer le diagramme de phases pseudoternaires afin de déterminer le domaine d'existence des microémulsions. En effet, la connaissance avec précision des délimitations de ce domaine aide énormément à choisir les meilleures zones de microémulsions utilisées dans le travail de séparation des parties aromatiques par l'adjonction des complexants, et qui pourrait potentiellement conduire à de meilleurs résultats. Pour cela, nous avons associé à l'eau le dodécyl sulfate de sodium (SDS) comme tensioactif (TA) et le 1-butanol comme cotensioactif (CoTA) dans un rapport de $\frac{1}{2}$. Ce rapport permet d'obtenir un plus large domaine d'existence des microémulsions, comme il est décrit dans la littérature.

IV.3.1.1 Diagramme de phase pseudoternaire correspondant au système Eau/n-hexane/SDS/1-butanol

Pour établir le diagramme de phases pseudoternaires et délimiter le domaine d'existence des microémulsions, nous avons préparé une vingtaine de microémulsions à une température constante de 25°C, donnant chacune un point représentatif dans le diagramme de

phases correspondants. Ce qui nous permettra d'établir les courbes de démixtion inférieure et supérieure du diagramme.

IV.3.1.1.a *Etablissement de la courbe de démixtion inférieure*

Cette courbe a été réalisée par dosage des mélanges Eau-Huile à différents pourcentages (en allant d'un mélange très riche en eau à un mélange très riche en huile) avec une solution D_a composée de 70% du mélange SDS/1-butanol et 30% d'eau. Les résultats du dosage, sont regroupés dans le tableau 14.

Tableau-14 : Compositions des points de la courbe de démixtion inférieure déterminée par dosage des mélanges Eau-Hexane par une solution D_a à 25°C.

N° Tube	% Hexane	% Eau	% (TA/COTA)
1	04,144	85,310	10,033
2	07,741	78,010	14,086
3	10,913	73,400	15,778
4	12,182	62,238	26,909
5	15,376	58,153	26,481
6	16,495	52,771	30,923
7	19,887	51,413	28,890
8	20,708	46,290	32,786
9	33,085	58,885	12,295
10	28,367	41,901	29,672
11	27,012	38,229	34,445
12	32,823	32,661	31,444
13	35,959	30,490	30,293
14	40,190	29,590	30,218
15	37,623	27,669	34,802
16	39,980	23,697	31,354
64	49,686	21,322	28,945
18	48,669	19,153	34,793
19	65,497	12,874	31,956

IV.3.1.1.b *Etablissement de la courbe de démixtion supérieure*

Pour obtenir la courbe de démixtion supérieure, on a choisi des mélanges huile-SDS/1-butanol (en allant d'un mélange très riche en pseudocomposé SDS/1-butanol à un mélange très riche en huile) qu'on a dosé avec la solution de dosage D_b composée de 50% du mélange SDS/1-butanol et 50% d'eau. Les résultats du dosage sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau-15 : Compositions des points de la courbe de démixtion supérieure déterminée par dosage des mélanges Hexane-SDS/1-butanol par une solution D_0 à 25°C.

N° Tube	% Hexane	% Eau	% (TA/COTA)
1	03,949	10,500	85,540
2	16,231	04,197	79,540
3	15,170	03,050	81,760
4	21,780	07,320	70,890
5	18,133	08,160	73,670
6	32,080	02,361	65,540
7	38,115	01,560	60,320
8	45,420	00,443	54,120
9	48,630	02,330	49,030
10	53,220	05,870	40,900
11	55,160	08,160	36,650
12	57,980	08,100	34,050
13	60,700	08,910	30,420
14	80,840	13,330	33,790
15	64,780	11,180	24,009
16	67,660	11,020	21,410
17	69,330	11,590	19,050

Le diagramme de phases ainsi obtenu, correspondant au système eau/hexane/SDS/1-butanol est représenté dans la figure 22.

