

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : GÉNIE CHIMIQUE

Intitulé du mémoire

Valorisation des rejets de solvants par distillation et séchage

Présenté par :

- M^{lle} ADDA Ryma
- M^{lle} EZZEROUG Ibtissem

Encadré par :

Pr. BOUTOUMI.H

Année universitaire 2018/2019

Remerciement

Au terme de cette étude, nous remercions ALLAH pour nous avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Nos plus vifs remerciements s'adressent au Professeur BOUTOUMI Hocine, professeur à l'U.S.D.B qui a suivi et dirigé ce travail tout au long de ce projet, on le remercie tout particulièrement pour les conseils avisés qui nous ont été d'une grande utilité et pour l'aide qu'il a su nous prodiguer tout au long de ce parcours. On voudrait lui exprimer toute notre gratitude pour l'ensemble des discussions instructives que nous avons pu avoir, pour tout l'enrichissement intellectuel que cela nous a apporté. Nous respectons énormément sa disponibilité et ses remarques pertinentes.

Nous tenons à remercier Monsieur BOURAS Omar et monsieur KHALLAF Hosseine, Professeurs à l'U.S.D. B, M^{lle} BENYACOUB Assia et M^{me} Derouiche Asma, doctorantes à l'U.S.D. B pour leurs aides précieuses. Nous remercions tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Génie des procédés de l'université de Saad DAHLTB- BLIDA.

Un grand merci A ceux qui ont consacré leur vie pour notre éducation, et notre réussite, nos très chers parents, vous êtes la source de l'amour, la tendresse, le courage et l'espoir. On vous sera éternellement reconnaissant d'avoir su nous donner les moyens d'arriver jusqu'ici.

Merci à tous ceux qui comptent, famille et amis, pour leur soutien sans faille. Sans votre soutien, tout ceci n'aura jamais pu aboutir.

Nous adressons nous vifs remerciements aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée.

Enfin, nous exprimons nous vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

ملخص

إن تأثير الانبعاثات الناجمة عن حرق المذيبات العضوية على صحة الإنسان والنظم الإيكولوجية، أدى إلى معالجة هذا الموضوع الذي يهدف إلى استعادة المذيبات المستعملة الخطيرة وقد تم تجديد هذه المذيبات المستخدمة في الاستخراج بواسطة تقنيتين متكاملتين ومختلفتين هما: التقطير والتجفيف. وقد تم التمييز والتعرف على الكسور التي تم الحصول عليها عن طريق التقطير بواسطة قياس عدة عوامل فيزيائية-كيميائية التي تتمثل في: معامل الانكسار، الكثافة، درجة حرارة الغليان ومحتوى الرطوبة.

وتم استخدام تقنيتي التحليل الرئيسيتين، بما في ذلك قياس طيف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء وكروماتوغرافيا الغاز، وذلك لتحسين المذيبات المسترجعة نوعا وكما.

لقد أظهرت النتائج المتحصل عليها خلال تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء وقمم كروماتوغرافيا الغاز أن المذيبات المسترجعة تشبه تلك الموجودة في الأدبيات كما أظهرت نتائج التحليل الكمي بواسطة طريقة المعايرة الداخلية في الكروماتوغرافيا درجة نقاوة المذيبات حيث تم الحصول على 98.47% للهكسان، 95.80% للإيثانول، 98.53% للميثانول، 96.85% لخلات الإيثيل و95.04% للكوروفورم.

الكلمات المفتاحية: الانبعاثات، المذيبات العضوية، التجديد، التجفيف، التقطير، الكروماتوغرافيا في مرحلة الغاز، الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء.

Résumé

L'impact des émissions du a l'incinération des rejets des solvants organiques sur la santé humaine et sur l'écosystèmes conduit à traiter ce sujet qui a pour but de valoriser les rejets de solvants dangereux. La régénération des solvants postérieurement utilisés pour l'extraction a été réalisée par deux techniques complémentaires et différentes à savoir la distillation et le séchage.

Les fractions obtenues par distillation ont été identifiées et caractérisées par plusieurs paramètres physico-chimiques tels que l'indice de réfraction, la densité, la température d'ébullition et le taux d'humidité. Les deux principales techniques d'analyses dont la spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge (IRTF) et la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont permis de valoriser qualitativement et quantitativement les solvants régénérés. Les spectres infrarouge et les pics obtenus par CPG ont montré que les solvants régénérés sont semblables à ceux de littérature et l'analyse quantitative par la méthode de l'étalonnage interne en CPG a permis de confirmer la qualité analytique des solvants dont

les degrés de pureté de 98,47 % pour l'hexane, 95,80 % pour l'éthanol, 98,53 % pour le méthanol, 96,85 % pour l'acétate d'éthyle et 95,04 % pour le chloroforme ont été obtenus.

Mots clés : Rejets, Solvants organiques, Régénération, Séchage, Distillation, CPG, IRTF.

Abstract

The impact of emissions from the incineration of organic solvent discharges on human health and ecosystems leads to the treatment of this subject, which aims to recover the release of dangerous solvents. The regeneration of the solvents subsequently used for the extraction was carried out by two complementary and different techniques, namely distillation and drying.

The fractions obtained by distillation have been identified and characterized by several physicochemical parameters such as the refractive index, the density, the boiling temperature and the moisture content. The two main analysis techniques, including infrared absorption spectrophotometry (IRTF) and gas chromatography (GC), have made it possible to qualitatively and quantitatively enhance the regenerated solvents. The infrared spectra and the GPC peaks showed that the regenerated solvents are similar to those in the literature, and the quantitative analysis by the internal GPC calibration method confirmed the analytical quality of solvents with purity levels. 98.47% for hexane, 95.80% for ethanol, 98.53% for methanol, 96.85% for ethyl acetate and 95.04% for chloroform were obtained.

