

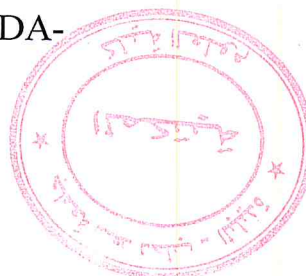
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB -BLIDA-

FACULTE Des Sciences

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire de master

**Spécialité : CHIMIE MOLECULAIRE DES COMPLEXES
MÉTALLIQUES**

Thème

**Optimisation du procédé
d'extractions du Toluène, o,m,p-Xylène et de l'Anthracène
par la formation de complexes**

MA-540-39-1

Présente par :

MOKHTARI Djillali

encadré par :

M^r : -A. BOULAHOUACHE

Mr : A. AIT YAHIA

- Promo 2011-

Mr. Kass.

Mr. Bouzid.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Allah de m'avoir aidé à réaliser ce mémoire.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche de l'université de Kouba.

Je remercie Mr le professeur TOUATI Abdelkader directeur du laboratoire pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pour y mener à bien mes travaux de mémoire et pour la confiance qu'il m'a témoigné.

Je remercie mon promoteur Mr A. Boulahouache et Mr A. Ait Yahia co-promoteur, pour toute l'aide et le soutien de tous les instants qu'ils m'ont apportés, pour leurs encadrements scientifiques très formateurs et de qualité, ainsi que pour les conseils et astuces qui m'ont beaucoup facilité le travail. Merci pour leurs gentillesse.

Ma reconnaissance va également à monsieur le Dr. KARS Mohamed qui a accepté de présider le jury de mon mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements pour être toujours présent pour les étudiants.

Je tiens également à remercier : Monsieur le professeur BOUZID qui m'a faits l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.

Je remercie tous les enseignants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation

Je ne remercierais jamais assez ma famille qui a porté avec moi le poids de mes soucis et mes difficultés. Que mes parents et mes frères et mes sœurs trouvent ici l'expression de mon plus profond attachement et de ma gratitude infinie.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé a' mettre ce travail à terme de près ou de loin.

Je remercie tout mes ami(e)s qui ont tenté de me porter de l'aide et du soutien. Toute ma sympathie va à tous les membres de notre laboratoire de recherche de Kouba.

A tous ceux que je n'ai pas cités, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.



الملخص :

كان ولا يزال، تطوير الطرائق الصناعية، لتكون أكثر نجاعة سواء من حيث التكلفة الاقتصادية أو المردودية، من أكبر انشغالات الباحثين، يندرج عملنا في هذا السياق من البحوث العلمية. ويهدف من جهة، إلى وضع الأسس التجريبية لتنقية المستنقعات الناتجة عن التنقيب البترولي، و من جهة أخرى استخلاص المركبات الأروماتية من الأجزاء البترولية. بالاعتماد أولاً على ظاهرة بناء وتحطيم المعقدات بين المركبات الأروماتية أحادية الحلقة و/أو المركبات الأروماتية متعددة الحلقات و المركبات الكهروليئية أو اليود؛ أي تكون معقدات انتقال الشحن الإلكترونية. ومن جهة أخرى، تكون معقدات التضمين بين جزيئات الملوثات، حرة كانت أو معقدة، و الجزيئات الفخاخة مثل مركب البيتا-سيكلودكسترين. لهذا سنقوم، في هذه المذكرة، بتطبيق هذه الطريقة الجديدة على عدة أنظمة مشكلة في المختبر، قصد تعميمها مستقبلاً على الأنظمة البترولية الأكثر تعقيداً.

مفتاح الكلمات:

المركبات الأروماتية أحادية الحلقات ، الأجزاء البترولية ، المركبات الكهروليئية، معقدات انتقال الشحن الإلكترونية، الجزيئات الفخاخة، البيتا-سيكلودكسترين، معقدات الاحتواء، اليود.

Résumé

Résumé :

L'élaboration de procédés d'extraction d'HAP, a été le cheval de bataille de nombreux chercheurs. Ce travail s'insère dans ce contexte. Il vise à développer une méthode expérimentale de dépollution des sites de forage pétrolier (bourbiers) et la désaromatation des coupes pétrolières. D'une part selon les phénomènes de complexation décomplexation entre les HAP et les électrolytes forts ; c'est-à-dire la formation des complexes par transfert de charge, et d'autre part selon la formation de complexes d'inclusion entre les polluants libres ou complexés, avec les molécules cages, telles que la β -cyclodextrine. De ce fait, nous avons présenté dans ce mémoire l'application de notre procédé sur plusieurs systèmes mono et polyphasiques ainsi que sur une fraction pétrolière "gasoil MI".

Mots clés : Hydrocarbures Aromatiques polycycliques (HAP), hydrophobicité, fractions pétrolières, électrolytes forts, complexes par transfert de charge, molécules cages, β -cyclodextrine, complexes d'inclusion.

Abstract

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 fractions. Also this takes place one hand on the phenomena of complexation-decomplexation between BTX or HAP and electrolytes or between these compounds 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: monocyclics Aromatics hydrocarbons (HAM), hydrophobicity, petroleum fractions, electrolytes, charge transfer complexes, cage molecules, β -cyclodextrin, inclusion complexes, and iodine.

Abréviation

NaCl (5%) : Chlorure de Sodium (5g de chlorure de sodium dans 100mL d'eau)

KI (5%) : Iodure de Potassium (5g d'iodure de potassium dans 100mL d'eau)

KCl (5%) : Chlorure de Potassium (5g de chlorure de potassium dans 100mL d'eau)

KBr (5%) : Bromure de Potassium (5g de bromure de potassium dans 100mL d'eau)

NaBr (5%) : Bromure de Sodium (5g de Bromure de Sodium dans 100mL d'eau)

$C_3H_7^+$: tropylium

Ph_3C^+ : triphenylcarbenium

SM : solution mère (témoin)

mL : millilitre

μ L : microlitre

λ : longueur d'onde

UV-visible : ultraviolet- visible

Abs : Absorption

C : concentration de solution

m-Xylène : méta- Xylène

o-Xylène : ortho-Xylène

p-Xylène : para-Xylène

T : Toluène

T% : taux d'extraction

C_i : concentration initiale

C_f : concentration final

min : minute

BTX : Hydrocarbures aromatiques monocycliques (toluène, benzène, éthylbenzène, xylènes)

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Sommaire

Résumé	
Abréviation	
Introduction.....	1
Partie-I :	Partie théorique
I - Hydrocarbure aromatique	3
<i>I-1- Hydrocarbures aromatiques monocycliques (BTEX).....</i>	<i>3</i>
<i>I-1-1- Définition.....</i>	<i>3</i>
<i>I-1-2- Propriétés physico-chimiques.....</i>	<i>3</i>
<i>I-1-2- 1- Toluene.....</i>	<i>3</i>
<i>I-1-2- 2- Ethylbenzène.....</i>	<i>3</i>
<i>I-1-2- 3- Xylène.....</i>	<i>3</i>
<i>I-1-3- Effets sur la santé.....</i>	<i>3</i>
<i>I-1-4- Les voies d'élimination des BTEX.....</i>	<i>4</i>
<i>I-1-4-1- La distillation.....</i>	<i>4</i>
<i>I-1-4-2- La cristallisation.....</i>	<i>4</i>
<i>I-1-4-3- L'adsorption.....</i>	<i>4</i>
<i>I-1-4-4- La distillation azéotropique</i>	<i>4</i>
<i>I-2- Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....</i>	<i>5</i>
<i>I-2-1- Définition.....</i>	<i>5</i>
<i>I-2-2- Production.....</i>	<i>5</i>
<i>I-2-3- Origines des HAP.....</i>	<i>5</i>
<i>I-2-3-1- pyrolytique.....</i>	<i>5</i>
<i>I-2-3-2- Pétrolière.....</i>	<i>5</i>
<i>I-2-3-3-Émissions par les moteurs à essence et diesel.....</i>	<i>6</i>
<i>I-2-4- Caractéristiques physico-chimiques.....</i>	<i>6</i>

<i>Eau/(Hexane/anthracène)/SDS/1-butanol</i>	
III- Elaboration des systèmes organisée.....	31
III-1 Analyse des phases supérieures par UV-visible	31
IV- Utilisation de la β -cyclodextrin dans le système.....	34
eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol	
IV-1- Systèmes: eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol/ β -cyclodextrin.....	34
IV-2- Systèmes: eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol /iode.....	36
IV-3- Systèmes: eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol/iode/.....	38
β -cyclodextrin	
IV-3-1- Formation du complexe par transfert de charge	38
IV-3-2- Formation du complexe d'inclusion	38
V- Utilisation de la β -cyclodextrin, dans le système prototype à base.....	40
d'anthracène	
V-1- Système : cyclohexane/anthracène/iode.....	40
V-2- Système : cyclohexane/anthracène/eau/ β -cyclodextrin.....	41
V-3- Système : cyclohexane/anthracène//iode/eau/ β -cyclodextrin.....	42
V-4- <i>L'analyse de la phase aqueuse du système</i>	43
cyclohexane/anthracène//iode/eau/ β -cyclodextrin	

Chapitre-II Résultats et discussions

<i>a- Les systèmes prototypes</i>	46
<i>b- Les systèmes organisés</i>	47
<i>c- L'apport de la β-cyclodextrin au procédé d'extraction</i>	48
Conclusion générale	51
Liste des tableaux.....	52
Liste des figures	54
<i>Bibliographie</i>	57

Annexe

Introduction générale

Introduction

L'émission de polluants dans l'atmosphère par des processus anthropiques n'a cessé d'augmenter depuis la révolution industrielle, en raison des besoins énergétiques croissants de l'homme. L'atmosphère contient plus de 2800 composés chimiques [1] dont plusieurs ont été identifiés ou sont suspectés mutagènes ou cancérigènes pour l'homme [2,3]. Parmi ces composés, les hydrocarbures aromatiques sont considérés comme une des principales familles de polluants atmosphériques, susceptibles d'entraîner des cancers [4,5].

Le pétrole brut est à l'origine de tous les produits pétroliers, ces derniers sont constitués de différentes familles de composés, dont la composition chimique varie énormément selon leur origine géographique et géologique [6].

Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. Les composés pétroliers peuvent être classés en quatre familles principales, qui sont présentés en proportions variables selon leur origine: les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25 %) et les asphaltènes (0 à 10 %).

L'industrie du pétrole a mis en œuvre plusieurs méthodes de séparation des aromatiques, soit à partir des coupes lubrifiantes ou des coupes pétrolières légères. Parmi ces méthodes on a :

- * l'extraction liquide-liquide : c'est une technique de séparation, qui met à profit les différences de solubilité des constituants d'une charge liquide homogène dans un solvant approprié.
- * l'extraction par microémulsion : cette technique a été développée en biotechnologie, et en pétrochimie afin de concevoir des processus de séparation hautement efficaces et très économique [7].

Ces dernières années, deux types de complexes, ont suscité un intérêt croissant des chercheurs; les complexes électrons donneur-accepteur et les complexes d'insertion.

Toute l'ingéniosité du chercheur réside dans le choix des entités complexantes, l'optimisation des conditions opératoires et l'interprétation logique des résultats obtenus pour une éventuelle amélioration de ces dernières. En plus de ces points importants, nous avons œuvré pour développer un processus combinatoire entre les deux types de complexes, et l'utilisation au même temps des systèmes organisés, pour augmenter le degré de distribution des molécules et leurs surfaces de contacts. Ainsi, le travail de notre mémoire peut être structuré comme ci-dessous :

Le premier chapitre représente une synthèse bibliographique générale sur l'origine, l'exploitation, les dangers sur la flore et la faune et les voies d'élimination des hydrocarbures aromatiques mono (BTX) et polycyclique (HAPs). En plus d'une approche théorique sur les complexes par transfert de charge et d'insertion.

Dans le deuxième chapitre expérimental, la méthodologie suivie pour réaliser notre processus d'extraction, des HAPs et BTX, dans le but d'améliorer les qualités des sous-produits pétroliers, repose sur la modélisation de notre processus comme suit :

- Élaboration et étude des systèmes classiques biphasiques : polluant, eau saumure.
- Exploitation des systèmes ordonnés "microémulsions" pour une éventuelle performance de notre processus d'extraction.
- Optimisation des meilleures conditions d'extraction pour combiner les deux types de complexes utilisés dans notre processus à savoir : les complexes par transfert de charge entre les électrolytes forts et les polluants et les complexes par insertion entre le complexe halogène-polluant et les molécules cages telles que les dérivés de la cyclohexane.

Ceci bien sur sera suivi par la discussion des résultats.

Et enfin on terminera par une conclusion générale.

Partie-I

Partie théorique

I – les Hydrocarbures aromatiques :

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présents dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques [8]. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier. Les composés alkylés sont, la plupart du temps, plus abondants que les molécules parentales dont ils dérivent. Certains cycles aromatiques peuvent être associés à des noyaux (cycle à 5 ou à 6 atomes de carbone)

I-1- Hydrocarbures aromatiques monocycliques (BTEX) :

I-1-1- Définition :

Le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes appartiennent à la série de composés organiques connus sous le nom d'alkylbenzènes. Ce sont des hydrocarbures aromatiques à noyau monocyclique auquel s'attachent divers groupes alkyles. Le toluène et l'éthylbenzène contiennent respectivement un groupe méthyle et un groupe éthyle, tandis que les xylènes contiennent deux groupes méthyles.

I-1-2- Propriétés physico-chimiques :

I-1-2- 1- Toluène :

Le toluène, de formule brute C_7H_8 , est un liquide clair et incolore à la température ambiante, émettant une odeur forte et sucrée semblable à celle du benzène. [9] Son point d'ébullition est de $110,6^\circ C$ [10.11] sa pression de vapeur de 3,8 kPa à $25^\circ C$ et sa densité de 0,8869 g/mL à $20^\circ C$. Le toluène est légèrement soluble dans l'eau douce à $25^\circ C$ (535 mg/L) [12].

I-1-2- 2- Ethylbenzène

L'éthylbenzène, de formule brute C_8H_{10} , est un liquide incolore et inflammable, à odeur aromatique. Son point d'ébullition est de $136,25^{\circ}C$, et à $25^{\circ}C$ sa densité est de $0,866 \text{ g/mL}$. Le coefficient de solubilité de l'éthylbenzène est de $161,2 \text{ mg/L}$ dans l'eau distillée à $25^{\circ}C$ [13].

I-1-2- 3- Xylène

Les trois isomères du xylène sont tous incolores et liquides à la température ambiante, et leur formule brute est C_8H_{10} . Le p-xylène pur forme des lames ou des prismes incolores à $13^{\circ}C$, tandis que les deux autres isomères sont liquides [14]. Leurs points d'ébullition se situent entre 137 et $144^{\circ}C$.

I-1-3- Effets sur la santé

Les BTEX présents dans l'atmosphère sont en phase gazeuse, leur pression de vapeur saturante étant très importante, ils ne sont pas présents sur la phase particulaire. Les BTEX en phase gazeuse sont dits bio disponibles car ils peuvent être rapidement assimilés par les organismes vivants. Le corps assimile les BTEX bio disponibles et ceux-ci sont finalement retrouvés dans les urines des personnes exposées [15], comme par exemple chez des travailleurs exposés au toluène et aux xylènes, même à des faibles niveaux de concentrations. Une exposition chronique au benzène peut provoquer une leucémie [16]. Ainsi, depuis 1987, le benzène a été classé « cancérogène prouvé chez l'Homme » par le Centre International de la Recherche sur le Cancer.

I-1-4- Les voies d'élimination des BTEX :

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 azéotropique,

I-1-4-1- 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.

I-1-4-2- 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)

La cristallisation présente un intérêt économique certain pour le traitement à haute teneur en benzène (benzol houiller et corps C6 de pyrolyse). Un tel procédé développé par Newton Chambers n'a été, cependant jusqu'ici, utilisé que pour le benzol houiller.

Pendant longtemps, la cristallisation a été la seule méthode exploitée industriellement pour produire économiquement le para xylène avec un degré de pureté commercialement requis.

I-1-4-3- 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.

I-1-4-4- 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 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 hétéro azéotrope, sa séparation se fait facilement.

Cette méthode ne peut s'appliquer qu'à une coupe étroite ne contenant qu'un composé aromatique majoritaire. [17]

I-2- Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) :

I-2-1- Définition :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou HAP, sont en général présents dans l'environnement sous forme de mélanges. Ils sont généralement produits lors de la combustion incomplète des matières organiques ou des processus de pyrolyse [18 ; 19] . Leur masse moléculaire varie de 166 à plus de 300 g.mol⁻¹. Ils ont un point de fusion supérieur à 100 ° C et un point d'ébullition élevé (supérieur à 3 000 ° C) [20] Cette famille comprend de nombreux composés différents.

I-2-2- Production :

La production de HAP est peu importante. Ils sont utilisés dans un nombre limité de produits, notamment des produits de teinture à des fins de recherche et d'analyse. Il est probable que les rejets de HAP liés à leur production et à leur utilisation directe soient marginaux par rapport à leurs rejets totaux [21].

I-2-3- Origines des HAP :

Les HAP sont formés principalement lors de la combustion incomplète des matières organiques ou des processus de pyrolyse [22,23]. Ils peuvent être d'origine naturelle et sont notamment produits lors des feux de forêts et des éruptions volcaniques [24]. ainsi que les émissions des véhicules et le chauffage résidentiel. La formation de HAP d'origine pyrolytique est également parfois issue de processus de combustion naturels, comme les incendies de forêts ou les éruptions volcaniques.

I-2-3-1- pyrolytique :

Les HAP d'origine pyrolytique sont caractérisés par la prédominance des HAP non substitués par rapport à leurs homologues alkyles. Ce profil est lié à la température de combustion à laquelle se sont formés les composés. A haute température (1500-2000°C) ne subsistent que les HAP non substitués ce qui est généralement le cas des activités industrielles et des automobiles. Par contre, les températures plus basses lors des feux de forêts (400-800°C) permettent la formation de quelques HAP alkyles [25]

I-2-3-2- Pétrolière :

Les HAP peuvent avoir également une origine pétrolière. La formation du pétrole par catagenèse se produit à des températures relativement basses (50-150°C). Ainsi l'enfouissement dans les bassins sédimentaires de la matière organique et sa lente maturation conduisent à la formation de mélanges de HAP complexes ou prédominent les dérivés alkyles. Il faut cependant garder à l'esprit que l'alimentation (cuisson des graisses) et le tabagisme sont parmi les premières sources d'exposition humaine suivis par la pollution atmosphérique liée au transport automobile

I-2-3-3-Émissions par les moteurs à essence et diesel

La différence entre les modes de fonctionnement des moteurs à essence et diesel entraîne une différence de composition des carburants utilisés et des émissions rejetées à l'échappement [26]. L'essence est un mélange d'hydrocarbures contenant des molécules aliphatiques, essentiellement des paraffines, et aromatiques ayant un nombre de carbones situé autour de 8. Le diesel est par contre constitué de molécules beaucoup plus lourdes avec un nombre de carbones se situant autour de 15-16. Il contient une proportion significative de HAP [27]

I-2-4- Caractéristiques physico-chimiques

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués de deux ou plusieurs noyaux aromatiques condensés. Les molécules sont planes, rigides, non polaires. Les noyaux aromatiques rendent les HAP très hydrophobes. Leur hydrophobie augmente avec le nombre de cycles aromatiques, alors que leur solubilité et leur volatilité diminuent. Les HAP susceptibles d'être présents dans le milieu aquatique ont entre deux et dix noyaux aromatiques. Au delà, leur solubilité est trop faible pour qu'ils soient détectés dans des environnements aqueux. [28]

I-2-5- Toxicologiques :

Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAP sont imparfaitement connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé, des effets systémiques (hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérogènes.