On s'aperçoit d'après ce diagramme que le domaine d'existence des microémulsions est assai large, ce qui est très important pour la suite de notre travail.

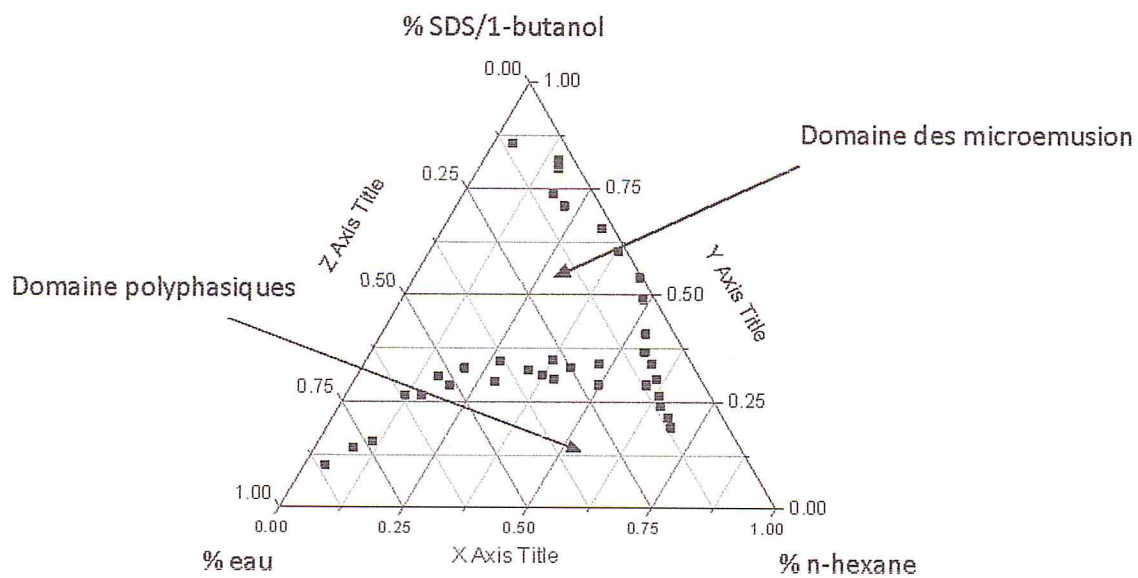


Figure-24 diagramme de phases pseudoternaires du système eau/n- hexane/SDS/1-butanol à 25°C

A partir de la courbe de démixtion inférieure, du diagramme de phases pseudoternaires du système : Eau/n-hexane/SDS/1-butanol, nous avons formulé la microémulsion A, dite mère, dont la composition en pourcentage massique est comme ci-dessous :

% eau = 58.1

% hexane = 20.54

% TA/CoTA = 21.24

Les additifs, comme la quantité de polluant, de diiode et de β -cyclodextrine, seront incorporés dans la microémulsion selon leur nature chimique (polarité) par rapport aux constituants de base de cette dernière.

Dans tous ce qui va suivre notre étude sera concentré sur le polluant "Toluène". Ce dernier sera solubilisé dans la quantité de n-hexane rentrant dans la formulation de la microémulsion étudiée, la solution ainsi préparée est de concentration 10^{-3} M en toluène.

Pour permettre une meilleure complexation polluant-diiode nous avons ajouté le complexant diiode en quantité équimolaire (10^{-3} M) au mélange n-hexane/toluène préparé antérieurement.

Dans le cas de l'utilisation de la β -cyclodextrine, cette dernière est additionnée en excès dans l'eau distillée avec une concentration de 10^{-3} M, afin d'obtenir un pourcentage de complexation élevé.

La masse totale de la microémulsion (20 g) a été prise de manière qu'on puisse effectuer les peser des faibles concentrations employées.