Keywords : Rejection, Organic solvents, Regeneration, Drying, Distillation, CPG, IRTF.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE 1 : LES SOLVANTS ORGANIQUES

1.1.Introduction.....	3
1.2. Définition des solvants organiques.....	3
1.3.Classification des solvants organiques.....	3
1.3.1. Solvants hydrocarbures.....	3
1.3.2.Solvants oxygénés.....	5
1.3.3. Solvants halogénés.....	7
1.4.Propriétés physico-chimiques.....	8
1.4.1.La densité.....	8
1.4.2.Point d'ébullition.....	8
1.4.3. Indice de réfraction.....	9
1.4.4.Chromatographie.....	9
1.5. Impact des solvants organiques.....	10
1.5.1.Impact direct.....	10
1.5.2. Impact indirect.....	13

CHAPITRE 2 :LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE SÉPARATION

2.1. Introduction.....	14
2.2. Distillation.....	14
2.2.1. Principe général	14
2.2.2. Distillation de mélanges binaires et ternaires.....	14
2.2.3. Mode de distillation.....	14
2.2.4. Différents techniques de distillation.....	16
2.2.5. Equilibre liquide vapeur.....	17

2.2. Séchage.....	20
2.2.1. Définition	20
2.2.2. Principe de séchage des liquides.....	21
2.2.3. Méthodes de séchage des liquides.....	21
2.2.4. Humidité.....	23

CHAPITRE 3 : MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1. Introduction.....	25
3.2. Matériel.....	25
3.2.1. Les réactifs.....	25
3.2.2. Appareillages.....	26
3.3. Méthodes utilisées	26
3.3.1 Méthode de séparation par filtration.....	26
3.3.2 Méthode de séparation par décantation.....	27
3.3.3. Distillation.....	28
3.3.4. Séchage des liquides.....	29
3.3.5. Mesure de la teneur en humidité.....	31
3.3.6. Mesure des propriétés physiques.....	31
3.3.7. Analyses qualitatives et quantitatives	33

CHAPITRE 4 : RESULTAT ET DISCUSSION

4.1. Introduction.....	37
4.2 Caractérisation des solvants régénérés	37
4.2.1 Temperature d'ébullition des solvants purifiés.....	37
4.2.2 Indice de réfraction des solvants distillés	39
4.2.3 Densité des solvants régénérés	41
4.2.4 Humidité des solvants distillés	42

4.3 Les analyses qualitatives et quantitatives.....	45
4.3.1 Analyse qualitative par la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	45
4.3.2 Analyse par la chromatographie en phase gazeuse.....	50
Conclusion générale.....	58

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Structure du benzène.....	4
Figure 2.1 : Diagramme isobare pour un mélange binaire méthanol-eau à 760 mmHg....	18
Figure 2.2 : Azéotrope à point d'ébullition : a) minimum et b) maximum	20
Figure 3.1 : Schéma d'un montage de filtration.....	26
Figure 3.2 : Schéma d'un montage de décantation.....	27
Figure 3.3 : Montage d'une distillation simple.....	28
Figure 3.4 : Montage d'une distillation fractionnée.....	29
Figure 3.5 : Schéma d'un montage d'une distillation azéotropique avec un piège de Dean-Stark.....	30
Figure 4.1 : Spectre infrarouge de C ₆ H ₁₄ régénéré (A).....	45
Figure 4.2 : Spectre infrarouge de CH ₃ OH I (B) & CH ₃ OH II (C) régénérés.....	46
Figure 4.3 : Spectre infrarouge de CH ₃ CH ₂ OH purifié (D).....	46
Figure 4.4 : Spectre infrarouge de la première fraction de CH ₃ -(CH ₂) _n -CH ₃ raffiné (E1)....	47
Figure 4.5 : Spectre infrarouge de la deuxième fraction de CH ₃ -(CH ₂) _n -CH ₃ raffiné (E2)...	48
Figure 4.6 : Spectre infrarouge de CHCl ₃ traité (F).....	49
Figure 4.7 : Spectre infrarouge CH ₃ COOC ₂ H ₅ régénéré (G).....	50
Figure 4.8 : Chromatogramme de C ₆ H ₁₄ (A) et sa référence (A-R).....	51
Figure 4.9 : Chromatogrammes des CH ₃ OH I & II régénérés (B & C) et ses références....	51
Figure 4.10 : Chromatogramme de l'éthanol purifié (D) et sa référence (D-R).....	52
Figure 4.11 : Chromatogrammes des deux fractions de CH ₃ -(CH ₂) _n -CH ₃ (E1 & E2) et de C ₅ H ₁₂ de référence (P-R).....	52
Figure 4.12 : Chromatogramme de CHCl ₃ traité (F) et sa référence (F-R).....	53
Figure 4.13 : Chromatogramme de CH ₃ COOC ₂ H ₅ (G) et sa référence (G-R).....	54

Figure 4.14 : Chromatogrammes obtenus par l'étalon interne du mélange hexane – entraîneur.....	55
Figure 4.15 : Courbe d'étalonnage obtenu lors du dosage d'Hexane régénéré dans l'étalon.....	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Structure chimique et caractéristiques de certains solvants.....	9
Tableau 2.1 : Caractéristiques des agents desséchants.....	23
Tableau 3.1 : Etalons des solvants régénérées.....	35
Tableau 4.1 : Caractéristiques des rejets avant et après la distillation.....	37
Tableau 4.2 : Température d'ébullition des fractions obtenues.....	38
Tableau 4.3 : L'indice de réfraction de fractions obtenues.....	39
Tableau 4.4 : Masses des pycnomètres utilisés.....	41
Tableau 4.5 : Densité de fractions obtenues	41
Tableau 4.6 : Mesure de l'humidité des produits régénérer par la méthode de séchage par des agents desséchants.....	42
Tableau 4.7 : Mesure de l'humidité par la méthode de distillation azéotropique avec un piège de Dean-Stark.....	43
Tableau 4.8 : Mesure d'humidité des solvants de référence.....	44
Tableau 4.9 : Caractéristiques des mélanges analysés par étalon interne.....	55
Tableau 4.10 : Pourcentage de pureté des solvants régénérés.....	57

LISTE DES ABREVIATIONS

A : C₆H₁₄ régénéré.

ACS : American Chemical Society.

Å : Angstrom.

B : CH₃OH I régénéré.

C : CH₃OH II régénéré.

COV : Composés organiques volatils.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

CaSO₄ : Sulfate de calcium.

CaCl₂ : Chlorure de calcium.

°C : Degré Celsius.

cm : Centimètre.

D : CH₃CH₂OH purifié.

D-S : Dean & Stark.

d : Densité.

d_{Réf} : Densité de référence.

E.L.V : Equilibre liquide vapeur.

E : Etalon.

E1 : la première fraction de CH₃-(CH₂)_n-CH₃ raffinée.

E2 : la deuxième fraction de CH₃-(CH₂)_n-CH₃ raffinée.

F : CHCl₃ traité.

Fn : Fraction n.

FID : Détecteur à ionisation de flamme.

G : CH₃COOC₂H₅ régénéré.

H : Hauteur.

h : Heure.

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance.

IR : Infrarouge.

IRTF : Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier.

ITW : Illinois Tool Works.

i : Echantillon.

K : Coefficient de réponse.

KOH : Hydroxyde de potassium.

KBr : Bromure de potassium.

K₂CO₃ : Carbonate de potassium anhydre.