Pour plus d'informations à ce sujet, le lecteur pourra se référer notamment aux fiches toxicologiques de l'INERIS et au rapport INERIS [29] relatif aux HAP et à la toxicité de ces substances. Ces documents sont téléchargeables depuis le site de l'INERIS (www.ineris.fr).

I-2-6- Les voies d'élimination des HAP

I-2-6- 1- Voies biologiques

Les HAPs sont des composés relativement réfractaires à la dégradation biologique. Les trente dernières années, les recherches sur la dégradation des HAPs ont permis l'isolement de nombreuses espèces de bactéries, de champignons et d'algues capables de dégrader les HAPs de petit poids moléculaire (2 à 3 cycles benzéniques). Les plus gros HAPs sont généralement récalcitrants à l'attaque microbienne, quelques champignons et algues sont capables de les transformer. A l'heure actuelle, quelques bactéries ont été isolées ayant la capacité à dégrader les HAPs de 4 cycles comme unique source de carbone et d'énergie. Pour les HAPs de 5 cycles la participation d'un cométabolisme est rapportée. La biodégradation

des HAPs dépend de leurs propriétés physico-chimiques, de leurs concentrations, des taux de diffusion dans le sol ou l'eau, et de leur disponibilité.

I-2-6- 1-1- Biodégradation aérobie et anaérobie

On distingue deux grandes voies métaboliques : la dégradation **aérobie**, où l'oxygène sert d'accepteur d'électrons et la dégradation **anaérobie** pour laquelle d'autres accepteurs terminaux d'électrons sont utilisés. Dans les sols, les deux principales voies anaérobiques observées [30,31] sont la dénitrification et la sulfato-réduction (avec respectivement le nitrate et le sulfate comme accepteurs terminaux d'électrons). Cependant ces voies métaboliques ne jouent un rôle important dans la dégradation des HAP que dans des environnements où la disponibilité de l'oxygène est limitée, comme les aquifères ou les sédiments marins. Dans la zone insaturée des sols, la dégradation en aérobie, plus rapide et plus efficace [32], est largement prépondérante.

I-2-6- 2- Voies physicochimiques

Les procédés biologiques pour l'élimination des HAPs (dégradation métabolique par quelques espèces de microorganismes) ont montré leurs limites. Les meilleurs résultats de dégradation sont obtenus pour les HAPs les plus petits, quelle que soit la voie (aérobie ou anaérobie). Il faut envisager l'application de nouvelles technologies pour la dégradation des HAPs. Les procédés physicochimiques (réactif de Fenton, ultrasons, ozone, UV) représentent une bonne alternative en raison de leur possibilité de générer des radicaux hydroxyles OH[•] qui présentent un fort pouvoir oxydant. Mais leur limite réside aussi dans la potentielle production d'intermédiaires toxiques.

I-2-6- 2-1- Méthode Fenton

La méthode de Fenton ou l'oxydation au peroxyde d'hydrogène catalysée par le fer ferreux peut être utilisée pour la dégradation des HAPs. Ce réactif permet la formation en milieu aqueux de radicaux hydroxyles, entités fortement oxydantes et susceptibles de dégrader des polluants persistants tels que les HAPs.

I-2-6- 2-2- Ultrasons

Les ultrasons peuvent être utilisés pour la dégradation des HAPs en solution. Mais en raison de leur faible solubilité dans l'eau, les essais sont réalisés sur des solutions aqueuses très diluées [33.37] ou dans des mélanges solvant/eau en diverses proportions. Les solvants utilisés sont l'éthanol le benzène, l'acétonitrile [38]

I-2-6- 2-3- L'ozonation

L'ozone est un oxydant puissant, instable en milieu aqueux. C'est un composé allotropique (plusieurs formes de résonance), à forte réactivité, possédant les propriétés d'un dipôle. De ce fait, l'ozone a donc une grande capacité d'attaque des composés organiques et des métaux, à l'exception de l'or, du platine et de l'iridium. L'ozone est un gaz instable s'il est comprimé : il est donc nécessaire de le produire sur le lieu de consommation. L'ozone est produit à partir de l'oxygène :



C'est une réaction endothermique ($\Delta H_r^\circ = 142,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$), il est nécessaire de lui fournir de l'énergie. La solution réside dans l'utilisation de décharges électriques. Ces dernières ne sont pas sélectives. En effet, d'autres molécules peuvent être oxydées (eau, azote). L'oxydation de l'azote conduit à un composé corrosif et l'oxydation de l'eau à des radicaux hydroxyles. Il est donc préférable d'utiliser de l'oxygène pur et sec. [39]

II-Les complexe à transfert de charge :

Au cours des de ces dernières années, le complexe par transfert de charge I2-benzène a été le centre d'intérêt de beaucoup de travaux expérimentaux et d'études théoriques.

En 1949, les chercheurs Benesi et Hildbrand [40] ont observé, par spectrophotométrie, une bande d'absorption dans le proche visible qui ne correspondait pas aux bandes d'absorptions caractéristiques du monomère benzène et la molécule d'iode, ils ont conclu que cette absorption était due à la formation d'un complexe par transfert de charge entre le benzène et l'iode. Un an après, Mulliken proposa le modèle de résonance entre une structure

non liante et une structure ionique liante pour expliquer les propriétés de beaucoup de complexes par transfert de charge.

Un complexe à transfert de charge, résulte de l'association d'un donneur d'électrons et d'un accepteur d'électrons [41]. Ces donneurs et accepteurs d'électrons peuvent être considérés selon leurs propriétés moléculaires comme suit :

<u>Electron donneur (D)</u>	<u>Electron accepteur (A)</u>
Réducteur	Oxydant
Nucléophile	Electrophile
Base	Acide
Anion	Cation

On peut écrire l'équilibre de la formation du complexe non liant électron donneur-accepteur (EDA) comme ci-dessous :




Un certain nombre de ces complexes ont pu être isolés et structurellement caractérisés par cristallographie au rayonnement X [42].

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].

Ainsi, la géométrie des complexes halogènes-benzènes 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 le montre la synthèse bibliographique du tableau N°1

Tableau -1 : représente la géométrie des complexes halogènes-benzènes

Référence	Géométrie	Analyse
Mulken [46,47]	Resting structure 	-
Callin and d'Or [48]	Resting structure Cl ₂ -benzene	IR (expériences)
Yarwood et al [49]	Resting structure I ₂ -benzen	IR (expériences)
Mulken [50]	Possible oblique structure	-
Ferggusin [51-52]	Axial structure sur la base que cette structure se présenter dans l'état cristallin du Br ₂ et Cl ₂ dans le benzen	IR (solution)
Fredin etNelander [53,54]	I ₂ -benzene axial structure Br ₂ -benzene above band Cl ² -benzene above band	IR in solution (nitrogène matrix.....)

Ce n'est que ressemant que des études ont montré que les conformations ; axiale au-dessus de la liaison et axial au-dessus de l'atome de carbone représentent les géométries les plus stables pour le complexe à transfert de charge I₂-benzène et que les conformations, axiale au noyau est oblique, sont moins stables.

III- Les microémulsion :

Les microémulsions sont un mélange quaternaire d'eau, d'huile, de tensioactif, et de cotensioactif et se forment, contrairement aux émulsions, sans apport extérieur d'énergie.

De plus, ces dernières sont stables dans le temps mais leur stabilité thermodynamique est controversée.

Par ailleurs, les microémulsions sont transparentes et ce, en raison de la faible taille des gouttelettes les composant (5-10 nm). Comme le montre la figure 1-5, le diagramme de phases pseudo-ternaires d'un tel mélange peut présenter plusieurs zones d'organisations singulières. La partie riche en eau (point A) est constituée des microémulsions directes, tandis que la partie riche en huile (point B) correspond aux microémulsions inverses. Le point C

peut dans certains cas présenter une organisation en phases lamellaires. Enfin, le point D est une organisation dite bicontinue qui alterne dans l'espace des phases huileuses et des phases aqueuses.

Les microémulsions ont principalement été étudiées comme système modèle, mais ils ont également présenté un intérêt dans le domaine de la réactivité. Notamment, il a été montré que la formation de microréacteurs pouvait permettre une amélioration de la réactivité, notamment dans des processus d'oxydation, mais aussi pour des réactions de polymérisation [55]. Ainsi, la polymérisation d'huiles polymérisables en microémulsion a permis de former des nanoparticules de polymères [56], qui peuvent être fonctionnalisées [57-58]

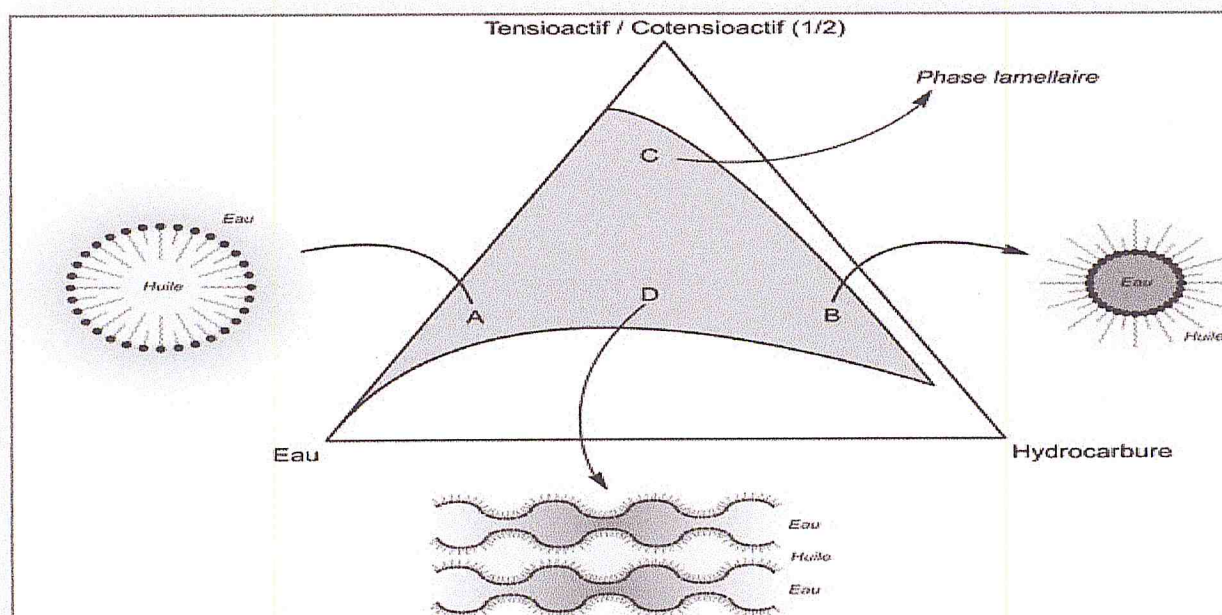


Figure 1: Diagramme de phases pseudo-ternaires d'une microémulsion et représentation schématique des phases constituantes.

Par ailleurs, ces systèmes ont trouvé une large gamme d'application dans les domaines du cosmétique, mais aussi dans le domaine pharmacologique [59]

VI- Cyclodextrines :

VI- 1- Définition :

Les cyclodextrines (CD) naturelles ou chimiquement modifiées font partie de la famille des molécules-cage. Elles sont connues pour leur aptitude à accroître la solubilité de nombreuses molécules organiques par formation de composés ou complexes d'inclusion. Cette propriété confère aux cyclodextrines un large champ d'application dans les domaines très variés allant de la pharmacie à l'agriculture en passant par l'industrie textile, la chimie des aromatiques, etc.

VI- 2- Structure des cyclodextrines :

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques non réducteurs constitués généralement de 5 à 12 unités glucosidiques de conformation $4C_1$ reliées entre elles par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$. Les trois cyclodextrines les plus rencontrées comportent 6, 7 et 8 unités glucosidiques, et sont nommées respectivement α -, β - et γ cyclodextrine. Nous avons représenté la structure de l' α -, la β - et la γ -cyclodextrine : dans la figure 2ci-dessous,

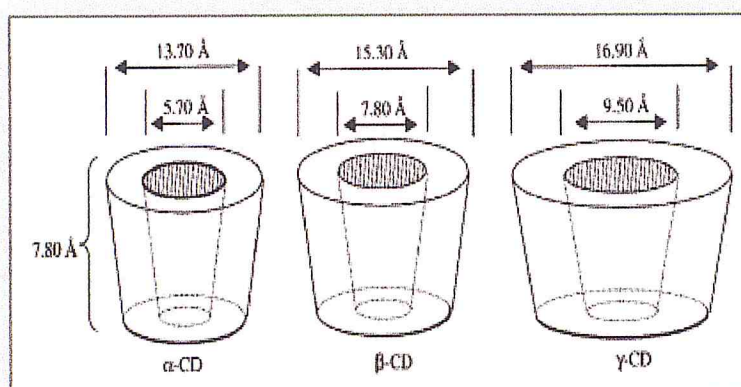


Figure 2 : Structure de la α -, β - et γ -cyclodextrine

VI- 3- Propriétés des cyclodextrines :

La surface hydrophile fournit relativement une bonne solubilité dans l'eau et la cavité hydrophobe produit un environnement favorable pour une molécule hydrophobe. Le tableau(3) ci-dessous montre quelques propriétés des cyclodextrines

Tableau-2: montre quelques Propriétés des cyclodextrins

Propriétés	α - cyclodextrine	β -cyclodextrine	γ -cyclodextrine
Nombre d'unités monomérique	6	7	8
Masse moléculaire (g/mol)	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau à 25°C	14.5	1.85	23.2
Diamètre externe (Å ⁰)	14.6	15.4	17.5
Diamètre de cavité interne (Å ⁰)	4.7 - 5.4	6 - 6.5	17.5 - 8.3
Hauteur de tore (Å ⁰)	7.9	7.9	7.9
Volume de cavité (Å ⁰)	174	262	427

Dès lors, la caractéristique la plus intéressante des cyclodextrines est certainement leur capacité à former des composés d'inclusion [60]. Les cyclodextrines sont en effet capables d'accueillir dans leur cavité une molécule, dite invité ou substrat. L'invité est maintenu à l'intérieur de la cavité par des forces non covalentes de type interactions hydrophobes, électrostatiques, de Van der Waals, liaisons hydrogènes. Nous avons représenté les caractères d'inclusion dans la figure ci-dessous (3) :

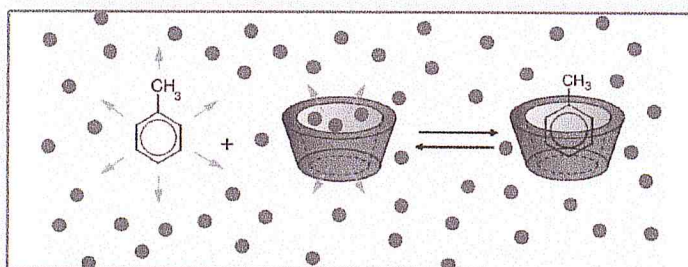


Figure-3 : les caractères d'inclusion

Il existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes d'inclusion avec divers arrangements structuraux tels que des stoechiométries « hôte invité » 1:1[61], 2:1[62]; 1:2[63] et 2:2[64] comme nous pouvons le voir sur la figure (4) ci-dessous :

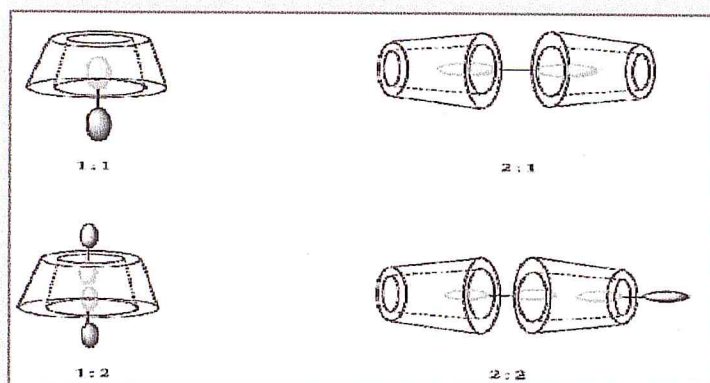


Figure -4 : divers arrangements structuraux de complexes d'inclusion

VI- 4- Toxicité des CDs :

Plusieurs études ont montré que les CD ne présentent aucun effet toxique ou inhibitif sur la population bactérienne du [65, 66], certaines CD sont utilisées dans des formulations médicamenteuses et sont ingérées par voie orale [67]. Nous pouvons alors les considérer comme des agents de formulation plutôt que comme des réactifs chimiques ordinaires (contrairement aux agents de complexation ou de solubilisation tels que les solvants organiques ou les détergents).

Conclusion

Cette recherche bibliographique, a permis de conclure que les *hydrocarbures aromatiques* sont des contaminants toxiques, persistants dans l'environnement, qui peuvent migrer par l'air, le sol et l'eau comme dans le cas des bourbiers à Hassi-Messaoud. Ils présentent des risques pour la santé des organismes vivants qui y sont exposés et peuvent se bioaccumuler à long terme dans la chaîne alimentaire.

Notre principal axe de recherche, s'attaque essentiellement à la source du problème, qui consiste à éliminer directement les entités polluantes des fractions pétrolières brut. Ceci, en se basant sur la probabilité de former, à l'aide d'électrolytes forts, des complexes avec les aromatiques, et par la suite les éliminer en utilisant des molécules cages qui forme des complexes d'insertion très solubles dans les phases aqueuses.

Partie-II

Partie Expérimentale

Chapitre-I

Méthodes et Analyses

I- Introduction

L'axe principal de notre recherche, vise à établir expérimentalement, un processus d'extraction sélective des BTX et HAPs, se trouvant dans les coupes pétrolières, sans dégradation ni changement structural de ces derniers, ceci en se basant sur le phénomène de complexation décomplexation de deux types de complexes : complexe accepteur – donneur d'électrons "transfert de charge entre la partie riche en électrons des aromatiques et la partie déficiente en électrons du sel utilisé" et les complexes d'inclusion non covalent "utilisation de molécules cages pour une éventuelle insertion sélective des molécules hydrophobes dans leurs cavités libres".