Toutes les microémulsions préparées ainsi, seront cassées par l'addition de KCl jusqu'à obtention d'un système Winsor I, composé d'une phase supérieure représentant le mélange organique et une phase inférieure représentant la microémulsion fille.

Il faut noter que, les analyses effectuées sur les différents échantillons préparés à partir du système II (microémulsion) seront faites par chromatographie liquide à haute performance HPLC. Les conditions chromatographiques sont comme suit :

Pompe quaternaire (Quat. Pump)

Quat. Pump code (G1311B)

débit: 1.000 ml/min
Pression inférieure limite: 0.00 bar
Pression supérieure limite: 600.00 bar

Composition de la phase éluante

Canal	Nom	solvant	%Pourcentage
A		EAU	20.0
B		Acétonitrile	50.0
C		Méthanol	30.0
D		-	-

Injecteur automatique

Injecteur code (G1329B)

Injection
Injection Mode: Injection avec vial pour lavage
Injection Volume: 10.00 µL

Caractéristique de la colonne.

Column code (G1316A)

Mode Temperature Controlée: oui
Temperature: 25.00 °C

Description de la Colonne : Eclipse XDB-C8
Code : autoID-12
Diametre : 4.6 mm longueur : 150.0 mm
Porosité : 5.0 µm volume vide: 60.0 %
Pression maximale : 400.0 bar pH Maximal : 9.0
pH Minimal : 2.0
Température Maximale : 60.0 °C

IV.3.2 Analyse de la phase supérieure du Winsor I

L'analyse de phases supérieures obtenues par cassage des microémulsions mères a permis d'obtenir les chromatogrammes qui sont regroupés dans la figure 23.

Les phases supérieures correspondent respectivement aux mélanges suivants :