KF : Karl-Fischer.

m : La masse.

m³ : Mètre cube.

min : Minute.

mm : Millimètre.

mPa : Mili pascal.

MgSO₄ : Sulfate de magnésium.

Na₂SO₄ : Sulfate de sodium.

P : Pression.

ppm : Partie par million.

R, R' : Radicale.

R : Référence.

T : Température.

tr : Temps de rétention.

THF : Tétrahydrofurane.

T_{éb} : Température d'ébullition.

T_{det} : Température du détecteur.

T_{inj} : Température d'injecteur.

UV : Ultra-violet.

V : Volume.

X : Composition du liquide.

Y : Composition de vapeur.

η_D^{20} : Indice de réfraction à T= 20 °C.

η_D^{20} **Réf** : Indice de réfraction de référence à T= 20 °C.

μl : Microlitre.

ρ : Masse volumique.

INTRODUCTION

Les demandes en consommation abusive des solvants organiques par les différentes industries telles que les industries des peintures, des revêtements et pharmaceutiques conduisent à une consommation excessive qui aboutit à une grande quantité des rejets (solvants usées) qui sont qualifiés de déchets dangereux.

Par ailleurs, même les emballages qui les contiennent, s'ils sont trop abondants peuvent entraîner la mortalité des poissons par asphyxie [1,2].

Ces déchets ont également un impact direct sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. A ce titre, nous pouvons citer l'unité monochlorure de vinyle du complexe pétrochimique de Skikda qui génère de grandes quantités d'eaux de rejet particulièrement chargées en composés organiques volatils (COV) chlorés.

Ces eaux sont souvent directement déversées dans la mer, sans aucun traitement au préalable en raison des pannes fréquentes de la station de traitement, ce qui constitue ainsi une menace certaine pour l'homme, la flore et la faune marine [3].

Du point de vue traitement, deux modes sont proposés pour traiter les solvants usés : la régénération et l'incinération.

Les solvants organiques dangereux doivent être incinérés dans les centres spécialisés et leur incinération nécessite un traitement particulier des fumées, ce qui explique leur coût de destruction élevé [4].

Cette méthode est pratiquée dans plusieurs pays mais ne s'étend pas partout car de telles installations coûtent très chères en termes de frais d'assurance, les coûts des salaires...etc.

Les émissions rejetées pendant l'incinération des rejets organiques contiennent encore de COV et du dioxyde de carbone qui constituent une autre problématique supplémentaire pour notre environnement.

En effet, l'augmentation de la concentration en CO₂ a pour effet d'augmenter, à la fois, l'effet de serre naturel et la température atmosphérique. Ceci a donc pour conséquence des changements irréversible [5], et des contaminations des eaux des surfaces et des sols qui peuvent influencer sur la santé humaine (risques des maladies).

Le danger de cette technique destructive, pousse l'être humain à privilégier de plus en plus la régénération à l'incinération comme mode de valorisation des solvants usés [1].

Dans ce contexte, cette thèse présente une méthode adéquate basée sur la distillation et le séchage dans le but de valoriser les solvants organiques usées dans les rejets.

La régénération de solvants est considérée, aujourd'hui, comme une opération rentable pour les entreprises surtout lorsque les quantités produites sont importantes. La solution durable et économique la plus commune pour valoriser les solvants organiques est la distillation qui est la principale opération unitaire utilisée industriellement pour la purification des mélanges binaires et ternaires. Le séchage, quant à lui a pour but d'éliminer l'eau qui imprègne un solvant organique afin d'augmenter sa pureté pour atteindre la qualité souhaitée [6].

Ainsi donc après ce traitement, les solvants pourront alors être réutilisés de nouveau.

Le manuscrit présenté ici comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique traitant des généralités concernant les solvants organiques tels que l'impact et la classification de ces solvants ainsi que ces propriétés physico-chimiques.
- Le deuxième chapitre sera divisé en deux volets :
 - le premier volet est consacré à la distillation (principe, mode et techniques).
 - le deuxième volet présente l'opération de séchage (principe et méthodes).
- Le troisième chapitre rassemble le matériel, les méthodes et les techniques expérimentales utilisées.
- Le quatrième chapitre regroupera les résultats expérimentaux, leurs exploitations et interprétations

Ces chapitres sont terminés par une conclusion générale sur les différents points abordés dans ce travail.

CHAPITRE 1

LES SOLVANTS ORGANIQUES

1.1 Introduction

Ce chapitre vise à présenter les grandes catégories des solvants organiques, en les mettant en relation leurs utilisations et leurs propriétés physico- chimiques.

L'étude a été focalisée aussi sur les impacts négatifs des solvants organiques en termes de toxicités vis-à-vis l'homme et l'environnement.

1.2 Définition des solvants organiques

Un solvant est une substance liquide ou supercritique (état entre liquide et gazeux) capable de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances chimiques sans aucune modification chimique de part et d'autre [7].

Dans la plupart des applications, les solvants jouent un rôle transitoire en facilitant un processus et en réalisant une tâche pour être ensuite évacué du procédé. Les solvants sont ainsi utilisés pour extraire (industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique et alimentaire), dissoudre (dégraissage) et suspendre (peintures) des substances généralement insolubles dans l'eau ou pour modifier les propriétés physiques d'un matériau (exp. diluant) [8].

Les solvants organiques sont des composés qui contiennent des atomes de carbone et qui ont la propriété de dissoudre des graisses en fonction de leur groupement chimique. Ils font partie de la grande famille des composés organiques volatils (COV). Ce sont des produits très volatils et d'une grande inflammabilité, ayant une odeur caractéristique [7].

1.3 Classification des solvants organiques

Les solvants organiques peuvent être classés selon leur nature chimique, en solvants hydrocarbonés (aliphatiques, aromatiques), oxygénés et halogénés.

1.3.1 Solvants hydrocarbures

Les hydrocarbures constituent la classe des solvants organiques la plus répandue. La plupart des hydrocarbures sur le marché sont issus de la pétrochimie. Les solvants de cette famille sont constitués uniquement de carbone et d'hydrogène dans leur structure

moléculaire [9]. Il existe des hydrocarbures aliphatiques, des hydrocarbures aromatiques ainsi que des mélanges pétroliers complexes.

A. Hydrocarbures aliphatiques

On distingue les hydrocarbures aliphatiques saturés (alcanes), parfois appelés aussi paraffines qui sont constitués des liaisons simples entre les atomes de carbone. A l'échelle industrielle, les alcanes sont obtenus principalement à partir du pétrole et du gaz naturel ; ils ont une faible solubilité voire même une insolubilité dans l'eau, mais ils se dissolvent aisément dans les solvants organiques. Les composés saturés ont la formule C_nH_{2n+2} mais seules les molécules avec cinq carbone ou plus sont des solvants liquides à la température normale. Les chaînes carbonées peuvent être linéaires (n-hexane) ou ramifiées (isopentane). Les hydrocarbures insaturés (les alcènes ou oléfines) sont constitués au moins d'une double liaison $C=C$. Ils sont plus réactifs et moins durs et répandus comme solvants que les alcanes sauf pour certains produits naturels comme les terpènes [8,10].