De nombreuses recherches ont mis en évidence la formation de complexes par transfert de charge, entre les halogènes I_2 , Cl_2 , Br_2 et les composés aromatiques tels que les BTX [69]. De plus, il a été prouvé d'une part, que les cations organiques sont des accepteurs d'électrons dans les complexes aromatiques, en vertu de leur centre d'atome de carbone déficient en électrons, tels que, le tropylium ($C_7H_7^+$) et le triphenylcarbenium (Ph_3C^+) [70], d'autre part, il a été montré que les molécules cages tels que les cyclodextrins et leurs dérivés donnent des complexes d'inclusion avec les BTX [61].

À cela, s'ajoute les recherches récentes, que ce soit du point de vue de la réactivité ou bien de la séparation sélective des composés formants des mélanges complexes sur l'utilisation croissante des systèmes ordonnés dans la chimie moderne. Et qui était à la base des travaux antérieures, réalisés par l'équipe de recherche avec laquelle nous travaillons. Cette dernière, stipule que l'action des solutions saumure sur des solutions complexes d'aromatiques induits à la formation d'une nouvelle entité caractérisée en spectrophotométrie UV-visible, par la diminution de l'absorbance de la bande d'absorption caractéristique de ces derniers. Néanmoins, ces travaux n'ont pas mis en évidence l'existence matérielle de cette entité, et n'ont pas tranché sur le passage ou non de cette dernière vers la phase aqueuse, lors de la formation des systèmes Winsor II et III, obtenus par cassage des microémulsions formulées à partir de mélanges organiques riches en aromatiques.

De ce fait, notre travail, est une contribution pour apporter plus d'éclaircissement et de réponses à ces lacunes. Pour cela, nous étudierons en premier des systèmes prototypes, contenant un nombre réduit d'aromatiques. Les conditions physicochimiques optimales, aboutissant aux meilleurs résultats, seront reprises dans l'étude des systèmes ordonnés "microémulsions", pour une éventuelle augmentation du taux d'extraction des polluants par

notre processus. Sans oublier, de donner un aperçu sur le domaine d'existence des microémulsions "diagrammes de phases pseudo-ternaires" des systèmes organisés étudiés.

D'après notre synthèse bibliographique, nous avons édifié une méthode, qui pourrait permettre aux complexes par transfert de charge de migrer, plus au moins sélectivement vers la phase aqueuse sous une forme plus soluble et donc plus hydrophile, nous avons utilisé à cet effet la β -cyclodextrin comme molécule cage, que ce soit dans les systèmes prototypes ou les systèmes ordonnés.

I-1 Élaboration des systèmes prototypes

Nous avons choisi, comme polluants, la série de composés aromatiques monocyclique suivante : le toluène, le m-Xylène, l'o-Xylène et le p-Xylène. Et comme composé aromatique polycyclique l'anthracène, selon la disponibilité de ces derniers au laboratoire.

Les systèmes désignés comme prototypes sont formulés en utilisant une phase organique représentant le polluant pur (dans le cas des liquides), ou un mélange cyclohexane/anthracène (pour la solubilisation de l'anthracène, état physique solide). La composition massique de ces phases est donnée dans le tableau N°3.

Tableau.3 : la quantité en poids des polluants rentrants dans la préparation des systèmes prototypes

polluant	quantité massique (g)
o-Xylène	2.64
P- Xylène	2.58
m- Xylène	2.59
Toluène	4.33
Anthracène	0.0075

Et d'une phase aqueuse représentant suivant l'électrolyte utilisé, une solution saumure à 5% en sel. La série d'électrolytes employées et comme suit : le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de potassium (KCl), le bromure de sodium (NaBr), le bromure de potassium (KBr) et l'iodure de potassium (KI). La composition massique de ces solutions saumures est donnée dans le tableau N°4, ainsi que l'utilisation de l'iode comme agent complexant, voir toujours le tableau N°4.

Tableau-4: représente les quantités massiques des sels et de l'iode utilisés

Pollutants	Agents complexant	quantité massique (g)
Toluène	KCl; KBr; KI; NaCl; I ₂	0.25
Anthracène	KCl; KBr; KI; NaCl; NaBr; I ₂	0.25
trois isomères du Xylène	KCl; KBr; KI; NaCl; NaBr; I ₂	0.15

Dans le cas de l'utilisation de l'iode à la place des électrolytes, ce dernier est ajouté directement à la phase organique. Il présente une plus grande solubilité dans le mélange aromatique que dans l'eau (insoluble).

Le mélange équivolumique 1:1 des deux phases sera soumis à une agitation pendant 20 min, grâce à une plaque d'agitation, dans le but d'augmenter la probabilité des chocs moléculaires, entre le polluant hydrophobe et les ions libres des électrolytes hydrophiles.

Après, décantation complète des deux phases, nous avons étudié la phase organique (supérieure) de chaque prototype, par spectrophotométrie UV-visible. La préparation des échantillons à analyser se fait comme suit : 1^{ère} dilution ; 25µl de la phase organique diluée dans 4 ml de cyclohexane. 2^{ème} dilution ; la même dilution pour 25µl de la solution obtenue par la première dilution.

Pour la phase inférieure aqueuse, dont on donnera les résultats obtenus que dans le cas de l'anthracène (répétabilité des résultats avec les autres polluants), les échantillons à analyser sont préparés à partir de 25µl de la phase aqueuse, dilués dans 5ml d'eau distillée.

Pour quantifier notre processus d'extraction, on a établi une courbe d'étalonnage pour chaque système, elle représente la variation de l'absorbance du mélange cyclohexane/polluant en fonction du pourcentage en polluant dans ce mélange. Ceci, en respectant la loi de Beer Lamber.

Pour passer des systèmes désordonnés aux systèmes ordonnés, les microémulsions dans notre cas, il a fallu d'abord délimiter la zone d'existence des microémulsions pour chaque système étudié.

I-1-1 Analyse des phases supérieures par UV-visible :

Le suivi de l'absorbance de la bande d'absorption caractéristique de chaque polluant par UV-visible, et cela, dans la phase supérieure organique, avant et après l'ajout des électrolytes ou de l'iode aux systèmes étudiés, nous a permis d'avoir les résultats donnés par les figures de N° 5 à 13.

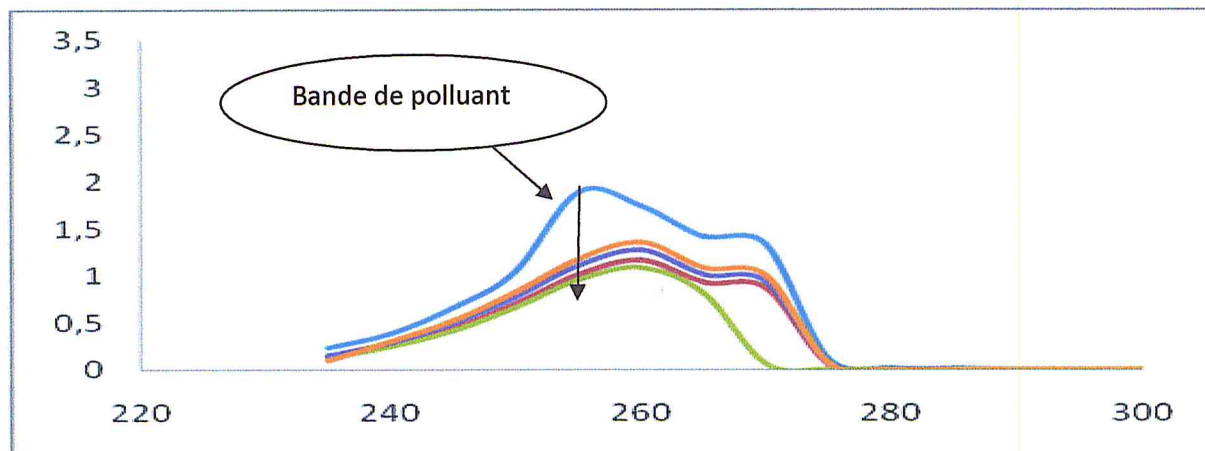


Figure 5 : Superposition des spectres UV-visible du système Toluène/eau avec respectivement les agents complexant : — KBr — NaCl — KI — KCl; et de la solution mère (Toluène) — SM

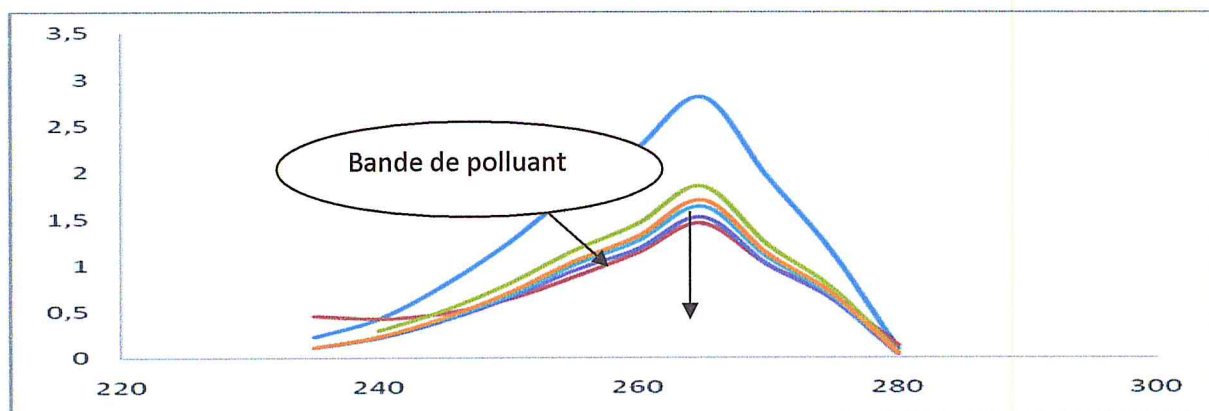


Figure 6 : Superposition des spectres UV-visible du système m-xylène /eau avec respectivement les agents complexant : — KBr — NaBr — KI — NaCl — KCl; et de la solution mère (m-xylène) — SM

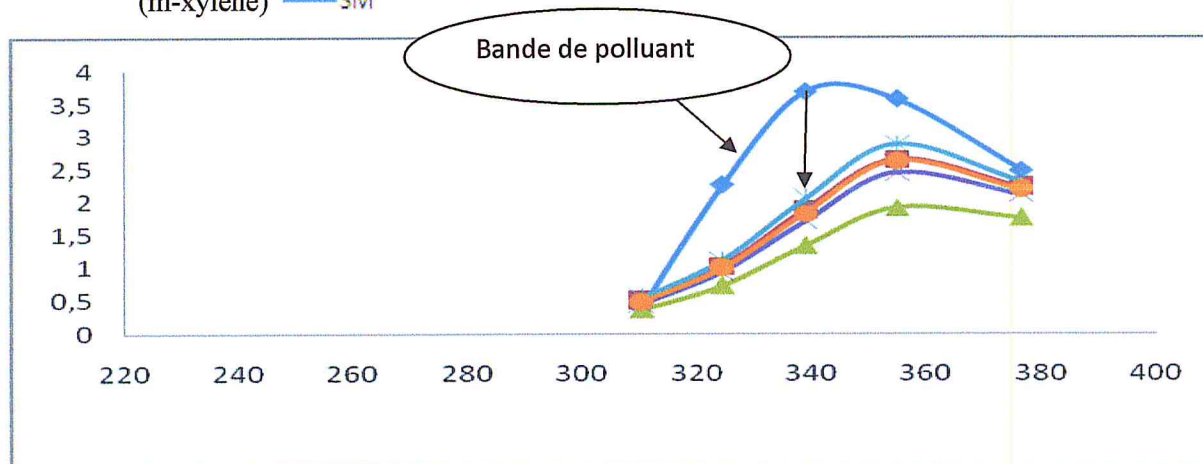


Figure 7 : Superposition des spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène /eau avec respectivement les agents complexant : — KBr — NaBr — KI — NaCl — KCl; et de la solution mère (cyclohexane /anthracène) — SM

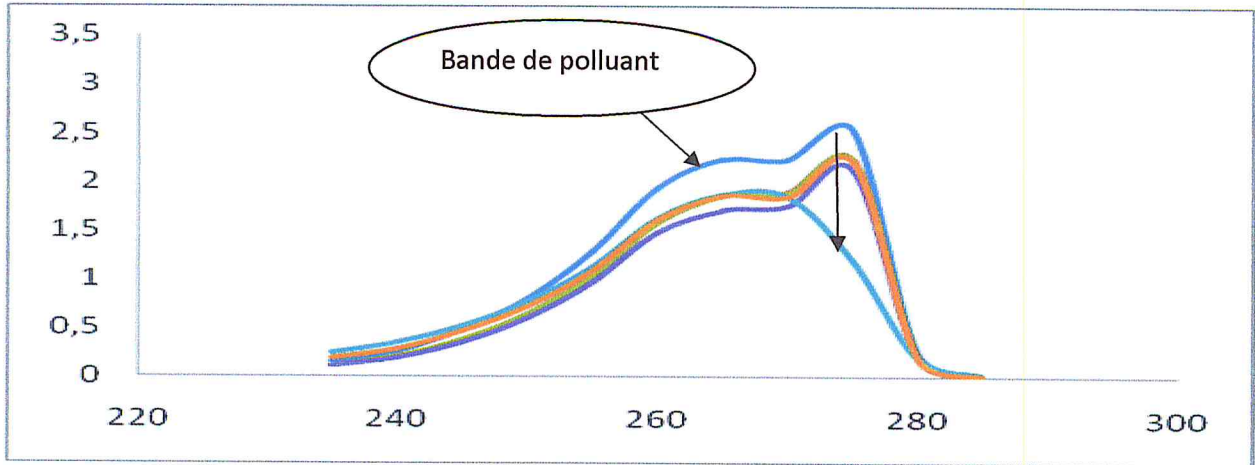


Figure 8 : Superposition des spectres UV-visible du système p-xylène /eau avec respectivement les agents complexant : — KBr — NaBr — KI — NaCl — KCl ; et de la solution mère (p-xylène) — SM

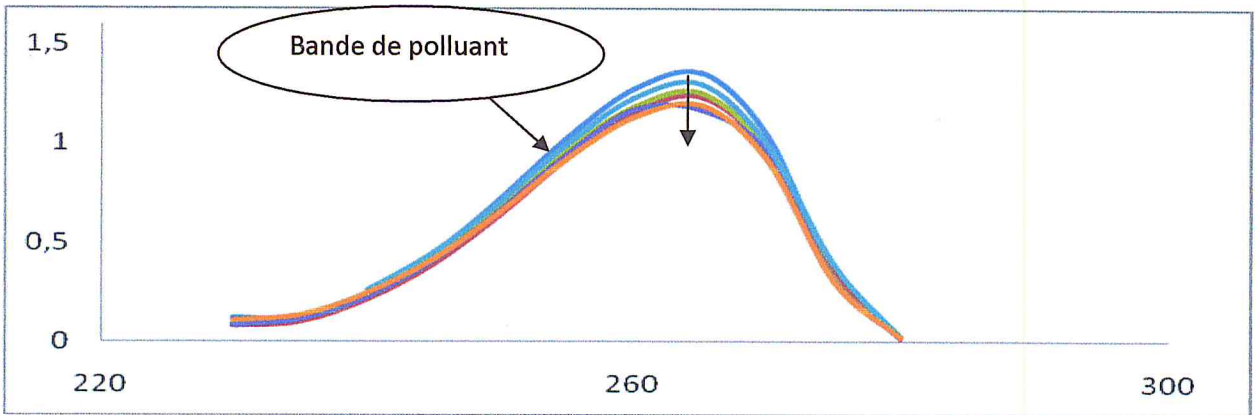


Figure 9 : Superposition des spectres UV-visible du système o-xylène /eau avec respectivement les agents complexant : — KBr — NaBr — KI — NaCl — KCl ; et de la solution mère (o-xylène) — SM

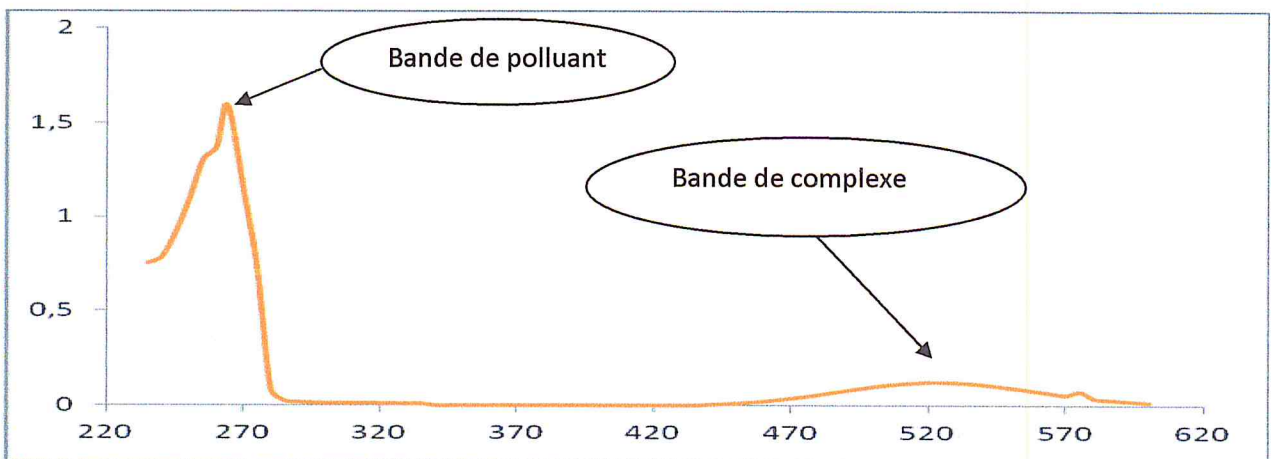


Figure 10 : spectre UV-visible du système contenant que le m-xylène avec l'agent complexant — 12

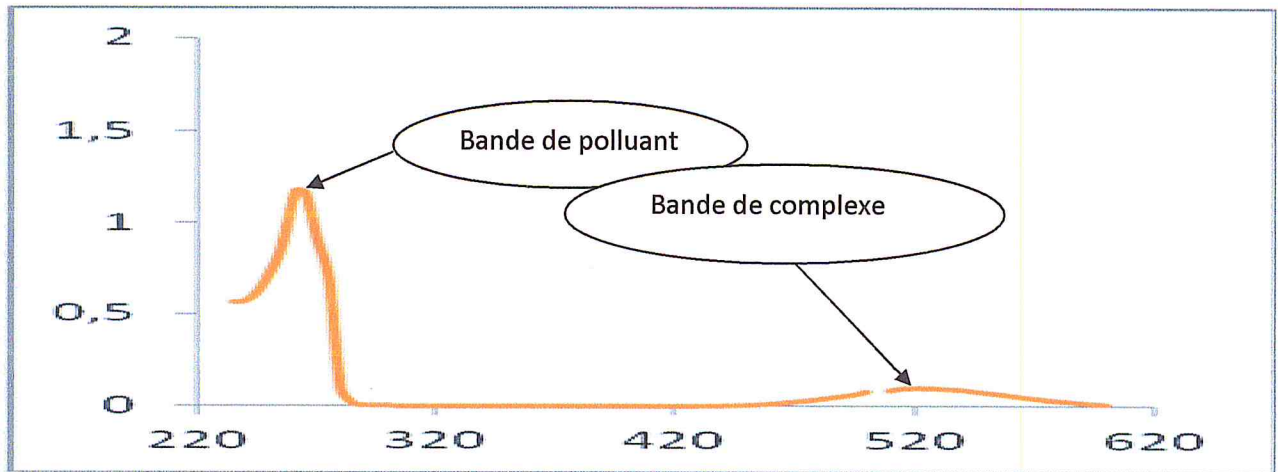


Figure 11 : spectre UV-visible du système contenant que le Toluène avec l'agent complexant — 12