Mélange de références N°1 (verte): eau/(hexane+ toluène)/SDS/1-butanol

Mélange N°2 (rose) : eau/(hexane+ toluène +I₂)/SDS/1-butanol

Mélange N°3 (bleu): (eau+ β-CD)/(hexane+ toluène)/SDS/1-butanol

Mélange N°4 (couleur verdâtre): (eau+ β-CD)/(hexane+ toluène +I₂)/SDS/1-butanol

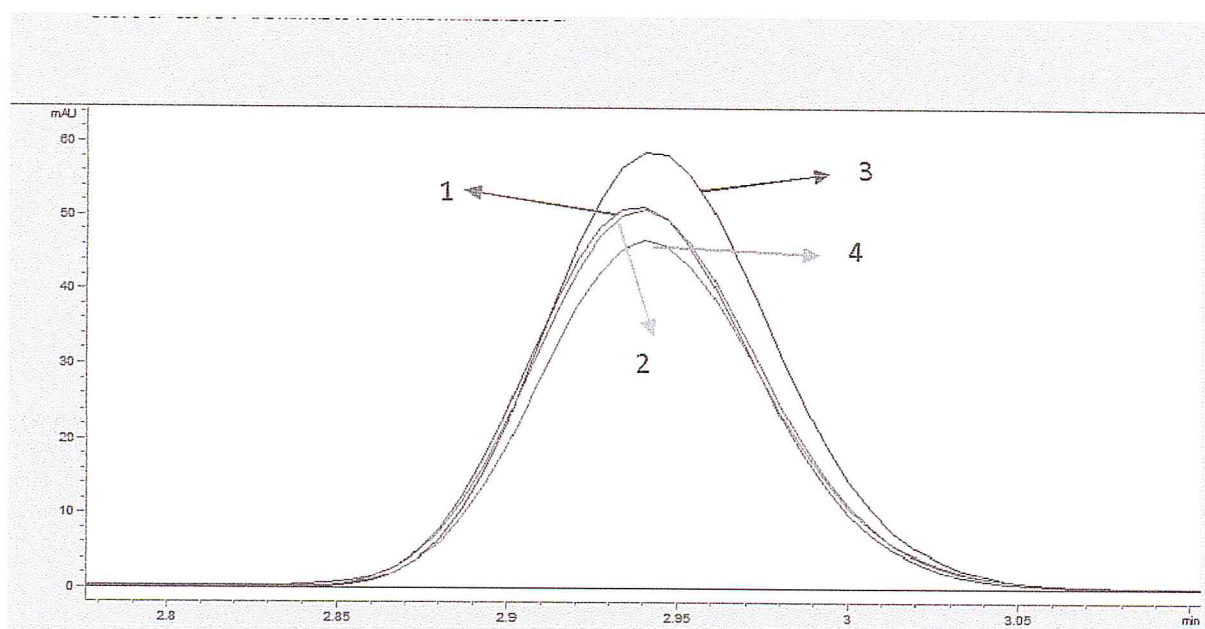


Figure-25 : Superposition des chromatogrammes obtenus par HPLC sur les phases supérieures des Winsor I relative aux mélanges : 1- Me- toluène ; 2- Me- toluène -I₂ ; 3- Me- toluène -β-CD ; 4- Me- toluène -I₂-β-CD

IV.3.3 Analyse des microémulsions filles du Winsor I

L'analyse des microémulsions filles obtenus par cassage des microémulsions mères a permis d'obtenir les chromatogrammes qui sont regroupés dans la figure 24.

Les microémulsions analysées sont :

Microémulsion fille de référence N°1 (couleur verdâtre): eau/(hexane+ toluène)/SDS/1-butanol

Microémulsion fille N°2 (rouge) : eau/(hexane+ toluène +I₂)/SDS/1-butanol

Microémulsion fille N°3 (bleu): (eau+ β-CD)/(hexane+ toluène)/SDS/1-butanol

Microémulsion fille N°4 (verte): (eau+ β -CD)/(hexane+ toluène +I₂)/SDS/1-butanol