B. Hydrocarbures aromatiques HA

Comme le montre la Figure 1.1, les HA possèdent un cycle insaturé à six atomes de carbone comme le benzène. La série aromatique comprend tous les liquides volatils dont la structure moléculaire comporte le noyau benzénique.

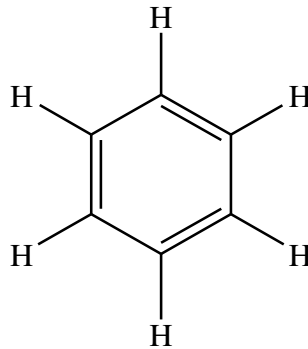


Figure 1.1 : Structure du benzène.

Le benzène contenant plus de 1% en poids n'est plus utilisé comme solvant industriel car il est cancérigène mais peut se retrouver à l'état d'impuretés dans des mélanges de solvants pétroliers ou dans les hydrocarbures.

Les solvants aromatiques comportent un seul cycle benzénique avec une ou plusieurs chaînes latérales (le toluène, le xylène, etc.). Ces composés sont largement utilisés dans la formulation de peintures industrielles comme solvants de vernis, colles et encres ou en

synthèses organiques. La principale source de production des hydrocarbures aromatiques est le raffinage du pétrole brut [8,9].

1.3.2 Solvants oxygénés

Les solvants oxygénés sont des hydrocarbures comportant un ou plusieurs atomes d'oxygène. Ils peuvent être aliphatiques ou aromatiques et font pour la plupart partie de composés organiques volatiles (COV) [7]. En fonction de leur structure chimique, ils peuvent être classés en plusieurs grandes familles :

- **Les alcools :** Ce sont des solvants oxygénés de synthèse (exp. méthanol, éthanol) comportant le groupement hydroxyle (—OH) lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons de covalence simples avec d'autres atomes de carbone ou d'hydrogène pour donner une formule générale d'un alcool s'écrit R-OH est une chaîne carbonée saturée.

Les alcools de faible masse moléculaire se présentent à température ambiante comme des liquides incolores. La solubilité diminue cependant en fonction de la masse moléculaire de l'alcool ; ils sont solubles dans l'eau. Les alcools sont utilisés dans la formulation de détergent, de produits de soins personnels, de revêtements, adhésifs et encres [9].

- **Les glycols :** Ils sont appelés aussi polyols ou polyalcools. Ce sont des composés organiques peu volatils caractérisés par un certain nombre de groupes hydroxyle (au moins deux groupes).

Par rapport aux alcools simples, l'augmentation du nombre de groupes hydroxyles entraîne une augmentation très importante de leur point d'ébullition et de leur viscosité ainsi qu'une solubilité accrue dans l'eau.

Les glycols constituent une famille chimique définie par la présence de deux fonctions alcools sur une chaîne carboxylique. L'éthylène glycol (le plus simple des diols) est le premier terme de cette série chimique. C'est un liquide incolore, inodore et peu volatil avec une faible viscosité.

Il est retrouvé dans de nombreux produits domestiques et industriels tels que l'antigel, les fluides hydrauliques mais aussi comme intermédiaire de synthèse chimique. Il entre dans la composition de laques, vernis, peintures, adoucisseurs de linge, cosmiques et cirages [8,11].

- **Les cétones :** Ils sont caractérisées par la présence sur une chaîne hydrocarbonée d'un groupement carbonyle ($-C=O$), où un atome de carbone est relié à un atome d'oxygène par une double liaison.

Ce sont des solvants de haut pouvoir de dissolution, de faibles viscosités et sont miscibles avec les hydrocarbures.

Elles ont généralement des densités plus faibles que celles des autres solvants oxygénés. Ces solvants sont très volatils et inflammables.

Ils sont principalement utilisés comme solvant de peinture, vernis, laques, colles et adhésifs et comme intermédiaires de synthèse des matières plastiques. Les cétones les plus couramment rencontrées sont l'acétone (très répandue autant au laboratoire que dans l'industrie) ($CH_3-C(=O)-CH_3$), la méthyléthylcétone, la cyclohexanone [9].
- **Les esters organiques :** Ils constituent une famille de solvants oxygénés caractérisés par la présence d'un groupement carboxyle au sein d'une chaîne de carbone et d'hydrogène plus au moins longue.

Ils sont obtenus par réaction d'un acide organique avec un alcool [10]. Ce sont des liquides incolores.

Ceux de faibles poids moléculaires sont partiellement solubles dans l'eau. Les acétates sont les esters les plus utilisés comme solvant. Ils sont volatils à température ambiante. Ils sont utilisés notamment dans la formulation des peintures, de laques pour l'industrie du bois, dans les encres d'imprimerie ou dans les produits anticorrosifs [8,9].
- **Les éthers :** Ce sont une famille de substances oxygénées. Ils sont caractérisés par la liaison éther, formée d'un atome d'oxygène $-O-$ situé entre deux groupements R et R'. Ils résultent de la déshydratation de deux alcools pour former la liaison $R-O-R'$ où R et R' sont des chaînes plus au moins complexes et ramifiées qui peuvent se rejoindre pour former un cycle.

Les éthers sont plus au moins solubles dans l'eau et dans les hydrocarbures. Ils sont incolores et d'odeur caractéristique utilisée comme solvants réactionnels.

Ils sont des liquides volatils à température ambiante. Ce sont des solvants très inflammables et sensibles à la formation de peroxydes qui posent des problèmes de sécurité [8].

1.3.3. Solvants halogénés

Les solvants halogénés sont des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un ou plusieurs atomes d'halogènes (brome, chlore, fluor, iode).

Les solvants chlorés sont les plus répandus suivis par les fluorés. La plus grande partie des solvants halogénés est issue des hydrocarbures aliphatiques.

Les solvants halogénés couramment utilisés sont des liquides incolores et ont tous des points d'ébullition et des densités plus élevés que ceux des hydrocarbures correspondants. Ils sont moins volatils et insolubles dans l'eau mais sont d'excellents solvants pour de nombreux polymères synthétiques, huiles et graisses minérales.

Les dérivés halogénés constituent la classe de composés organiques dont les applications sont les plus nombreuses dans les domaines agricoles, industriels et médicaux.