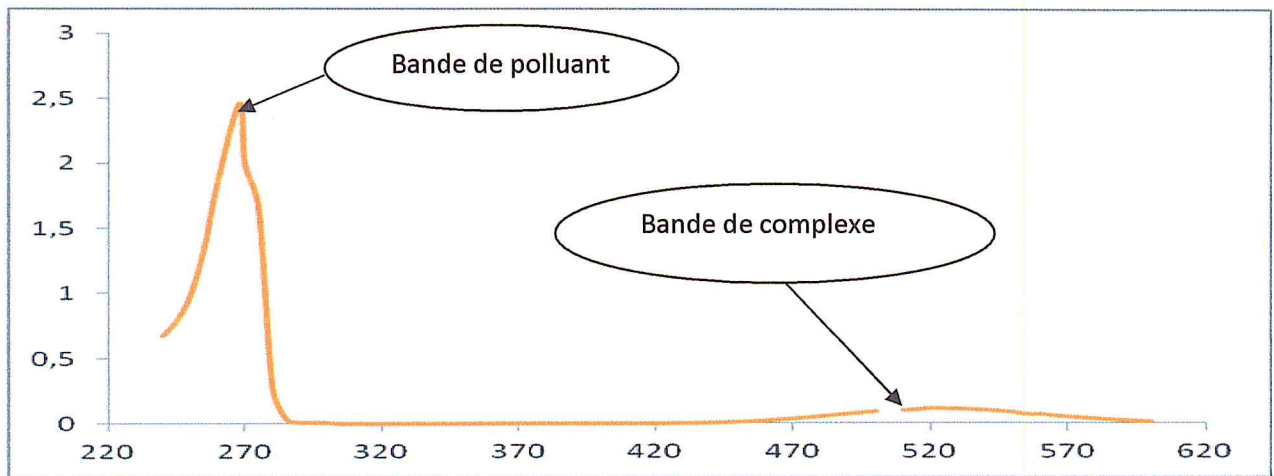


Figure 12 : spectre UV-visible du système contenant que le p-xylène avec l'agent complexant — 12

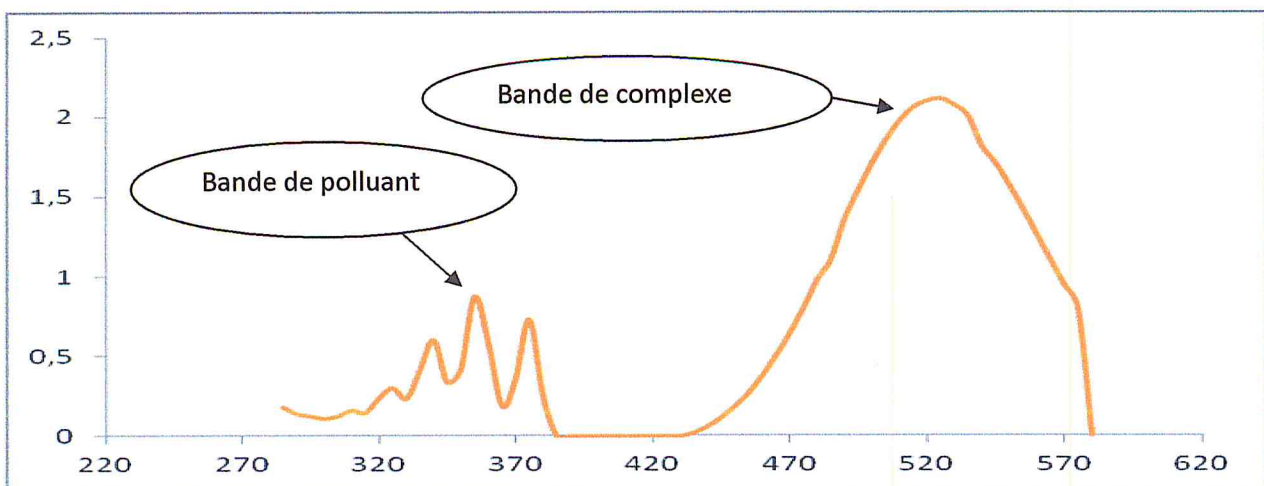


Figure 13 : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène avec l'agent complexant — 12

Pour exploiter ce suivi et quantifier notre procédé, nous avons établi la courbe d'étalonnage de chaque système, comme la montre les figures de N°14 à 18.

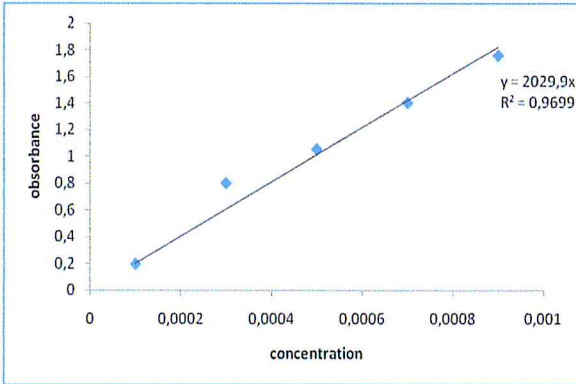


Figure 14 : la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/anthracène à différents pourcentage massique en anthracène

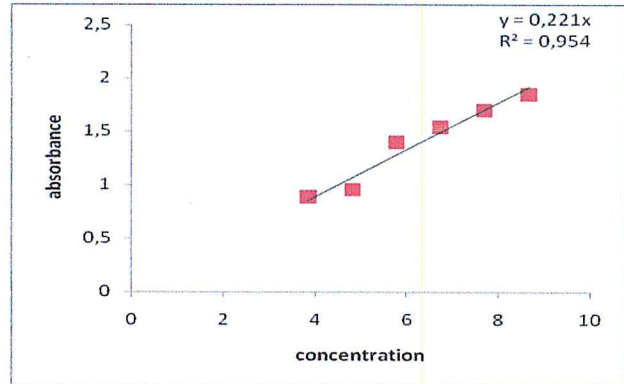


Figure 15 : la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/Toluène à différents pourcentage massique en Toluène

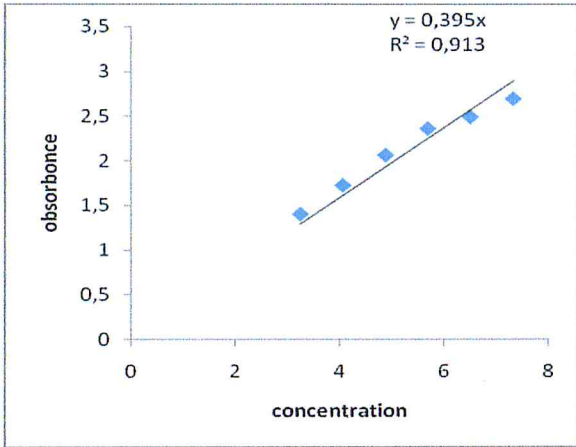


Figure 16 : la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/m-Xylène à différents pourcentage massique en m-Xylène

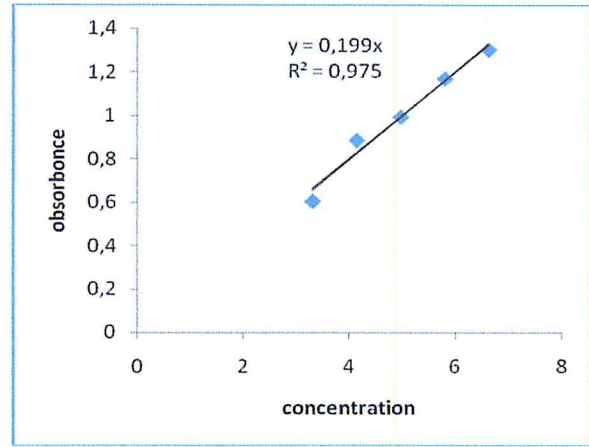


Figure 17 : la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/o-Xylène à différents pourcentage massique en o-Xylène

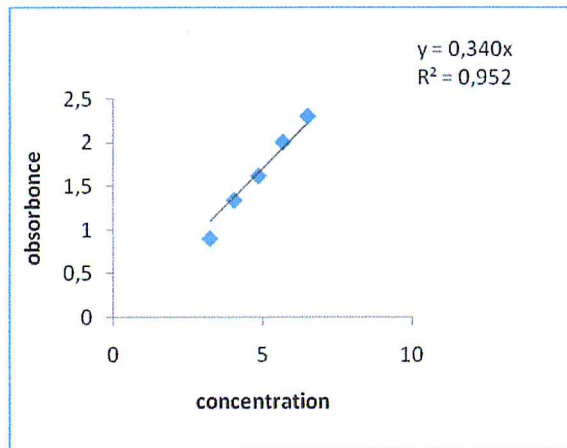


Figure 18 : la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/p-Xylène à différents pourcentage massique en p-Xylène

Les tableaux de N° 5 à 9 regroupent les valeurs des différentes concentrations du polluant étudié dans la phase organique sous la forme libre avant et après complexation, ainsi que, le rendement du phénomène de complexation.

Tableau-5 : représente à la fois ; le taux d'extraction du m-Xylène (T%) ; les concentrations en m-xylène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé

m-Xylène	SM(m-Xylène)	NaCl	KCl	NaBr	KBr	KI	I ₂
Abs	2.825	1.633	1.69	1.849	1.452	1.515	1.592
$C/39 \times 10^{-7} = \text{Abs}/0.395$	7.15	4.13	4.29	4.68	3.67	3.83	4.03
$T\% = [(C_i - C_f/C_i) * 100]$	0%	42.23%	40%	34.54%	48.67%	46.43%	43.63%

Tableau-6 : représente à la fois ; le taux d'extraction du Toluène (T%) ; les concentrations en Toluène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé

Toluène	SM (Toluène)	NaCl	KCl	KBr	KI	I ₂
Abs	1.916	1.233	1.515	1.309	1.427	1.178
$C/39 \times 10^{-7} = \text{ABS}/0.221$	8.66	5.57	6.85	5.92	6.45	5.33
$T\% = [(C_i - C_f/C_i) * 100]$	0%	35.68%	20.9%	31.63%	25.51%	38.44%

Tableau-7 : représente à la fois ; le taux d'extraction d'o-Xylène (T%) ; les concentrations en d'o-Xylène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé

o-Xylène	SM (o-Xylène)	NaCl	KCl	NaBr	KBr	KI
Abs	1.474	1.368	1.299	1.414	1.33	1.353
$C/39 \times 10^{-7} = \text{ABS}/0.199$	7.4	6.87	6.52	7.1	6.68	6.79
$T\% = [(C_i - C_f/C_i) * 100]$	0%	7.16%	11.89%	4.05%	7.29%	8.24%

Tableau-8 : représente à la fois ; le taux d'extraction de p-Xylène (T%) ; les concentrations en de p-Xylène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé

p-Xylène	SM (p-Xylène)	NaCl	KCl	NaBr	KBr	I ₂	KI
Abs	2.731	2.321	2.335	2.343	2.343	2.462	2.213
$C/39 \times 10^{-7} = \text{ABS}/0.34$	8.03	6.82	6.86	6.89	6.89	7.24	6.5
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	15.06%	14.57%	14.19%	14.19%	9.82%	19.05%

Tableau-9 : représente à la fois ; le taux d'extraction du système cyclohexane /anthracène(T%) ; Les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé.

anthracène + cyclohexane	SM (anthracène +cyclohexane)	NaCl	I ₂	KCl	NaBr	KBr	KI
Abs	3.564	1.911	0.877	2.624	2.879	2.647	2.445
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00175	0.00094	0.00043	0.00129	0.00141	0.0013	0.0012
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	46.28%	75.3%	26.28%	19.42%	25.71%	31.14%

I-1-2 Analyse de la phase inférieure du système : cyclohexane/anthracène/eau saumure par UV-visible

L'analyse de phases aqueuses correspondantes aux systèmes classiques formulés par l'anthracène avec les différents sels est représentée respectivement par les figures de N°19 à

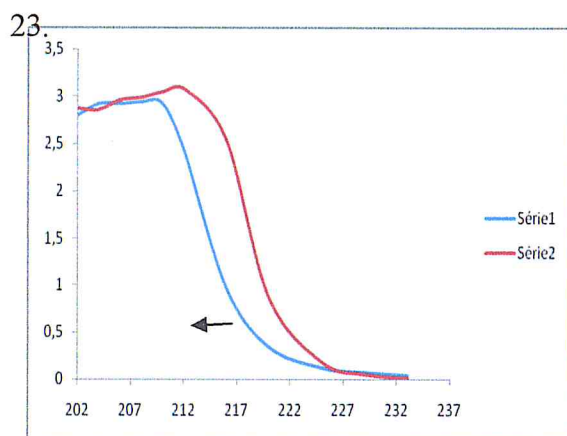


Figure 19 : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série2) et après extraction (— Série1) par le KBr

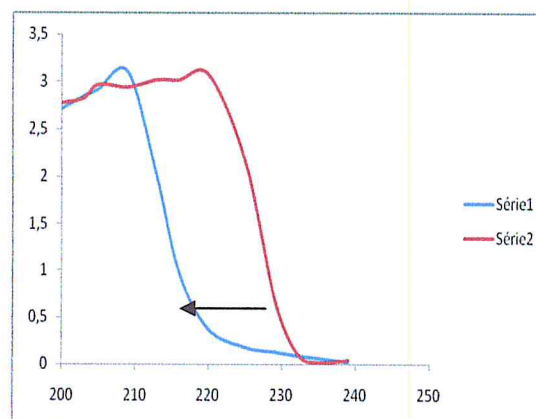


Figure 20 : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série2) et après extraction (— Série1) par le NaBr

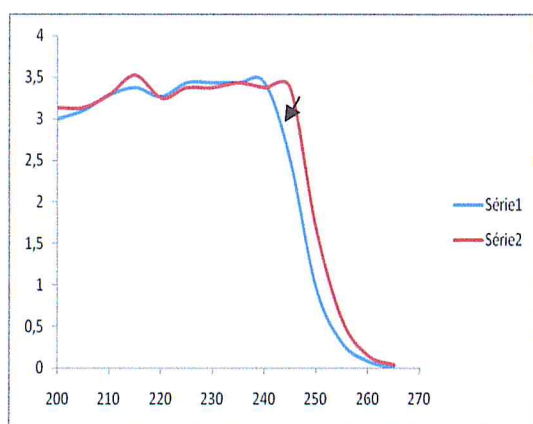


Figure 21 : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série2) et après extraction (— Série1) par le KI

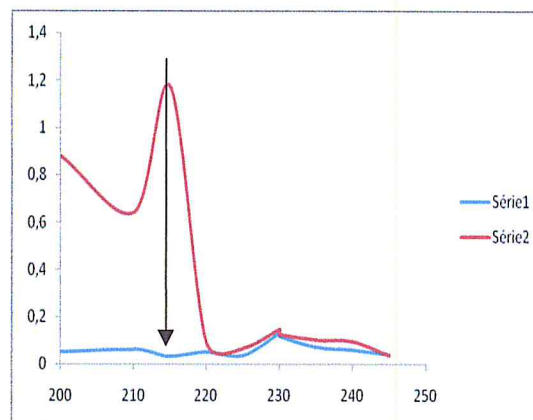


Figure 22 : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série2) et après extraction (— Série1) par le KCl

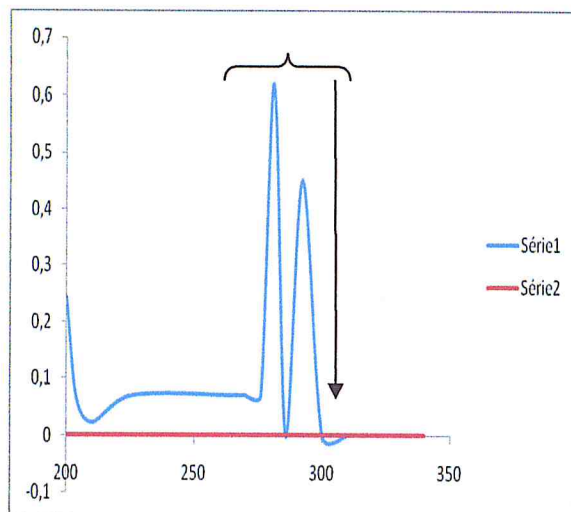


Figure 23 : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série1) et après extraction (— Série2) par le NaCl

II- Réalisation des diagrammes de phase pseudoternaire : eau/mélange d'huiles/tensioactif/cotensioactif

Dans le but d'extraire les composés aromatiques contenus dans les mélanges préparés à cet effet par adjonction de différents sels ou de l'iode à des systèmes de microémulsions à base de ces mélanges comme huiles, il était nécessaire dans un premier temps d'élaborer les différents diagrammes de phases afin de déterminer le domaine d'existence des microémulsions correspondant à chaque système. 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 d'agents complexants et qui pourrait potentiellement conduire à de meilleurs résultats. Pour cela, nous avons associé à l'eau le dodécylsulfate 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.