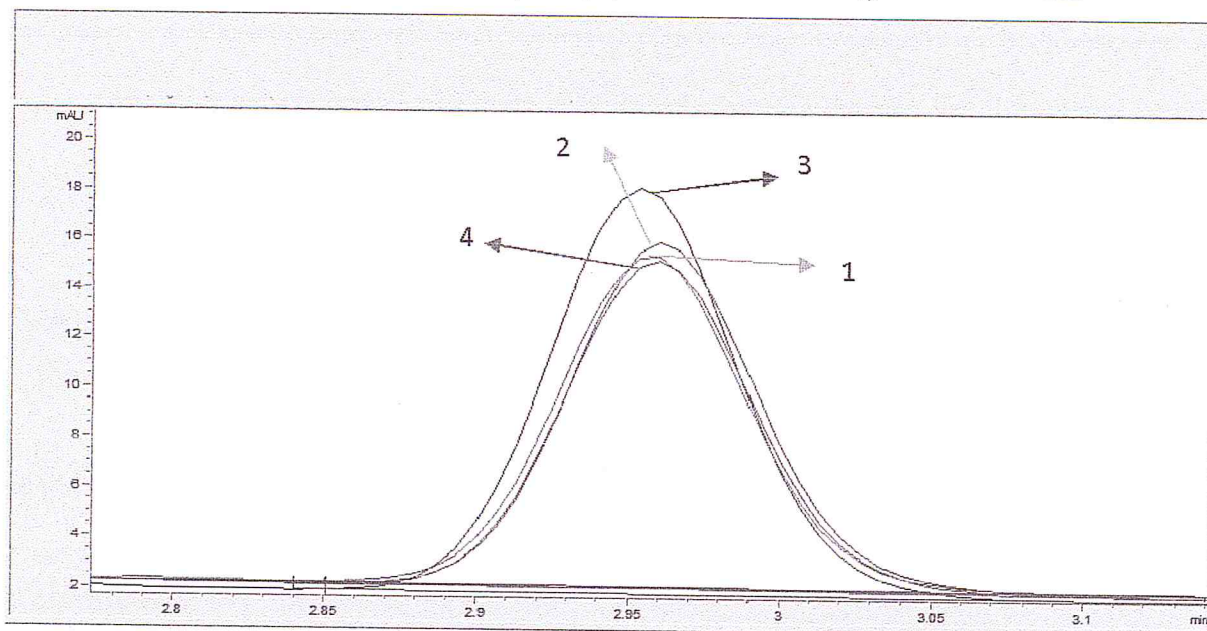


Figure-26: Superposition des chromatogrammes obtenus par HPLC sur les microémulsions filles correspondants aux mélanges suivant : 1- Me-toluène ; 2- Me- toluène -I₂ ; 3- Me- toluène - β -CD ; 4- Me- toluène -I₂- β -CD

Selon la figure 23 qui regroupe les différents chromatogrammes obtenus par HPLC pour les différentes phases supérieures analysées on peut conclure que :

- en passant du système Me-toluène, représenté par le pic chromatographique N°1, au système Me- toluène -I₂, représenté par le pic chromatographique N°2, il ya une légère diminution de la quantité de polluant à l'état libre, ceci suppose la formation d'un CTC entre le toluène et le diiode, selon un taux de complexation faible égale à 1,96% (voir la figure 25 représentant l'histogramme qui indique le taux de complexation pour chaque système, que sa soie pour un complexe de transfert de charge ou d'inclusion).
- lorsqu'on passe du système Me- toluène vers le système Me- toluène - β -CD, représenté par le pic chromatographique N°4, nous observons un accroissement du pic chromatographique N°1 vers le pic N°4, indiquant la formation d'un complexe d'inclusion entre le toluène et la β -cyclodextrine.
 - Enfin, lorsqu'on passe du système Me- toluène vers le système Me- toluène -I₂- β -CD, nous remarquons une diminution appréciable de l'intensité du pic chromatographique N°1 vers le pic chromatographique N°3, de ce fait, en allant du système Me-toluène vers le système Me-toluène -I₂- β -CD, il se produit une synergie

Conclusion générale

Dans le cadre de notre mémoire de master qui avait comme but l'extraction du toluène et du p-xylène d'un solvant supposé inerte à savoir le hexane, nous avons employé deux types de complexe ; le complexe de transfert de charge entre les polluants choisies et le diiode, et le complexe d'insertion entre d'une part le polluant non complexé et la β -cyclodextrine et d'autre part entre la forme complexé du polluant avec le diiode et la β -cyclodextrine. Ainsi, notre but était de former le complexe de transfert de charge dans le hexane et par la suite le transférait dans une phase riche en eau tel qu'une solution aqueuse ou bien une microémulsion riche en eau sous la forme d'un complexe d'inclusion.

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a donné la preuve tangible de la formation du complexe par transfert de charge entre le toluène et le diiode dans les systèmes biphasiques, de même pour le p-xylène. Toutefois, l'analyse de la phase inférieure de ces systèmes à monter que notre procédure n'a donné aucune satisfaction à notre objectif, même l'utilisation d'électrolyte fort et/ou la β -cyclodextrine n'a pas aider à transférait le toluène et le p-xylène sous forme de CTC vers les phases aqueuses.

Nous avons aussi réalisé le diagramme de phase pseudoternaire du système eau/hexane/SDS/1-butanol qui nous a permis de choisir la microémulsion adéquate à la suite de notre travail, à savoir celle qui par cassage avec un électrolyte fore, comme le chlorure de potassium, nous donna un système Winsor I.

L'étude qualitative du système ordonné par HPLC permet de stipulées qu'il ya un passage plus au moins sélective entre le toluène libre et le toluène sous ses formes complexés. L'utilisation au même temps du diiode et de la β -cyclodextrine a permis d'augmenté le taux de complexation de 1,96% (avec I_2 seule) à 9.81%.