Les principales utilisations des dérivés chlorés ; en tant que solvant, concernant le dégraissage des métaux, le nettoyage à sec (perchloréthylène) et l'extraction des principes actifs en pharmacie. Ils sont aussi utilisés comme diluants de colles, peintures et adhésifs...etc [8,9].

Selon leur structure moléculaire, les solvants sont classés aussi en 3 groupes :

- a. **Solvants polaires (solvants protogènes) :** possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptible(s) de former des liaisons hydrogène. Par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc.
- b. **Solvants aprotiques polaires :** possédant un moment dipolaire non nul et dénués d'atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogène. Par exemple, l'acétonitrile (CH_3CN), le tétrahydrofurane (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), etc.
- c. **Solvants aprotiques apolaires :** Ils sont pratiquement inertes possédant un moment dipolaire permanent nul. Exemples : benzène, hydrocarbures : alcanes linéaires ou ramifiés, alcanes cycliques, alcènes, etc. [9].

1.4 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques sont des paramètres cruciaux qui déterminent les types d'utilisation industrielle des solvants et leur mise en œuvre. Elles permettent de prévoir une partie de leur comportement environnemental. Les solvants sont souvent des liquides transparents avec une odeur caractéristique dont certains solvants organiques se dissolvent dans l'eau.

La plupart des solvants organiques ont une densité inférieure à celle de l'eau, tandis que quelques-uns sont plus denses que l'eau. A l'exception des solvants halogénés, la plupart des solvants sont plus légers que l'eau [8,9].

1.4.1 La densité

La densité d'une substance liquide correspond au rapport de la masse volumique de la substance à la masse volumique de l'eau pure à une température de 20°C. Elle se note d_i , sa valeur s'exprime sans unité de mesure par :

$$d_i = \frac{\rho_i}{\rho_{\text{eau}}}$$

ρ_i : La masse volumique de d'un constituant liquide [g/cm³].

ρ_{eau} : La masse volumique de l'eau [g/cm³].

d_i : la densité de la substance.

A l'exception des solvants halogénés, la plupart des solvants sont plus légers que l'eau. Ceci explique pourquoi la majorité des feux de solvants ne peuvent être étouffés par l'eau [8,12].

1.4.2 Point d'ébullition

Le point d'ébullition d'un élément ou d'un composé est la température à laquelle le produit passe entièrement de la phase liquide à la phase vapeur à pression atmosphérique. L'unité de mesure de cette variable dans le système international est le degré Kelvin, mais en pratique, on utilise le degré Celsius.

Le point d'ébullition permet une première évaluation de la volatilité d'un solvant, plus le point d'ébullition n'est bas, plus le solvant est volatil, c'est-à-dire qu'il s'évapore facilement dans l'atmosphère [13].

1.4.3. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu transparent n est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, et sa vitesse dans ce milieu. La technique de réfractométrie permet d'identifier la pureté d'un liquide ou de l'identifier.

Cette technique utilise le fait que lorsqu'une radiation lumineuse rencontre l'interface de deux milieux transparents, elle subit un changement de vitesse à partir du point où le rayon incident frappe l'interface pour pénétrer dans le second milieu.

Expérimentalement, les mesures sont effectuées par rapport à l'air, en procédant à une correction qui tient compte de la différence introduite. L'indice de réfraction diminue avec un accroissement de la température, cette diminution est de l'ordre de 0.00045 par degré [14].

1.4.4 La chromatographie

La chromatographie est une méthode physique de séparation des constituants présents dans des mélanges variés. Elle sert en analyse pour purifier, identifier et quantifier des composés au sein d'échantillons divers [9].

Quel que soit le genre de chromatographie effectué, la séparation des composés d'un mélange est basée sur la distribution différente de ces composés entre une phase stationnaire qui est emprisonnée dans une colonne et une phase mobile qui se déplace au contact de la première [15].

La structure chimique et les caractéristiques de quelques solvants sont représentées dans le tableau 1.1 suivant :

Tableau 1.1 : Structure chimique et caractéristiques de certains solvants [9].

Solvant	Formule Chimique	Téb. (°C)	ρ (g/cm ⁻¹)	η_D^{20}
Solvants aprotiques apolaires				
Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	69	0,655	1,3700
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	111	0,867	1,4918
Benzène	C ₆ H ₆	80	0,879	1,4987

Chloroforme	CHCl ₃	61	1,498	1,4397
Acétate d'éthyle	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	77	0,894	1,3675
Éther diéthylique	C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅	35	0,713	1,3472
Solvants aprotiques polaires				
Dichlorométhane (DCM)	CH ₂ Cl ₂	40	1,326	1,4187
Acétone	CH ₃ CO CH ₃	56	0,786	1,3537
Acétonitrile	CH ₃ CN	82	0,786	1,3417
Solvants protiques polaires				
Acide acétique	CH ₃ COOH	118	1,049	1,3697
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	79	0,789	1,3571
Méthanol	CH ₃ OH	65	0,791	1,3242
Eau	H ₂ O	100	1,000	1,3300

1.5. Impacts des solvants organiques

Il existe deux types d'impacts des solvants organiques : un impact direct sur la santé humaine et un impact indirect sur l'environnement.

1.5.1 Impact direct

Aucun solvant n'est inoffensif. Ils ont tous des effets sur la santé, variables selon les produits et la nature de l'exposition professionnelle, qui peuvent être locaux (picotements : sensations de piqûres, irritations) ou généraux (ou encore systémiques : vertiges, états ébrioux, intoxications aiguës, coma...).

Les solvants peuvent provoquer des affections cutanées, des atteintes du système nerveux (vertiges, paralysie...) provoquant le syndrome psycho-organique, du sang (anémie), du foie (hépatite), des reins (insuffisance rénale).

Ils peuvent également induire des cancers, ces effets toxiques ou ces pathologies apparaissent parfois plusieurs années après l'exposition [9].

A. Effet sur le système nerveux

L'exposition répétée aux solvants peut mener à des effets permanents variés sur le système nerveux central ou périphérique.

A.1 Effets sur le système nerveux central

Le système nerveux est le centre de la communication de l'organisme. Il est donc le plus sensible et le premier à montrer des effets dus à une exposition aux solvants. La majorité des solvants étant liposolubles altèrent la couche lipidique de la membrane de la cellule nerveuse.

À forte concentration, l'exposition aiguë à des solvants organique déprime le système nerveux.

À faible concentration, ils peuvent provoquer des perturbations psychomotrices telles que : troubles de la mémoire, vertiges et troubles de l'humeur...etc.