De plus, du moment que dans notre équipe de travail, nous avons préparé au préalable le diagramme de phases pseudo-ternaires : *Eau/(Hexane/anthracène)/SDS/1-butanol*, comme le montre le paragraphe ci-dessous, nous avons dans un premier temps formulé la microémulsion de composition massique adéquate à notre étude, voir le tableau N°10, sur la base de ce diagramme de phase en remplaçant seulement, pour ce point, l'hexane par le cyclohexane. Nous avons pu ainsi, vérifier la formation et la stabilité de la microémulsion

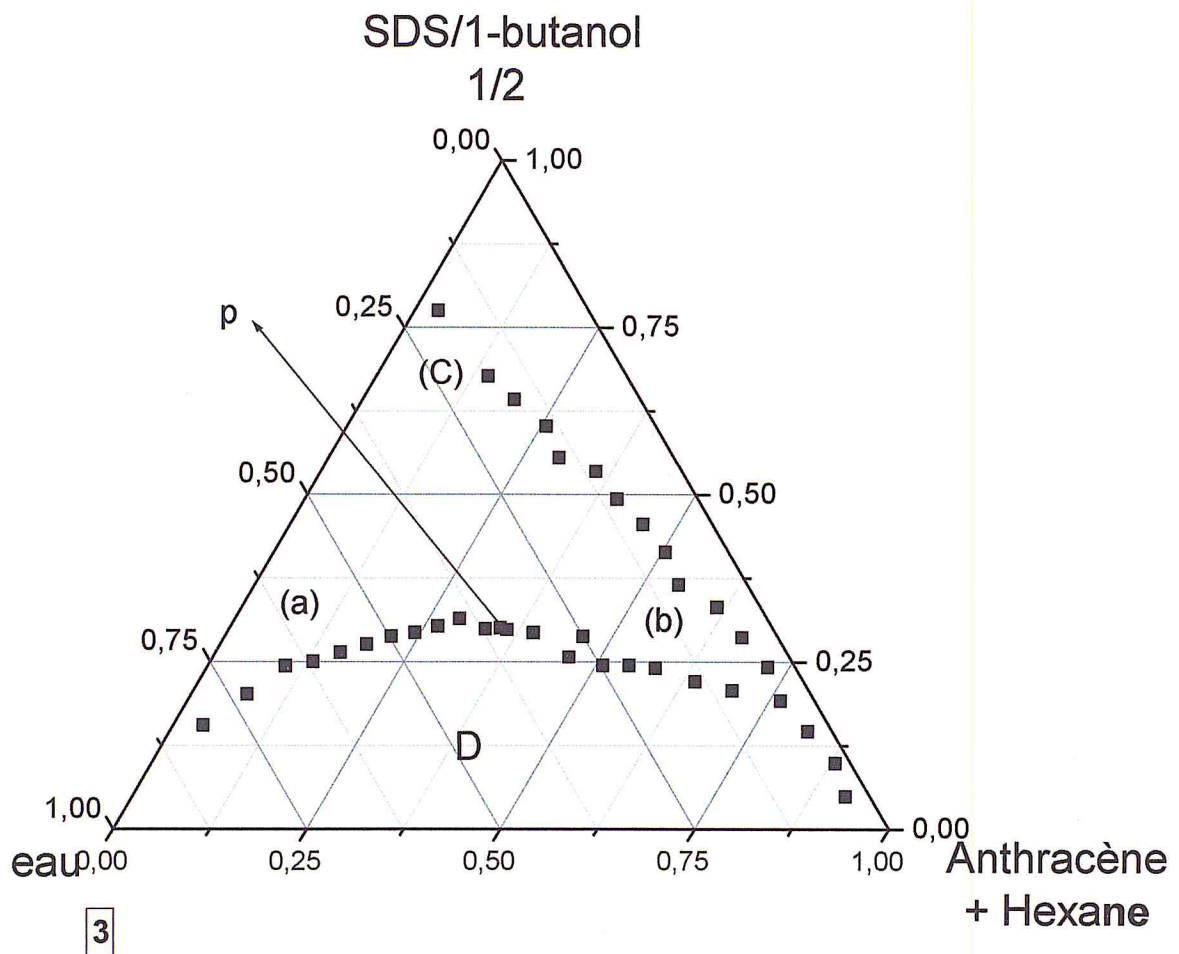
eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol, avec laquelle nous allons travailler par la suite. Toutefois, il faut savoir que nous sommes entrainés d'élaborer le diagramme de phase pseudoternaire *Eau/(cyclohexane/anthracène)/SDS/1-butanol* pour délimiter toute la zone d'existence des microémulsions pour ce système.

Tableau-10 : composition massique de la microémulsion bicontinue choisie sur le diagramme de phase du système : *Eau/(Hexane/anthracène)/SDS/1-butanol*

Constituants de la microémulsion	composition massique(g)
eau	01.614
huile	01.100
tensioactif	00.400
cotensioactif	00.800

II-1- Diagramme de phase pseudoternaire correspondant au système *Eau/(Hexane/anthracène)/SDS/1-butanol*

Voir l'annexe pour plus de détails (c'est le point p qui a été choisi pour l'application de notre processus d'extraction dans le domaine des microémulsions).



III- Elaboration des systèmes organisés

Pour réaliser notre étude dans les systèmes organisés, nous avons choisi le domaine bicontinu proche de la courbe de démixtion inférieure, c'est un domaine riche en eau et en huile à la fois. La composition massique du point étudié a été donnée par le tableau N°10.

Dans le cas des électrolytes forts, le cassage des microémulsions s'est fait avec 5 ml d'eau salée à 5%. Nous avons obtenu un système Winsor-II; une phase supérieure représentée par une microémulsion riche en eau, et une phase inférieure aqueuse. Du moment qu'il est plus avantageux d'obtenir l'huile pure, nous avons dosé le système Winsor-II avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un système Winsor-I ; une phase supérieure représentée par le mélange d'huile et une phase inférieure correspondant à une microémulsion riche en eau. Alors que, la quantité d'iode utilisée est directement ajoutée à la microémulsion, qui reste

stable malgré l'agitation. Son cassage c'est fait directement avec l'eau distillée, pour obtenir un système Winsor-I.

Nous avons étudié la phase organique (supérieure) de chaque système Winsor-I par spectrophotométrie UV-visible. La préparation des échantillons à analyser se fait comme suit : dans le cas des BTX, on a prélevé 5 µl de la phase organique qui sera diluée dans 4 ml de cyclohexane. Pour l'anthracène, on prélève 25 µl de la phase supérieure.

Les différentes concentrations du polluant étudié dans la phase organique sous la forme libre ou complexée, ainsi que le rendement du phénomène de complexation sont donnés, respectivement, par les équations N°1 et 2.

$$T\% = [(C_i - C_f) / C_i] * 100 \dots \dots \dots \text{Equ-1}$$

$$C = \text{Abs} / \text{tangente de l'équation de la courbe d'étalonnage} \dots \dots \dots \text{Equ-2}$$

III-1 Analyse des phases supérieures par UV-visible :

Dans ce cas, le suivi de l'absorbance de la bande d'absorption caractéristique de chaque polluant par UV-visible, et cela, dans la phase supérieure organique avant et après l'ajout des électrolytes ou de l'iode aux systèmes étudiés, nous a permis d'avoir les résultats donnés par les figures N° 24 à 27.

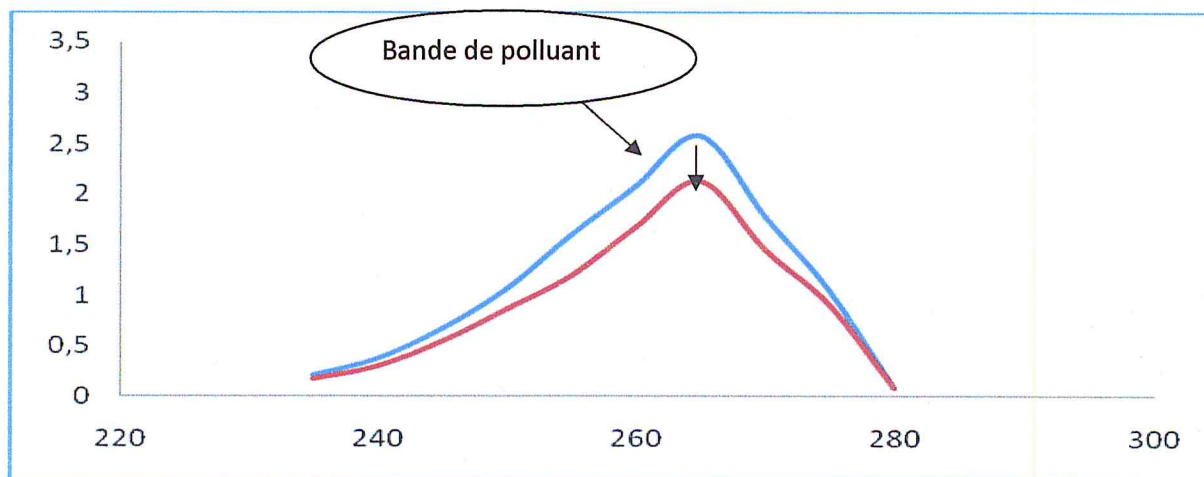


Figure 24 : Superposition des spectres UV-visible du système m-xylène /eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant : —^{KBr}; et de la solution mère (m-xylène) —SM

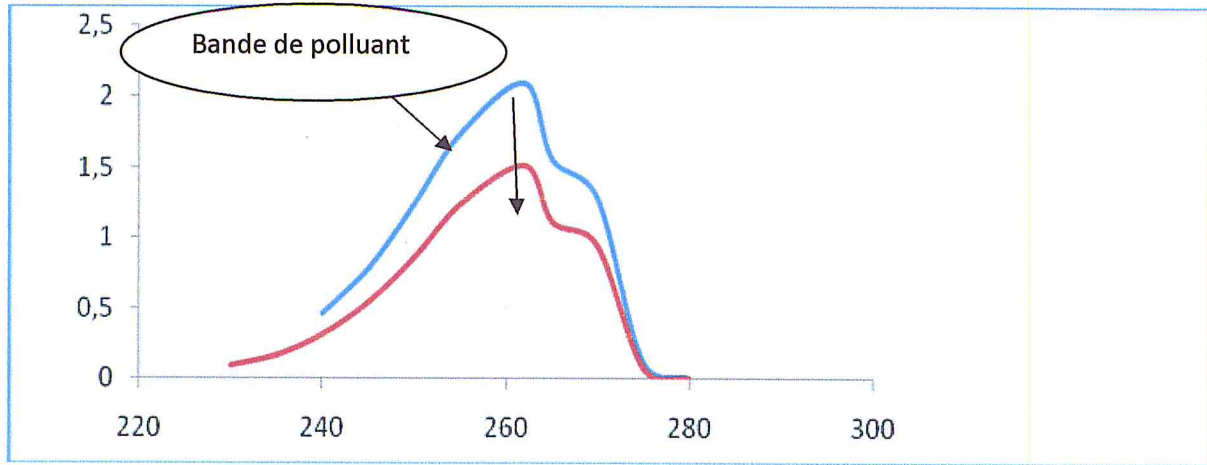


Figure 25 : Superposition des spectres UV-visible du système Toluène /eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant : — NaCl ; et de la solution mère (Toluène) — SM

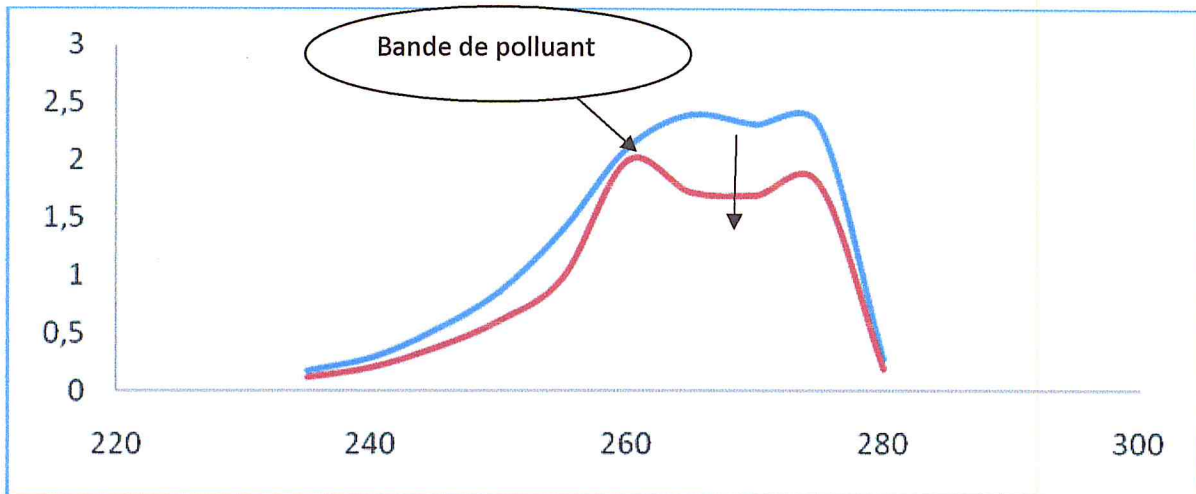


Figure 26 : Superposition des spectres UV-visible du système p-xylène /eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant (p-xylène) — SM

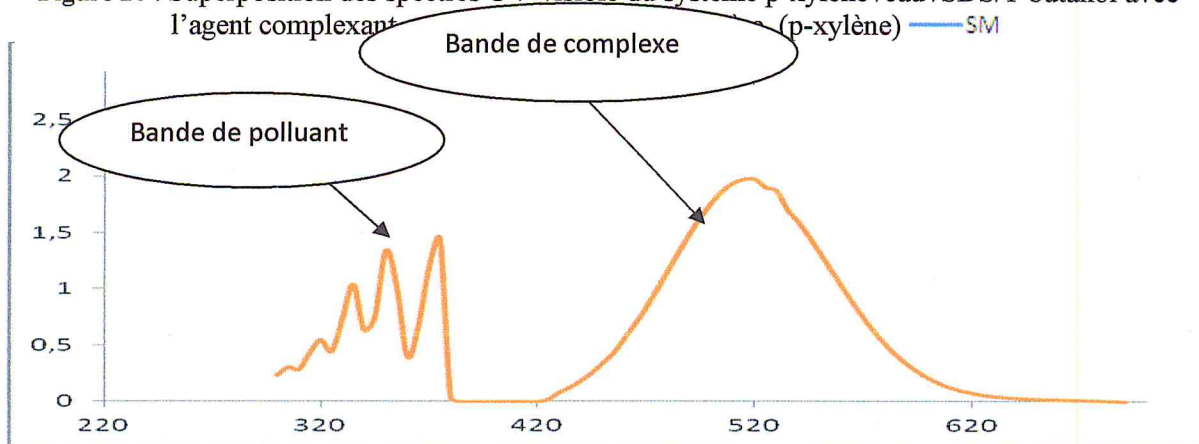


Figure 27 : spectre UV-visible du système cyclohexane /anthracène/ I_2 /eau /SDS/1-butanol l'agent complexant — I_2

Les tableaux de N° 11 à 14 regroupent les différentes concentrations du polluant étudié, dans la phase organique, sous la forme libre ou complexée, ainsi que, le rendement du phénomène de complexation.

Tableau-11 : représente à la fois ; le taux d'extraction de Toluène obtenue pour le système : Toluène/eau /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en Toluène initial et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par le NaCl

toluène	SM (toluène)	NaCl
Abs	2.108	1.526
$C/39 \times 10^{-7} = \text{ABS}/0.221$	9.53	6.9
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	27.66%

Tableau-12 : représente à la fois ; le taux d'extraction de m-xylène obtenue pour le système : m-xylène/eau /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en m-xylène initial et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par le KBr

m-xylène	SM (m-xylène)	KBr
Abs	2.581	2.132
$C/39 \times 10^{-7} = \text{ABS}/0.395$	6.53	5.39
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	17.39%

Tableau-13 : représente à la fois ; le taux d'extraction de p-xylène obtenue pour le système : p-xylène / eau /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en p-xylène initial et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par le KI

p-xylène	SM (p-xylène)	KI
Abs	2.436	2.073
$C/39 \times 10^{-7} = \text{ABS}/0.34$	7.16	6.097
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	14.9%

Tableau-14 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système : anthracène/cyclohexane / eau /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en anthracène initial et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par, respectivement, le NaCl et le I₂.

IV- Utilisation de la β -cyclodextrin dans le système : eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol

Du moment que, le complexe par transfert de charge, formé au cours de notre procédé d'extraction des BTX et des HAPs, est soluble dans la phase organique et non dans la phase aqueuse. Il était intéressant de trouver un moyen chimique pour le faire soit, précipité dans la phase organique, soit migrer vers la phase aqueuse.

L'utilisation des molécules cages, qui pouvaient former des complexes d'inclusion, avec les composés organiques, en donnant une nouvelle entité soluble dans l'eau, paraissait très intéressante.

anthracène +cyclohexane	SM (anthracène +cyclohexane)	NaCl	I ₂
Abs	3.415	2.90	1.47
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00168	0.00142	0.00072
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	15.47%	58.6%

Et puisque, l'application du procédé d'extraction sur l'anthracène, en employant l'iode comme accepteur d'électron, a donné le meilleur rendement, nous avons étudié les systèmes suivants :

IV-1- Systèmes: eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol/ β -cyclodextrin

Nous avons remarqué que, la quantité de β -cyclodextrin utilisée, est soluble dans la microémulsion. Ceci, ne peut que favoriser l'augmentation de la surface de contact, entre le polluant et les molécules de β -cyclodextrin. La composition du mélange organisé est donnée par le tableau N°15

Tableau -15 : représente La composition massique du système :
eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol

constituants	quantité massique(g)
eau	1.614
huile	1.100
tensioactif	0.400
cotensioactif	0.800

Le passage du système Winsor-IV (microémulsion) au système Winsor-I s'est produit par l'ajout de l'eau distillée.

Le suivi de l'absorbance, de la bande d'absorption caractéristique de l'anthracène, par UV-visible, en utilisant comme ligne de base le mélange cyclohexane /anthracène et cela, dans la phase supérieure organique, avant et après l'ajout de la β -cyclodextrin au système étudié, nous a permis d'avoir les résultats donnés par la figure N° 28.

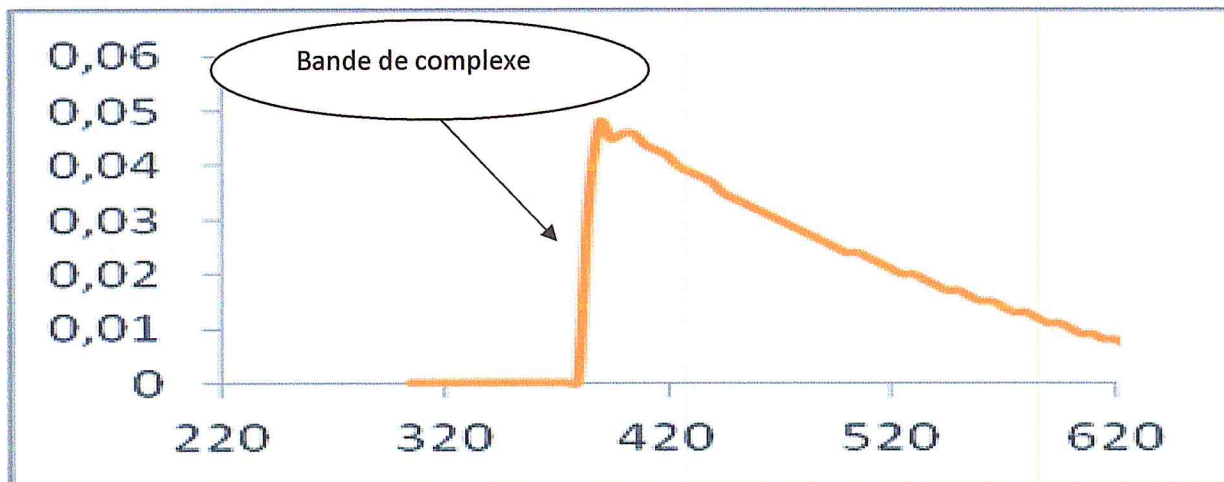


Figure 28 : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/eau /SDS/1-butanol/CD avec l'agent complexant I_2 par rapport à la ligne de base (cyclohexane /anthracène)

En utilisant, comme ligne de base, seulement le cyclohexane les résultats sont donnés par la figure N°29.