L'exposition chronique aux vapeurs de divers solvants peut engendrer un syndrome psycho-organique qui est un syndrome neurologique résultant d'une exposition professionnelle à des solvants d'une durée d'au moins 5 à 10 ans, caractérisé par des troubles émotionnels [9, 16, 17].

A.2 Effets sur le système nerveux périphérique

En ce qui concerne le système nerveux périphérique, l'exposition chronique à certains solvants comme n-hexane, méthylbutylcétone, le disulfure de carbone..etc, pourrait favoriser le développement d'une neuropathie périphérique.

Elle peut provoquer une atrophie axonale conduisant à des polyneuropaties périphériques qui se manifestent principalement par des symptômes de crampes musculaires, de faiblesse, de picotements et de douleur, surtout au niveau des membres inférieurs [8].

B. Effets sur la peau

Etant donné les propriétés lipophiles de la plupart des solvants, ils exercent une action dégraissante, d'où sécheresse, crevasses (déchirure) et irritation de la peau. Les solvants dissolvent le sébum de surface de la peau et les lipides de la couche cornée (la principale barrière de défense contre les irritants cutanés au niveau de cellules cornées de l'épiderme) qui en retiennent l'eau.

Ces effets entraînent aussi des altérations physiques et chimiques des membranes cellulaires, menant à une réaction cutanée de défense [8].

C. Effets sur les voies respiratoires(Inhalation)

Les poumons sont les organes où se font les échanges gazeux. Ils sont donc le siège de la respiration, qui permet l'absorption et l'élimination des gaz. La voie respiratoire représente la principale voie d'entrée des contaminants par l'inhalation de vapeurs de solvants toxiques qui peut entraîner une irritation des voies aériennes supérieures (bouche, nez,...etc) [18].

D. Effets sur le foie et les reins

Les effets hépatiques et rénaux associés à l'exposition aiguë au tétrachlorure de carbone et au chloroforme disparaissant en même temps que ces substances. Les solvants étant en partie métabolisés par le foie et éliminés par les reins, ces organes restent des organes cibles des solvants industriels chez l'homme, en dehors du cancer, que dans des circonstances de très forte exposition, notamment au trichloréthylène, au perchloréthylène et à la diméthylformamide pour le foie, au toluène et à l'éthylène glycol pour le rein [8].

E. Effets sur le système hématopoïétique

Le benzène est considéré comme le solvant le plus dangereux. Il est connu pour son action aplasante et leucémogène.

Bien qu'il soit actuellement soumis à une réglementation très stricte du fait de sa toxicité, on le retrouve en quantités non négligeables dans les carburants et comme impureté dans les autres solvants. Certains éthers de glycol et plusieurs solvants azotés sont aussi soupçonnés d'être hépatotoxiques [8].

F. Effets cancérigène

Plusieurs solvants, ou leurs métabolites, ont des propriétés mutagènes et/ou cancérigènes et/ou tératogènes.

L'action cancérigène du benzène (leucémies) n'est plus un thème de discussion. Il est classé dans le groupe I par l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer.

En revanche trois solvants chlorés, à très forte utilisation industrielle, le trichloréthylène, le perchloréthylène et le dichlorométhane, sont soupçonnés à divers degrés de cancéro-

généricité pour l'homme. D'autres solvants sont soupçonnés êtres cancérigènes, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le 1,2-dichloroéthane ont été classés comme potentiellement cancérigènes pour l'homme par l'international [8,19].

1.5.2. Impact indirect

L'impact des solvants organiques sur l'environnement est un sujet de plus en plus débattu, en raison de leur volatilité, ils se retrouvent dans l'atmosphère comme composés organiques volatils qui se dégradent et contribuent à perturber les équilibres chimiques. La grande majorité des solvants organiques sont des composés photo chimiquement réactifs qui contribuent à la formation de smog photochimique et d'ozone dans les basses couches de l'atmosphère.

Ils interviennent aussi dans la dégradation de la couche d'ozone dans les hautes couches de l'atmosphère (stratosphère). Cette surproduction d'ozone à un effet néfaste sur la végétation.

Les solvants organique rejetés permettant des émissions accrues à effet de serre ce qui entraînent des changements climatiques importants. Ils peuvent aussi mener à une contamination des eaux et des sols nuisible à l'environnement (par exemple écosystèmes aquatiques) [8].

CHAPITRE 2

LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE SÉPARATION

2.1 Introduction

Plusieurs secteurs industriels ont l'objectif de séparer des constituants d'un mélange. Cette séparation peut être réalisée avec plusieurs méthodes, telles que : la distillation (distillation simple ou fractionnée), le séchage avec ses types.

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les différents concepts liés à la méthode de distillation et de séchage.

La première partie présente le principe général de la distillation, les différents modes et techniques de la distillation, et l'équilibre liquide-vapeur.

La deuxième partie donne le principe de séchage et les méthodes réalisées pour le séchage des liquides.

2.2 Distillation

2.2.1 Principe général

La distillation est la principale opération utilisée industriellement pour la séparation et la purification des mélanges liquides, qui utilise la différence des points d'ébullition en mettant à profit la différence de volatilité (capacité à se vaporiser) entre des produits qui se trouvent mélangés et même dissous les uns dans les autres dans la matière première.

Ce procédé est utilisé dans les industries de pétrole, agroalimentaire et pharmaceutique. La distillation consiste à chauffer un mélange liquide, le composé le plus volatil s'évapore en premier, un liquide (distillat) est récupéré après la condensation de la phase vapeur, et la phase liquide non évaporée est le résidu (raffinat) [20].

2.2.2 Distillation des mélanges binaires et ternaires

Dans la distillation, un mélange alimentaire composé de deux composants ou plus est séparé en deux produits ou plus, y compris et souvent limité à un distillat de tête et à un fond, dont la composition diffère de celle de l'alimentation.

Le plus souvent, l'aliment est un liquide ou un mélange vapeur-liquide. Le produit de fond est presque toujours un liquide, mais le distillat peut être un liquide ou une vapeur ou les deux.

La séparation nécessite de former une deuxième phase de manière à ce que les phases liquides et vapeurs soient présentes et puissent se mettre en contact dans la colonne de séparation qui sert à augmenter la surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse, améliorant ainsi les échanges entre les phases pour un volume de colonne donné. Les composants ont des volatilités différentes, de sorte qu'ils se répartissent entre les deux phases à des degrés différents [21].

2.2.3 Mode de distillation

La distillation peut être réalisée de manière continue ou discontinue :

A. Distillation continue

En distillation continue, le mélange à traiter alimente la colonne de façon permanente, tandis qu'on soutire, à débits et compositions fixes un résidu en pied de colonne d'une composition de préférence plus proche possible du produit le moins volatil à chauffage direct.