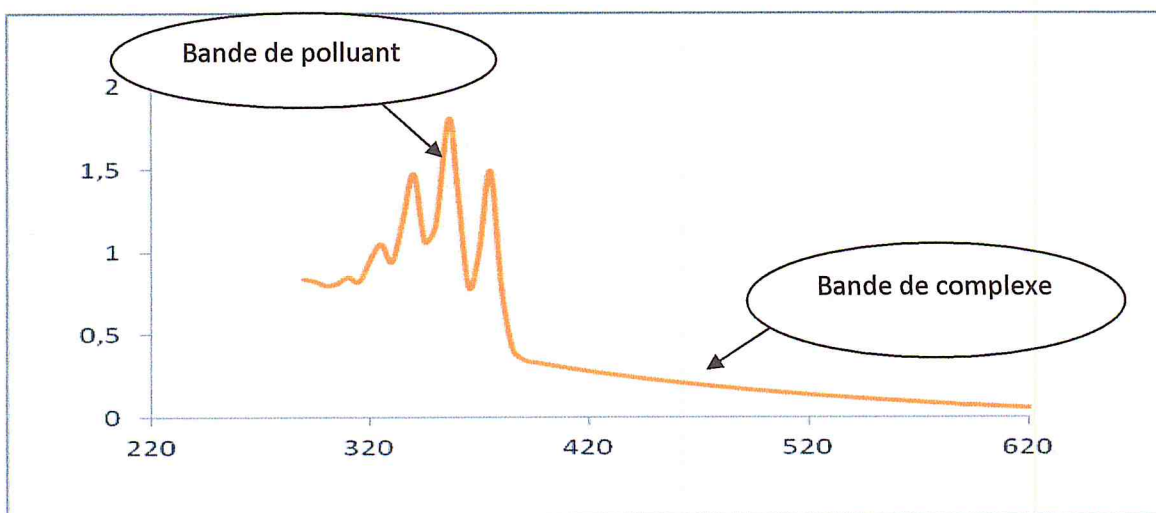


Figure 29 : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/eau /SDS/1-butanol/CD avec l'agent complexant I_2 par rapport à la ligne de base (cyclohexane)

Le tableau N°16 regroupe les différentes concentrations de l'anthracène, dans la phase organique, sous la forme libre, avant et après complexation, ainsi que, le rendement du phénomène de complexation.

Tableau-16 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système : anthracène/cyclohexane / eau/CD /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par la β -cyclodextrin (CD)

anthracène +cyclohexane	SM(anthracène +cyclohexane)	CD
Abs	3.564	1.801
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00175	0.00088
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100$	0%	49.27%

IV-2- Systèmes: eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol /iode

Cette étude est semblable à celle réalisée avec l'iode, dans le cas des systèmes organisés, mais cette fois-ci, le nombre de moles d'iode utilisé est semblable à celui de la β -cyclodextrin (mélange équimolaire entre la β -cyclodextrin et l'iode).

Le suivi de l'absorbance, de la bande d'absorption caractéristique de l'anthracène, par UV-visible, en utilisant comme ligne de base le mélange cyclohexane /anthracène et cela, dans la phase supérieure organique, avant et après l'ajout de l'iode au système étudié, nous a permis d'avoir les résultats donnés par la figure N°30

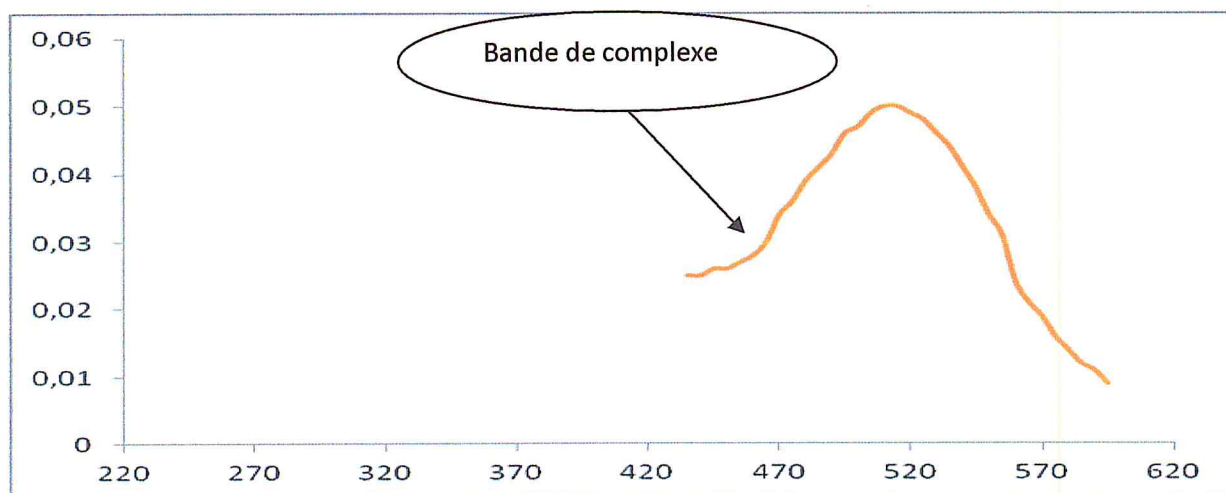


Figure 30 : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/ I_2 /eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant I_2 par rapport à la ligne de base : cyclohexane /anthracène

En utilisant, comme ligne de base, seulement le cyclohexane, les résultats sont donnés par la figure N°31.

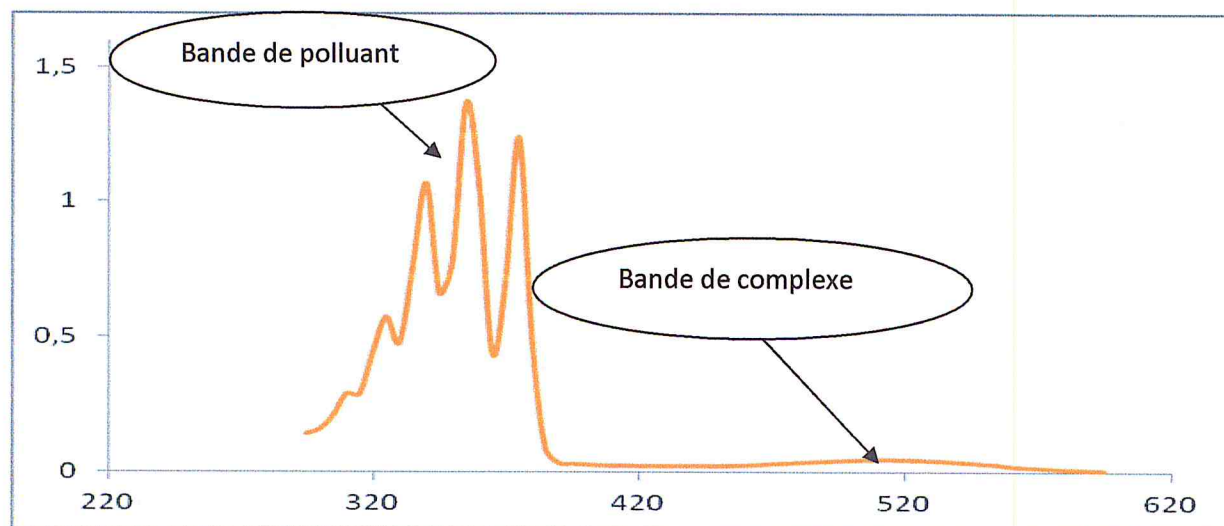


Figure 31 : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/I₂/eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant I₂ par rapport à la ligne de base (cyclohexane)

Le tableau N°17 regroupe les différentes concentrations de l'anthracène, dans la phase organique, sous la forme libre ou complexée, ainsi que, le rendement du phénomène de complexation et la constante d'équilibre de ce dernier.

Tableau-17 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système : anthracène/cyclohexane/I₂/eau/SDS/1-butanol (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par la I₂

anthracène +cyclohexane	SM(anthracène +cyclohexane)	I ₂
Abs	3.564	1.4
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00175	0.00068
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100$	0%	60.57%

IV-2- Systèmes: eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol/iode/ β -cyclodextrin

Le procédé d'extraction, dans le cas de ce système, passe par deux étapes importantes.

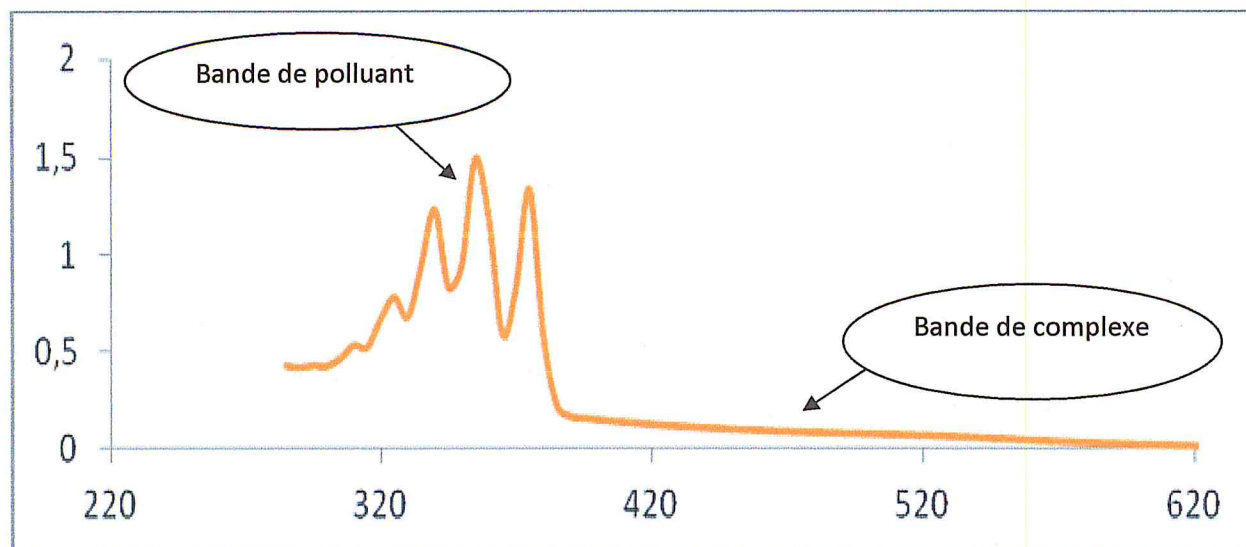


Figure 33: spectres UV-visible du système cyclohexane/anthracène/I₂/eau/SDS/1-butanol/CD avec l'agent complexant I₂ par rapport à la ligne de base (cyclohexane)

Le tableau N°18 regroupe les différentes concentrations de l'anthracène, dans la phase organique, sous la forme libre, avant et après complexation, ainsi que, le rendement du phénomène de complexation.

Tableau-18 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système : anthracène/CD/cyclohexane/I₂/eau/SDS/1-butanol (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par l'iode et la β-cyclodextrin (CD) au même temps.

anthracène +cyclohexane	SM(anthracène +cyclohexane)	CD +I ₂
Abs	3.564	1.612
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00175	0.00078
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100$	0%	55.42%

V- Utilisation de la β-cyclodextrin, dans le système prototype à base d'anthracène :

Pour une éventuelle comparaison, entre les systèmes prototypes et les systèmes organisés, à ce stade de notre étude, nous avons reformulé le système prototype avec l'anthracène, en utilisant une quantité d'iode équimolaire à celle de la β-cyclodextrin. Se travail ce présente comme suit :

V-1- Système : cyclohexane/anthracène/iode

L'étude de ce système, suivant les quantités données par le tableau N°19, nous permet de suivre d'une part, l'évolution de la bande d'absorption caractéristique de l'anthracène, avant et après complexation avec l'iode (voir la figure N°34), et d'autre part, de déterminer les différentes concentrations de l'anthracène, dans la phase organique, sous la forme libre avant et après complexation, ainsi que, le rendement du phénomène de complexation (voir le tableau N°20).

Tableau N°19 : représente La composition massique du mélange cyclohexane/anthracène/iode

constituants	quantité massique (mg)
anthracène	7.5
iode	9.49
β -cyclodextrin	42.55

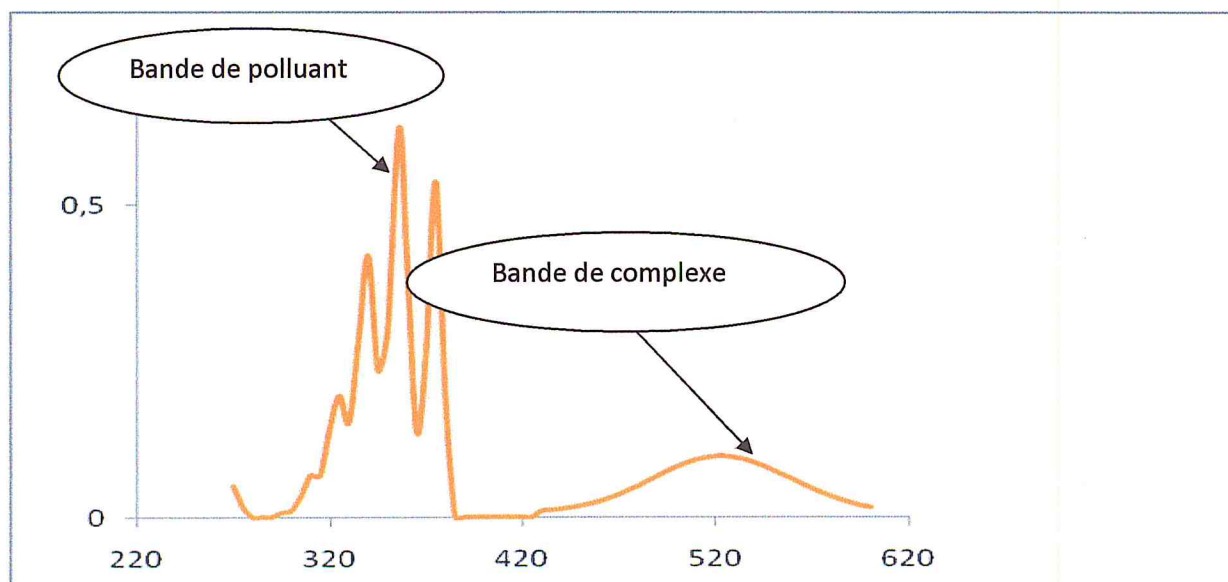


Figure 34 : spectre UV-visible du système cyclohexane/anthracène avec l'agent complexant — 12

Tableau-20 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue par le système : anthracène/cyclohexane/ I_2 (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par le I_2 .

anthracène +cyclohexane	SM(anthracène +cyclohexane)	I_2
Abs	3.564	0.622
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00175	0.0003
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	82.24%

V-2- Système : cyclohexane/anthracène/eau/ β -cyclodextrin

Dans cette étape, de notre travail, nous avons remplacé l'iode par la quantité équimolaire de β -cyclodextrin, cette dernière a été rajouter au mélange, après avoir été dissoute dans la quantité d'eau distillée utilisé (5 ml). La figure N°35 représente les spectres UV de la bande d'absorption caractéristique de l'anthracène, avant et après complexation avec la β -cyclodextrin. Le tableau N°21 nous permet de lire les différentes concentrations de l'anthracène, dans la phase organique, sous la forme libre ou complexée, ainsi que, le rendement du phénomène de complexation.

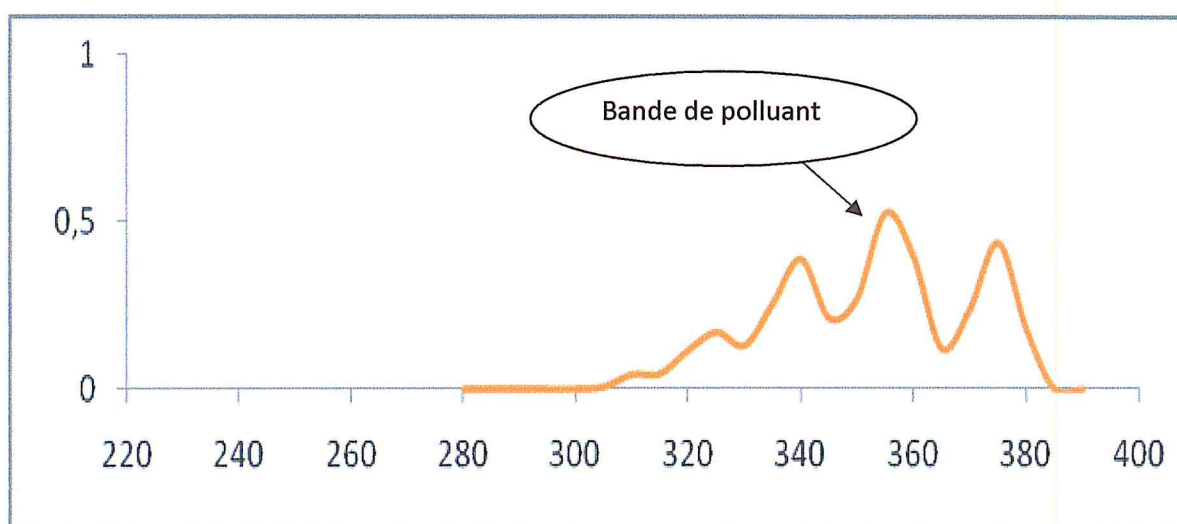


Figure 35 : spectre UV-visible du système cyclohexane/anthracène/ β -cyclodextrin

Tableau-21 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système : anthracène/cyclohexane/CD/(T%); les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par la β -cyclodextrin (CD)

anthracène +cyclohexane	SM(anthracène +cyclohexane)	CD
Abs	3.564	0.585
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00175	0.00028
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	83.52%

V-3- Système : cyclohexane/anthracène//iode/eau/ β -cyclodextrin

Nous avons, pour ce système, préparé tout d'abord le mélange cyclohexane/anthracène//iode comme il a été indiqué plus haut, par la suite, le mélange eau/ β -cyclodextrin lui a été rajouté sous agitation. La décantation complète, des deux phases à

nouveau, nous a permis de réaliser l'analyse spectrophotométrique de la phase supérieure (organique) et la phase inférieure (aqueuse).

La figure N°36 représente les spectres UV, de la bande d'absorption caractéristique de l'anthracène, avant et après complexation avec la β -cyclodextrin et l'iode en plus de la bande d'absorption caractéristique du nouveau complexe d'inclusion, entre le complexe par transfert de charge et la β -cyclodextrin, ceci dans la phase supérieure. Le tableau N°22 nous permet de lire les différentes concentrations de l'anthracène, dans la phase organique, sous la forme libre avant et après complexation, ainsi que, le rendement du phénomène de complexation.