Les vapeurs s'enrichissent en composés volatils et collectées en haut de la colonne, puis condensées, donc en tête de la colonne, on récupère ce condensat pour fournir d'une partie un distillat léger de composition voisine du produit le moins volatil et d'autre part du liquide (le reflux).

La séparation des constituants du mélange s'opère en continu et l'ensemble des paramètres reste constant (concentrations du distillat et du résidu, températures, débits de résidu et de distillat). Les séparations en mode continu sont les plus couramment utilisées par l'industrie, surtout dans les domaines de la chimie lourde et de la pétrochimie [20].

B. Distillation Discontinue

La distillation batch reste la méthode de séparation la plus largement utilisée dans l'industrie de traitement chimique par lots, tel que l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire, régénération de solvant.

Son principe de fonctionnement est simple et le processus très flexible permet de traiter différents mélanges de différentes compositions dans une même unité.

En distillation discontinue, parce que le régime est transitoire les compositions peuvent évoluer dans le temps en cours de fonctionnement. Cela peut alors permettre d'obtenir, pour un mélange de plusieurs constituants, une séquence de coupes de produits purs. L'opération discontinue présente l'inconvénient d'être plus difficile à contrôler et à

modéliser et aussi d'être grosse consommatrice en temps et en énergie, pour un débit de production donné [22 ,23].

2.2.4. Différents techniques de distillation

A. Distillation simple sous pression atmosphérique

La distillation simple est appliquée surtout à la purification des solvants volatils ou des composés ayant des températures d'ébullition très différentes.

Dans cette distillation, le ballon fait l'office d'un étage théorique car elle est réalisée sans colonne donc Il n'y a en fait qu'un seul contact entre le liquide et la vapeur, à la surface du bouilleur.

Pour améliorer la pureté du distillat en composé le plus volatil, il faudrait recueillir le distillat et répéter la distillation simple un grand nombre de fois [24].

B. Distillation fractionnée sous pression atmosphérique

La distillation fractionnée est un procédé de séparation des liquides par fractionnement, qui permet de séparer les différents constituants d'un mélange des liquides lorsque les points d'ébullition sont suffisamment proches les uns des autres.

Cette opération dégrade beaucoup d'énergie, elle se distingue par l'utilisation d'une colonne de séparation, qui permet une meilleure séparation des constituants du mélange [25].

C. Distillation avec rectification

La rectification est l'opération par laquelle on purifie les solvants bruts d'industrie obtenus par la distillation, elle a pour but d'enlever toutes substances étrangères à un solvant. Cette opération s'opère fort bien et d'une manière très régulière, mais elle est un peu lente quand on n'emploie pas de la vapeur à haute pression [26,27].

D. Distillation sous pression réduite

La distillation sous pression réduite permet de séparer des produits peu volatils ou fragiles à haut point d'ébullition.

La réalisation d'une distillation fractionnée sous pression réduite se passe sous l'abaissement de la pression et la diminution de la température d'ébullition d'un liquide. Elle présente néanmoins plusieurs avantages comme la distillation des composés dont le

point d'ébullition sous pression atmosphérique est supérieur à 180 °C et la distillation des produits qui se dégradent à la chaleur ou qui s'oxydent à l'air [24].

2.2.5 Equilibre liquide vapeur

La séparation des constituants d'un mélange liquide nécessite la connaissance des lois des équilibres liquide–vapeur, la composition des mélanges ici est exprimée en fractions moléculaires et représentée par x pour les liquides et y pour les vapeurs.

À l'équilibre thermodynamique, les composants d'un mélange se répartiront entre la phase vapeur et la phase liquide.

Pour les mélanges binaires, les données d'équilibre sont représentées dans des diagrammes montrant soit la température (T) en fonction des compositions vapeur (y) et liquide (x), soit composition de la vapeur en fonction de la composition du liquide, à la fois à une pression constante [22].

Considérons, dans un récipient clos, à une certaine température, un liquide en équilibre avec sa vapeur. Si le récipient est chauffé à pression fixée, trois domaines caractéristiques sont observables :

- Si ce liquide est réchauffé de plus en plus, les premières bulles de vapeur vont apparaître, le mélange est sous-refroidi (entièrement liquide). Cette température est appelée la température de bulle du mélange.
- Si le chauffage de récipient est continue, la fraction de vapeur croît jusqu'à une température où la dernière goutte de liquide disparaît. Cette température de rosée du mélange montre la fin du domaine biphasique (mélange liquide-vapeur).
- Au-delà de la température de rosée, seule la phase vapeur s'existe. En variant la composition du mélange binaire considéré, les températures de bulle et de rosée évoluent comme le montre le diagramme dans la Figure 2.1. Ce diagramme est le plus utilisé dans le domaine de la distillation.

A partir de ce diagramme, il est possible pour toute température pertinente dans le domaine Liquide-Vapeur de déterminer les couples (x , y) de concentrations liquide et vapeur en équilibre.

Sur ce diagramme, il est important de se rappeler que chaque point (x , y) correspond à une certaine température que l'on peut retrouver [20,28].

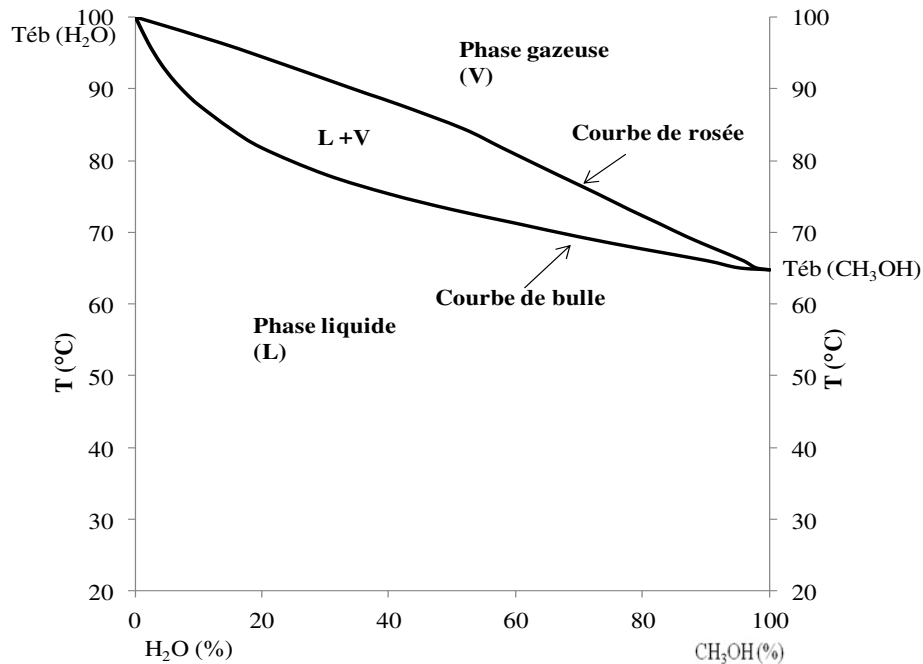


Figure 2.1 : Diagramme isobare pour un mélange binaire méthanol-eau à 760 mmHg [20].