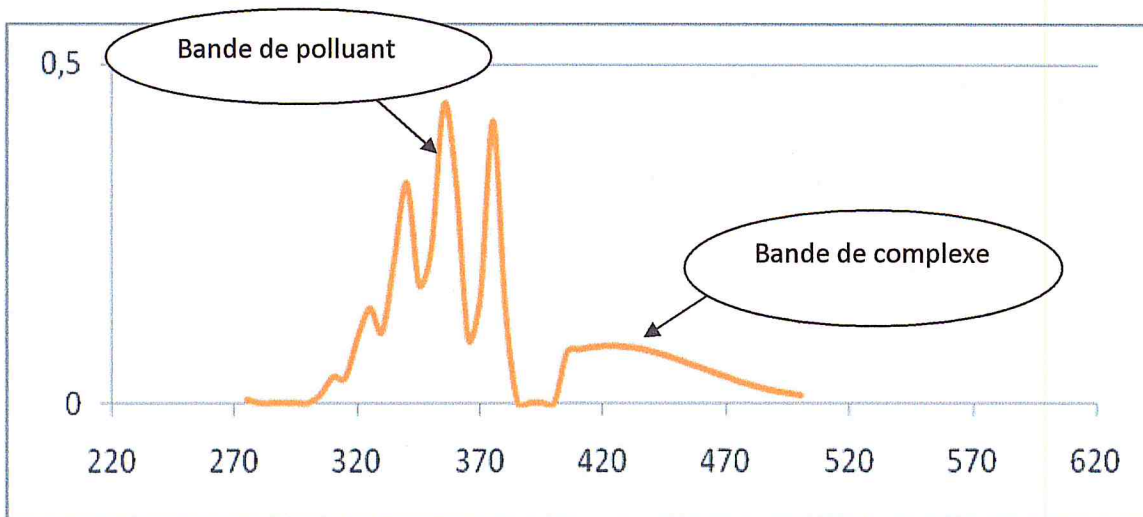


Figure 36 : spectre UV-visible du système cyclohexane/anthracène/ β -cyclodextrin avec l'agent complexant I₂

Tableau-22 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système : anthracène/cyclohexane/I₂/CD/ (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par l'iode et la β -cyclodextrin (CD) au même temps.

anthracène +cyclohexane	SM(anthracène +cyclohexane)	CD+I ₂
Abs	3.564	0.487
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00175	0.00024
$T\% = [(C_i - C_f)/C_i] * 100$	0%	86.28%

V-3- L'analyse de la phase aqueuse du système : cyclohexane/anthracène//iode/eau/ β -cyclodextrin

Le traitement de la phase aqueuse du système :
cyclohexane/anthracène//iode/ eau/ β -cyclodextrin avec le 1-butanol a permis de relarguer de cette dernière l'huile extraite de la phase supérieure, a priori, grâce à l'utilisation de la β -cyclodextrin. Les spectres UV, de l'analyse spectrophotométrique UV-visible de la phase supérieure huileuse, en utilisant, soit le mélange cyclohexane/anthracène, soit le cyclohexane seul, pour établir la ligne de base, sont donnés par les figures N°37 et 38 respectivement.

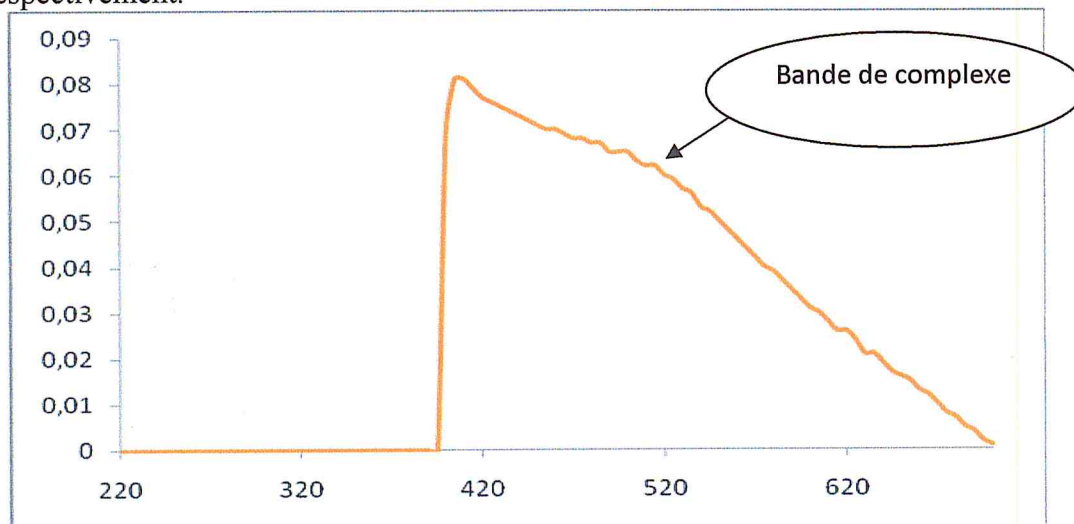


Figure 37 : spectre UV-visible du système cyclohexane/anthracène/ I_2 / avec l'agent complexant I_2 par rapport à la ligne de base (cyclohexane /anthracène)

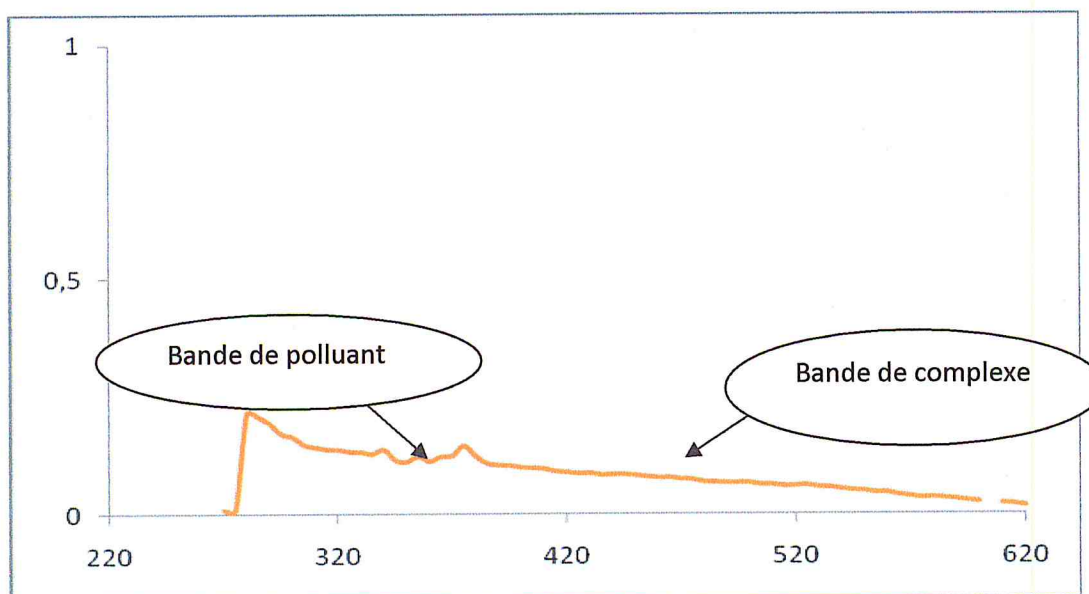


Figure 38 : spectre UV-visible du système cyclohexane /anthracène/ I_2 / avec l'agent complexant I_2 par rapport à la ligne de base (cyclohexane)

Le tableau N°23 regroupe les différentes concentrations de l'anthracène, dans l'huile, sous la forme libre ou après complexation.

Tableau-23 : représente les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) obtenue pour le système : anthracène/cyclohexane//CD/I₂/ (T%) ;

anthracène +cyclohexane	SM(anthracène +cyclohexane)	la phase aqueuse avec (I ₂ +CD)
Abs	3.564	0.09
$C/625 \times 10^{-4} = \text{ABS}/2029$	0.00175	0.000044

CHAPITRE-II

Résultats et Discussions

Discussion des résultats :

a- Les systèmes prototypes :

La lecture des résultats obtenus, dans les systèmes classiques, montre globalement une décroissance de l'absorbance, plus au moins accrues selon le polluant utilisé.

Dans le cas du toluène, l'iode donne le rendement le plus élevé, de l'ordre de 38% (38.44%), suivi respectivement par : 36% (35.68%) avec NaCl, 32% (31.63%) avec le KBr, 26% (25.51%) avec le KI et 21% (20.9%) avec le KCl.

Pour le m-xylène, le bromure de potassium donne le rendement le plus élevé, de l'ordre de 49% (48.67%), suivi respectivement par : 46% (46.43%) avec le KI, 44% (43.63%) avec l'iode, 42% (42.23%) avec le NaCl, 40% avec le KCl et 35% (34.54%) avec le NaBr.

Dans le cas de l'o-xylène, le chlorure de potassium donne le rendement le plus élevé, de l'ordre de 12% (11.89%), suivi respectivement par : 8% (8.24%) avec le KI, 07% avec le KBr (7.29%) et le NaCl (7.16%), et 4% (4.05%) avec le NaBr.

Alors que, pour le p-xylène, l'iodure de potassium donne le plus grand rendement, de l'ordre de 19% (19.05%), suivi respectivement par : 15% avec le NaCl (15.06%) et le KCl (14.57%), 14% avec le NaBr (14.19%) et le KBr (14.19%) et 10% (9.82%) avec l'iode.

Enfin, pour l'anthracène, l'utilisation de l'iode donne le rendement le plus élevé, de l'ordre de 75% (75.3%), suivi respectivement par : 46% (46.28%) avec le NaCl, 31% (31.14%) avec le KI, 26% avec le KCl (26.28%) et le KBr (25.71%) et 19% avec le NaBr.

Dans les systèmes prototypes, les figures N° 10-13 correspondant à l'utilisation de l'iode comme accepteur d'électron, ont permis de mettre en évidence la bande d'absorption caractéristique du complexe par transfert de charge, qui apparaît, dans le cas du toluène, le m-xylène et le p-xylène, à la longueur d'onde $\lambda = 520\text{nm}$, et à $\lambda = 525\text{nm}$ pour l'anthracène. Ceci a été confirmé par les figures N° 28, 30, 32 et 37 où l'on a utilisé comme ligne de base le mélange cyclohexane/polluant. Ainsi, on peut constater, suivant ces dernières, la disparition complète des bandes d'absorptions caractéristiques des polluants étudiés ($\lambda = 265\text{nm}$ pour le toluène et le m-xylène, 270nm pour le p-xylène et 355nm pour l'anthracène). Et l'apparition, de deux nouvelles bandes d'absorption ; l'une à la longueur d'onde $\lambda = 520\text{nm}$ correspondant, comme en vient de le mentionner plus haut, au complexe par transfert de charge avec I_2 (voir la figure N°30) et l'autre à la longueur d'onde $\lambda = 575\text{-}580\text{nm}$ correspondant a priori au complexe d'inclusion, entre le polluant complexé et la β -cyclodextrin (voir les figures 28, 32 et 37). De plus, l'analyse par spectrophotométrie UV-visible, de la phase aqueuse (eau

saumure) des systèmes utilisant les électrolytes, ne fait apparaître aucune bande d'absorption caractéristique du complexe formé, sauf celles correspondant aux ions solvatés. Ainsi, Nous remarquons, d'après les figures N°19-23, que les anions solvatés $[\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ et $[\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ présentent une absorption dans l'UV-visible plus importante que celle des cations solvatés $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ et $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, ce qui masque la diminution de l'absorption des cations solvatés, dans la phase aqueuse, après le phénomène de complexation, et cela malgré le déplacement bathochrome, vers les plus faible longueur d'onde, contrairement à cela, l'anion solvaté $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ présente une absorption dans l'UV-visible nettement plus faible que celle des cations solvatés $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ et $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ce qui permet d'une part, de désigner avec exactitude les longueurs d'ondes correspondant aux absorptions maximales des cations solvatés $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ et $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($\lambda = 28\text{nm}$ pour le $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ et $\lambda = 215\text{nm}$ pour le $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) et d'autre part, de prouver que ces cations se comportent comme accepteurs d'électrons, lors de la formation du complexe par transfert de charge, entre eux et les molécules des polluants, puisque leurs bandes d'absorption caractéristique décroît fortement après le déroulement du phénomène de complexation.

Ceci, est la preuve concrète, que les complexes formés, par transfert de charge, entre l'iode, les électrolytes et les polluants, ont un caractère hydrophobe et restent dans la phase organique.

Du point de vue structural, nous avons remarqué, à ce stade de notre étude, que l'augmentation du nombre de noyaux aromatiques augmenté le rendement. Ainsi, l'anthracène qui possède trois noyaux non substitués, donne le meilleur rendement.

b- Les systèmes organisés:

L'application de notre procédé d'extraction, sur les systèmes organisés à base respectivement de ; toluène, m,o,p-xylène et anthracène, c'est basé sur l'utilisation des sels (électrolytes) qui ont donné les meilleurs taux d'extraction, dans les systèmes prototypes. La lecture des figures N° 24-27 nous permet de conclure que :

Le taux d'extraction pour l'ensemble de ces polluants diminue de façon inattendue. Ainsi, dans le cas du toluène, en utilisant le chlorure de sodium, on passe d'un taux d'extraction de l'ordre de 36% (35.68%) à 28% (27.66%).

Quant-au p-xylène, on passe de 19% (19.05%) à 15% (14.9%) avec l'iodure de potassium.

Nous avons remarqué cependant que, la décroissance du taux d'extraction est très aggravée dans le cas de l'anthracène, puisqu'on passe de 46% (46.28%) à 15% (15.47%) avec le chlorure de sodium, et du m-xylène, pour lequel le taux d'extraction chute de 49% (48.67%) à 17% (17.39%) seulement, en utilisant le bromure de potassium.

Ces résultats sont en totale contradiction, avec ce qu'on a prévus pour ces systèmes. Puisque, l'augmentation de la surface de contact, entre le polluant et l'accepteur d'électrons, ne peut qu'augmenter le rendement du phénomène de complexation entre ces deux entités chimiques. Ceci, est dû probablement, au temps d'agitation non adéquat, au temps de décantation non suffisant, ou bien au mode expérimental suivi dans le cassage des microémulsions, puisque, ces dernières ont été cassées par l'ajout de 5ml d'eau distillée à 5% en sel. Nous proposons alors, l'ajout direct du sel à la microémulsion jusqu'à la saturation de cette dernière.

c- L'apport de la β -cyclodextrin au procédé d'extraction:

Après avoir prouvé l'existence et la formation du complexe, par transfert de charge, entre les différents polluants étudiés et les électrolytes ou l'iode, l'étude du procédé d'extraction, du complexe formé, de la phase organique ou huileuse vers la phase aqueuse, sous la forme de complexe d'inclusion, en utilisant la β -cyclodextrin, nous a montré que :

Pour le système classique : cyclohexane/anthracène/iode avec en plus la cyclodextrin dissoute dans l'eau distillée, et dont la composition a été donnée par le tableau N°19 l'analyse par spectrophotométrie UV-visible, de la phase organique supérieure, montre que le rendement de l'extraction avec l'iode tout seul et de l'ordre de 83% (82,85%), avec la cyclodextrin seulement il est de 84% (83,52%). Alors que, la combinaison de ces deux complexants, augmente le rendement à 86% (86,28%). Ainsi, l'iode peut remplacer l'utilisation de la cyclodextrin, qui est très coûteuse du point de vue économique, dans l'extraction des composés aromatiques (anthracène), du moment que leurs rendements respectifs sont du même ordre. De plus, la même étude sur la phase huileuse obtenue après le traitement de la phase inférieure aqueuse par le 1-butanol, montre toujours suivant la figure N°37 que l'huile extraite de la phase organique contient bel et bien le polluant "anthracène" sous les deux formes complexés, c'est-à-dire, que la cyclodextrin en plus de l'extraction du polluant vers la phase aqueuse, sous la forme de complexe d'inclusion, extrait le polluant sous sa forme

Résultats et discussion

complexe par transfert de charge, ceci, en formant avec ce dernier un nouveau complexe d'inclusion.

Dans le cas des systèmes organisés, l'apport de la β -cyclodextrin reste plus au moins à désirer, ceci, est probablement dû à l'ordre d'adjonction des constituants de la microémulsion, et au fait que, cette dernière contient du 1-butanol qui, peut être défavorable à la stabilité et/ou la formation du complexe d'inclusion.

Ainsi, l'utilisation de l'iode seulement pour réaliser l'extraction, donne un rendement de l'ordre de 61% (60.57%), en remplaçant l'iode par une quantité de cyclodextrine équimolaires, on obtient un rendement moins important de l'ordre de 49% (49.27%). L'alliance de ses deux agents complexant, donne un taux d'extraction intermédiaire, de l'ordre de 55% (55.42%).



Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les résultats obtenus dans les systèmes prototypes, on permit de stipuler que l'iode forme préférentiellement des complexes par transfert de charge avec les composés aromatiques polycycliques, ce qui engendrera dans ce cas une séparation plus au moins sélective entre les polluants monocycliques et polycycliques, bien sûr, ceci nécessitera l'étude de plusieurs HAPs. De plus, les isomères ortho- et para- du xylène donnent avec les agents complexant, employés dans notre travail, un rendement relativement très faible par rapport au m-xylène et aux autres polluants. Cette sélectivité à former des complexes à transfert de charge, de stabilité différente, entre les isomères du xylène, peut améliorer les techniques de séparation entre ces trois isomères. Ainsi, la méthode de rectification permet la séparation entre l'o-xylène ($t_{eb}^{\circ}=144,43^{\circ}\text{C}$) et les deux autres isomères (m-xylène ($t_{eb}^{\circ}=139,1^{\circ}\text{C}$) et p-xylène ($t_{eb}^{\circ}=138,2^{\circ}\text{C}$)), par la suite nous proposons une séparation de ces deux isomères par formation de complexes à transfert de charge. Ceci bien sûr, sera dicté par les techniques de séparation entre le polluant et le polluant complexé.

Les analyses spectrophotométrique UV-visible, effectuées sur les phases aqueuses, montrent clairement que les cations Na^+ et K^+ jouent le rôle d'accepteurs d'électrons, lors de la formation des complexes par transfert de charge. De plus, nous avons maintenant la certitude que ces complexes sont insolubles dans l'eau, et restent dans la phase organique.

Quoique, le phénomène de complexation se soit produit dans les microémulsions, les résultats obtenus sont en dessous de nos espérances, ceux-là, poussent à revoir les paramètres physicochimiques qui peuvent gouverner ces systèmes.

D'autre part, nous avons pu prouver la formation d'un nouveau complexe d'inclusion avec la β -cyclodextrine, autre que les complexes d'inclusions entre les polluants et cette dernière. Il s'agit du complexe d'inclusion entre la forme complexée du polluant et la β -cyclodextrine, toutefois, une étude plus approfondie sur ce complexe sera entreprise par nos travaux ultérieurs.

Enfin, nous pouvons dire, que nous avons mis au point une méthode d'extraction des BTX et HAPs (anthracène) en se basant sur les phénomènes de complexation décomplexation.

Reference

- [1] Lewtas J, Gallagher J. "Complex mixtures of urban air pollutants identification and comparative assessment of mutagenic and tumorigenic chemicals and emission sources . IARC scientific publications 1990(104)252-60.
- [2] Cohen AJ. Outdoor air pollution and lung cancer. Environmental health perspectives 2000 Aug;108 Suppl 4743-50.
- [3] Skarek M, Janosek J, Cupr P, Kohoutek J, Novotna-Rychetska A, Holoubek I. Evaluation of genotoxic and non-genotoxic effects of organic air pollution using in vitro bioassays. Environment international 2007 Oct;33(7)859-66.
- [4] Grimmer G, Brune H, Dettbarn G, Jacob J, Misfeld J, Mohr U, et al. Relevance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. Fresenius' journal of analytical chemistry 1991;339, no (12 ref.), pp. (10)792-5.
- [5] IARC. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man Polycyclic aromatic hydrocarbons. In IARC, editor. Lyon1983. p. 211-24.
- [6] Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer, Berlin.
- [7] M^{elle} ZOUGAB DAHBIA (2007) extraction des hydrocarbures aromatiques à partir d'une coupe pétrolière par microémulsion pag 2
- [8] Neff, J.M., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment source, fat and biological effect. Applied Science, Essex, England, pp. 262.
- [9] U.S. Environmental Protection Agency. Ambient water quality criteria for toluene. Rapport n° EPA-440/5-80-075, octobre (1980).
- [10] American Petroleum Institute. Technical data book -- petroleum refining. Division of Refining, New York, NY (1966).
- [11] Mellan, I. (dir. de publ.). Industrial solvents handbook. 2^e édition. Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ (1977).
- [12] U.S. Environmental Protection Agency. Health assessment document for toluene. Rapport n° EPA-600/8-82-008, mars (1982).
- [13] U.S. National Research Council. The alkyl benzenes. Committee on Alkyl Benzene Derivatives, National Academy Press, Washington, DC (1981
- [14] Industrial Environmental Research Laboratory. Multimedia environmental goals for environmental assessment. Rapport n°PB80-115116, Research Triangle Park, NC, août (1979).

- [15] A. Takeuchi, T. Kawai, Z. W. Zhang, Y. Miyama, K. Sakamoto, K. Higashikawa, M. Ikeda, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 75 2002 387.
- [16] F. Peron, *ET/TP/05/04*, AIRAQ, www.airaq.asso.fr 2004
- [17] AMIOUR Samir, ETUDE DE L'UNITÉ D'EXTRACTION DES AROMATIQUE ;
page 4,5
- [18] Costes J.M., Druelle V.HA, 1997. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement la rehabilitation des anciens sites industriels. *Revue de l'IFP*, 52, p. 425-440.
- [19] Ineris, (2000). Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant six années d'expérience. INERIS-Rapport Annuel Scientifique.
- [20] Palayer, J., Degardin, P., Lohest, P., Mourey, V., Pereira-Ramos, L. (1997). Le point sur... Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Agence de l'eau Seine-Normandie,
- [21] Holland, M.R., Jones, H.H., Berdowski, J., Bleeker, A., Visschedijk, A.J.H. Economic Evaluation of Air Quality Targets for PAHs. AEA Technology/TNO, Final report for European Commission DG Environment. (2001).
- [22] Costes, J.M. and Druelle, V. (1997). Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement La réhabilitation des anciens sites industriels. *Rev. Inst. Franç. Pétr.* 52(4)425-437.
- [23] Ineris, (2000). Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant six années d'expérience. INERIS-Rapport Annuel Scientifique.
- [24] Edwards, N.T. (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment- a review. *J. Environ. Qual.* 12427-441.
- [25] Bouchez M., Blanchet D., Haeseler F., Vandecasteele J.P., Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. 1ere partie Proprietes, origines, devenir. *Revue de l'IFP*, 51, p. 407-419. 1996
- [26] Aggadi, N. (2006). Etude de la réactivité de suies modèles de n- Hexane sous décharge couronne pulsée à pression atmosphérique, Université Paris 13.
- [27] Schmitz, T., D. Hassel et F.-J. Weber "Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars." *Atmospheric Environment* 34(27) 4639-4647. (2000).

- [28] Catherine GOURLAY (2004). BIODISPONIBILITE DESHYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES ECOSYSTEMES AQUATIQUES INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE ET ANTHROPIQUE page 20
- [29] Doornaert, B ; Pichard, A. (2003). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique – FET) et Approche par mélanges. Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR). Rapport INERIS DRC-03-47026-ETSC.
- [30] Karthikeyan R., Bhandari A., 2001. Anaerobic biotransformation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil microcosms a review. *Journal of Hazardous Substance Research*, 3, p. 1-19.
- [31] Johnsen A.R., Karlson U., 2005. PAH degradation capacity of soil microbial communities - does it depend on PAH exposure?. *Microbial Ecology*, 50, p. 488-495.
- [32] Rockne K. J., Strand S.E., 1998. Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 3962-3967.
- [33] Little, C; Hephher, J.M. and El-Sharif, M. (2002). The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment. *Ultrasonics* 40667-674.
- [34] Taylor, E.J; Cook, B.B. and Tarr, A.M. (1999). Dissolved organic matter inhibition of sonochemical degradation of aqueous polycyclic aromatics hydrocarbons. *Ultrason. Sonochem.* 6175-183.
- [35] Laughrey, Z; Bear, E; Jones, R. and Tarr A.M. (2001). Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. *Ultrason. Sonochem.* 8353-357.
- [36] Wheat, E.P. and Tumeo, A.M. (1997). Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. *Ultrason. Sonochem.* 455-59.
- [37] Park, J.K; Hong, S.W. and Chang, W.S. (2000). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation. *Environ. Technol.* 211317-1323.

- [38] Psillakis, E; Goula, G; Kalogerakis, N. and Mantzavinos, D. (2004). Degradation of polycyclic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *J. Hazard. Mat.* B108 95-102.
- [39] Arodí BERNAL-MARTINEZ ; *Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie* ; Le mercredi 14 Septembre 2005 ; page 71
- [40]. Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. *J Am Chem Soc* 1949, 71, 2703.
- [41] (a) R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic, New York (1969). (b) L. J. Andrews and R. M. Keefer. *Molecular complexes in Organic Chemistry*, JHolden-Day, San Francisco (1964).
- [42](a) C. K. Prout and B. Kamenar, *Molecular Complexes* 1, 151 (1973). (b) F. H. Herbstein in *Perspectives in Structural Chemistry*, p. 166ff. ; J. A. Ibers, Ed., Wiley, New York (1971).
- [43] Mantione, M.-J. *Theo Chim Acta* 1968, 11, 119.
- [44] Hanna, M. W.; Lippert, J. In *Molecular Complexes*, Foster, R., Eds.; Elek Science London, 1973.
- [45]N. Sutin in *Inorganic Biochemistry*, Vol. 2, p. 611, Eichorn, Ed., Elsevier, Amsterdam (1973). (b) A. Haim, *Acc. Chem. Res.* 8,264 (1975). (c) M. Szwarc, Ed. *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vols. 1 and 2, Wiley, New York (1972) and (1974). (d) J. E. Gordon, *Organic Chemistry of Electrolyte Solutions*, Wiley, New York (1975).
- [46] Mulliken, R. S. *J Am Chem Soc* 1950, 72, 600.
- [47]Mulliken, R. S. *J Am Chem Soc* 1952, 74, 811.
- [48] Collin, J.; D9Or, L. *J Chem Phys* 1955, 23, 397.
- [49] Yarwood, J.; Person, W. B. *J Am Chem Soc* 1968, 90, 594.
- [50]Mulliken, R. S. *J Chem Phys* 1955, 23, 397.
- [51] Ferguson, E. E. *J Chem Phys* 1956, 25, 577.
- [52]Ferguson, E. E. *Spectrochim Acta* 1957, 10, 123.
- [53] Fredin, L.; Nelander, B. *J Am Chem Soc* 1973, 96, 1672.
- [54]Fredin, L.; Nelander, B. *Mol Phys* 1974, 27, 885.
- [55]Rico-Lattes, I.; Lattes, A.; Perez, E.; Gonzanga, F.; Schmitzer, A. R. *Reaction and synthesis in surfactant systems*; 2nd ed.; Marcel Dekker New York, 2001
- [56] Larpent, C.; Tadros, T. F. *Colloid Polym. Sci.* 1991, 269, 1171-1183.

- [57] Larpent, C.; Bernard, E.; Richard, J.; Vaslin, S. *React. Funct. Polym.* **1997**, *33*, 49-59.
- [58] Amigoni-Gerbier, S.; Desert, S.; Gulik-Kryswicki, T.; Larpent, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1644-1650.
- [59] Cecutti, C.; Rico, I.; Lattes, A.; Novelli, A.; Rico, A.; Marion, G.; Graciaa, A.; Lachaise, J. *Eur. J. Med. Chem.* **1989**, *24*, 485-492.
- [60] Del Valle E.M.M. *Process Biochemistry* **2004**, *39*(9), 1033.
- [61] Tabushi I. ; Yamamura K. ; Fujita K. ; Kawakubo H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1019.
- [62] Ueno A. ; Yoshimura H. ; Saka R. ; Osa T. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2779.
- [63] Atwood J.L. ; Barbour L.J. ; Raston C.L.; Sudria I.B.N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 981.
- [64] Hamai S. *Recent Res. Devel. Photochem. Photobiol.* **1999**, *3*, 1.
- [65] FAVA, DIANA DI GIOLA, LEONARDO MARCHETT. Cyclodextrin effects on the ex-situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated soil *Biotechnology and Bioengineering*, **1998**, Vol .58,pp.345-355.
- [66] REID B.J.STOKES JD ,JONES KC,SEMPLE KT, Nonexhaustive Cyclodextrin-Based extraction technique for the Evaluation of PAH Bioavailability . *Environ. Sci . technol* .**2000**, Vol 34,pp.3174-3179.
- [67] STELLA V.AND R.A. RAJEWSKI. Cyclodextrins their future in drug formulation and delivery .*pharm .Res.***1997**,vol.14,pp.556-5567.
- [68] FERDINAND C. GROZEMA, ROBERT W. J. ZIJLSTRA, MARCEL SWART, PIET TH. VAN DUIJNEN Iodine]Benzene Charge-Transfer Complex Potential Energy Surface and Transition Probabilities Studied at Several Levels of Theory *1 March 1999 pa 710*
- [69] Jay K. Kochi Charge-transfer excitation of molecular complexes in organic and organometallic chemistry -**1991**- pa 257-258

Liste des tableaux

Tableau-1 : représente la géométrie des complexes halogène-benzène

Tableau-2: montre quelques Propriétés des cyclodextrins

Tableau.3 : la quantité en poids des polluants, rentrants dans la préparation des systèmes prototypes

Tableau-4: représente les quantités massiques des sels et de l'iode utilisés

Tableau-5 : représente à la fois ; le taux d'extraction du m-Xylène (T%) ; les concentrations en m-xylène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé

Tableau-6 : représente à la fois ; le taux d'extraction du Toluène (T%) ; les concentrations en Toluène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé

Tableau-7 : représente à la fois ; le taux d'extraction d'o-Xylène (T%) ; les concentrations en d'o-Xylène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilis

Tableau-8 : représente à la fois ; le taux d'extraction de p-Xylène (T%) ; les concentrations en de p-Xylène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé

Tableau-9 : représente à la fois ; le taux d'extraction du système cyclohexane /anthracène(T%) ; Les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) en fonction de l'agent complexant utilisé.

Tableau-10 : composition massique de la microémulsion bicontinu choisie sur le diagramme de phase du système : *Eau/(Hexane/anthracène)/SDS/1-butanol*

Tableau-11 : représente à la fois ; le taux d'extraction de Toluène obtenue pour le système : Toluène/eau /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en Toluène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par le NaCl

Tableau-12 : représente à la fois ; le taux d'extraction de m-xylène obtenue pour le système : m-xylène/eau /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en m-xylène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par le KBr

Tableau-13 : représente à la fois ; le taux d'extraction de p-xylène obtenue pour le système : p-xylène / eau /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en p-xylène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par le KI

Tableau-14 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système : anthracène/cyclohexane / eau /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par, respectivement, le NaCl et le I₂.

Tableau -15 : représente La composition massique du système :

eau/cyclohexane/anthracène/SDS/1-butanol

Tableau-16 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système :

anthracène/cyclohexane / eau/CD /SDS/1- butanol (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par la β -cyclodextrin (CD)

Tableau-17 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système :

anthracène/cyclohexane/I₂/eau/SDS/1-butanol (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par la I₂

Tableau-18 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système :

anthracène/CD/cyclohexane/I₂/eau/SDS/1-butanol (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par l'iode et la β -cyclodextrin (CD) au même temps.

Tableau -19 : représente La composition massique du mélange cyclohexane/anthracène/iode

Tableau-20 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pur le système :

anthracène/cyclohexane/ I₂/ (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par le I₂.

Tableau-21 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système :

anthracène/cyclohexane/CD/(T%); les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par la β -cyclodextrin (CD)

Tableau-22 : représente à la fois ; le taux d'extraction obtenue pour le système :

anthracène/cyclohexane/I₂/CD/ (T%) ; les concentrations en anthracène initiale et après extraction (C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) par l'iode et la β -cyclodextrin (CD) au même temps.

Tableau-23 : représente les concentrations en anthracène initiale et après extraction

(C) et l'absorbance avant et après extraction (Abs) obtenue pour le système :

anthracène/cyclohexane//CD/I₂/ (T%) ;

Listes des figures

- Figure 1:** Diagramme de phase pseudo ternaire d'une microémulsion et représentation schématique des phases constituantes.
- Figure 2 :** Structure de la α -, β - et γ -cyclodextrine
- Figure 3 :** les caractères d'inclusion
- Figure 4 :** divers arrangements structuraux des complexes d'inclusion
- Figure 6 :** Superposition des spectres UV-visible du système m-xylène /eau avec respectivement les agents complexant : KBr, NaBr, KI, NaCl, KCl; et de la solution mère (m-xylène) SM
- Figure 7 :** Superposition des spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène /eau avec respectivement les agents complexant : KBr, NaBr, KI, NaCl, KCl; et de la solution mère (cyclohexane /anthracène) SM
- Figure 8 :** Superposition des spectres UV-visible du système p-xylène /eau avec respectivement les agents complexant : KBr, NaBr, KI, NaCl, KCl; et de la solution mère (p-xylène) SM
- Figure 9 :** Superposition des spectres UV-visible du système o-xylène /eau avec respectivement les agents complexant : KBr, NaBr, KI, NaCl, KCl; et de la solution mère (o-xylène) SM
- Figure 10 :** spectre UV-visible du système contenant que le m-xylène avec l'agent complexant 12
- Figure 11 :** spectre UV-visible du système contenant que le Toluène avec l'agent complexant 12
- Figure 12 :** spectre UV-visible du système contenant que le p-xylène avec l'agent complexant 12
- Figure 13 :** spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène avec l'agent complexant 12
- Figure 14 :** la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/anthracène à différents pourcentage massique en anthracène
- Figure 15 :** la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/Toluène à différents pourcentage massique en anthracène
- Figure 16 :** la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/m-Xylène à différents pourcentage massique en anthracène
- Figure 17 :** la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/o-Xylène à différents pourcentage massique en anthracène
- Figure 18 :** la courbe d'étalonnage du mélange cyclohexane/p-Xylène à différents pourcentage massique en anthracène
- Figure 19 :** Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (Série 2) et après extraction (Série 1) par le KBr

- Figure 20** : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série 2) et après extraction
- Figure 21** : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série 2) et après extraction (— Série 1) par le KI
- Figure 22** : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série 2) et après extraction (— Série 1) par le KCl
- Figure 23** : Superposition des spectres UV-visible des solutions Saumures avant (— Série 1) et après extraction (— Série 2) par le NaCl
- Figure 24** : Superposition des spectres UV-visible du système m-xylène /eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant : — KBr ; et de la solution mère (m-xylène) — SM
- Figure 25** : Superposition des spectres UV-visible du système Toluène /eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant : — NaCl ; et de la solution mère (Toluène) — SM
- Figure 26** : Superposition des spectres UV-visible du système p-xylène /eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant : — KI ; et de la solution mère (p-xylène) — SM
- Figure 27** : spectre UV-visible du système cyclohexane /anthracène/I₂/eau /SDS/1-butanol avec l'agent Complexant — I₂
- Figure 28** : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/eau /SDS/1-butanol/CD avec l'agent complexant — I₂ par rapport à la ligne de base (cyclohexane /anthracène)
- Figure 29** : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/eau /SDS/1-butanol/CD avec l'agent complexant — I₂ par rapport à la ligne de base (cyclohexane)
- Figure 30** : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/I₂/eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant — I₂ par rapport à la ligne de base : cyclohexane /anthracène
- Figure 31** : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/I₂/eau /SDS/1-butanol avec l'agent complexant — I₂ par rapport à la ligne de base (cyclohexane)
- Figure 32** : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/I₂/eau /SDS/1-butanol/CD avec l'agent complexant — I₂ par rapport à ligne de base (cyclohexane /anthracène)
- Figure 33** : spectres UV-visible du système cyclohexane /anthracène/I₂/eau /SDS/1-butanol/CD avec l'agent complexant — I₂ par rapport à la ligne de base (cyclohexane)
- Figure 34** : spectre UV-visible du système cyclohexane /anthracène avec l'agent complexant — I₂
- Figure 35** : spectre UV-visible du système cyclohexane /anthracène/β-cyclodextrin
- Figure 36** : spectre UV-visible du système cyclohexane /anthracène/β-cyclodextrin avec l'agent complexant — I₂
- Figure 37** : spectre UV-visible du système cyclohexane /anthracène/I₂/ avec l'agent complexant — I₂ par rapport à la ligne de base (cyclohexane /anthracène)
- Figure 38** : spectre UV-visible du système cyclohexane /anthracène/I₂/ avec l'agent complexant — I₂ par rapport à la ligne de base (cyclohexane)

Annexe

Tableau B : Compositions massiques (en %) des points de la courbe de démixtion Supérieure obtenus par dosage des mélanges SM de ANT -(SDS/1-butanol=1/2) avec L'eau distillée

	%eau	%SM	% SDS/1-butanol
01	3.1	92.05	4.84
02	1.96	88.23	9.8
03	3.1	82.23	14.53
04	4.36	76.51	19.12
05	3.47	72.23	24.13
06	4.58	66.79	28.62
07	5.48	61.14	33.08
08	8.75	54.74	36.49
09	8.08	50.55	41.36
10	8.92	45.53	45.53
11	10.39	40.32	49.29
12	11.03	35.58	53.38
13	14.83	29.96	55.65
14	14.08	25.77	60.13

Pour déterminer le diagramme de phase de système d'eau-ANT +hexane-SDS/1-butanol

Tableau A : Compositions massiques (en %) des points de la courbe de démixtion

Inférieure obtenus par dosage des mélanges *eau-NAT +HEXANE* avec la solution de dosage D1

	%eau	%SM	% SDS/1-butanol
01	80.55	3.96	15.47
02	72.47	7.32	20.06
03	65.54	10.13	24.32
04	61.66	13.33	25
05	57.46	16.23	26.29
06	53.48	18.98	27.53
07	49.69	21.60	28.7
08	46.34	24.39	29.26
09	42.89	26.84	30.25
10	39.53	29.06	31.39
11	37.04	33.13	29.81
12	34.36	36.14	29.81
13	31.09	39.63	29.26
14	28.28	46.05	25.65
15	25	46.29	28.7