A. Systèmes homogènes idéaux

Lorsque la phase liquide se comporte comme une solution idéale, puis :

- Toutes les molécules ont la même taille.
- Toutes les forces intermoléculaires sont égales.
- Les propriétés des mélanges dépendent uniquement des propriétés des composants purs.

Dans un mélange idéal homogène, le nombre de molécules d'un seul composant par unité de surface d'interphase vapeur-liquide sera inférieur à celui du composant exposé seul à la même surface qu'un composant pur.

Pour cette raison, le taux de vaporisation d'un composant par unité de surface sera plus faible dans un mélange que pour un composant pur.

Ceci peut être exprimé en termes de loi de Raoult, qui stipule que la pression partielle d'un composant dans la phase de vapeur p_i est fonction de la composition de ce composant dans la phase liquide x_i et la pression de vapeur $P_{vap\ i}$ du composant :

$$P_i = X_i \times P_{vap\ i}$$

P_i : La pression partielle d'un composant i dans la phase de vapeur.

X_i : La composition de composant i dans la phase liquide.

$P_{vap\ i}$: La pression de vapeur du composant i .

B. Systèmes homogènes non idéaux

Dans un mélange binaire idéal, les forces intermoléculaires entre deux molécules du composant A sont les mêmes que les forces entre deux molécules du composant B, et entre une molécule du composant A et une molécule du composant B.

Toutefois, ce n'est pas le cas pour la plupart des mélanges liquides réels. Les écarts par rapport à la loi de Raoult sont dus à des changements dans les forces intermoléculaires, dont le lien hydrogène joue un rôle important.

Un mélange liquide réel peut présenter des déviations positives ou négatives de la loi de Raoult, c'est à dire peut avoir une pression de vapeur plus ou moins élevée que le mélange idéal correspondant.

Les écarts positifs par rapport à l'idéalité sont plus fréquents lorsque les molécules sont différentes et présentent des forces répulsives.

Des écarts négatifs se produisent lorsqu'il existe des forces attractives entre des molécules de composants différents qui n'existent pas pour les molécules de l'un ou l'autre composant.

C. Mélanges hétérogènes

Un mélange peut aussi se composer de deux phases liquides, toutes deux à l'équilibre avec la phase vapeur.

La condensation d'un composant ne peut avoir lieu qu'à l'endroit restreint où les molécules de vapeur d'un composant sont en contact avec ses propres molécules en phase liquide.

Ainsi, la pression de vapeur d'une des phases liquides n'est pas affectée par la présence de l'autre phase liquide. La pression totale est la somme des pressions de vapeur des deux phases liquides [22].

D. Les azéotropes

L'écart à l'idéalité des solutions peut conduire à l'obtention d'azéotropes. Les azéotropes sont formés par des mélanges liquides présentant des points d'ébullition maximaux ou

minimaux. Celles-ci représentent, respectivement, des écarts négatifs ou positifs par rapport à la loi de Raoult.

À la composition de l'azéotrope, la vapeur et le liquide en équilibre ont les mêmes compositions. Si une seule phase liquide existe, le mélange forme un azéotrope homogène ; si plus d'une phase liquide est présente, l'azéotrope est hétérogène.

La séparation des mélanges azéotropes nécessite des séparations de type distillation plus complexes pour obtenir une pureté élevée des produits.

Cependant, dans plusieurs cas de mélange azéotropique, le point azéotrope est une fonction de pression totale et peut être déplacé ou fait disparaître en faisant varier la pression. Pour ces cas, une simple distillation pourrait être un choix préférable.

Dans les autres cas, un tiers composant qui est un solvant, doivent être introduits dans le système de séparation pour modifier la volatilité relative des composants d'origine dans le mélange [21,29].

Les courbes T vs x, y et y vs x pour les azéotropes sont présentés comme suit : [22]

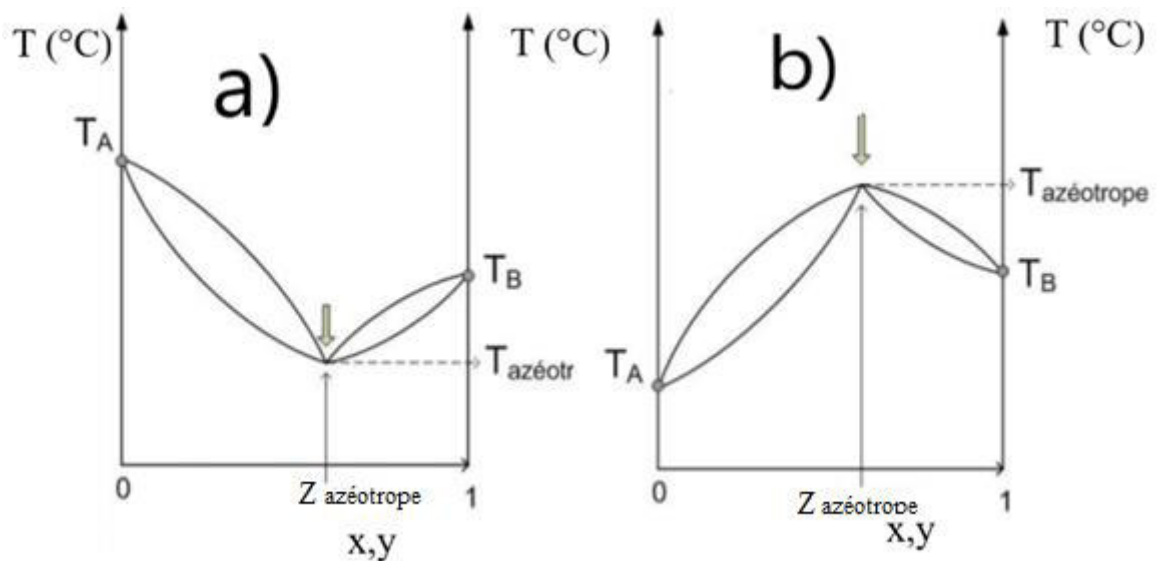


Figure 2.2 : Azéotrope à point d'ébullition : a) minimum et b) maximum [22].

2.3 Séchage

2.3.1 Définition

Le séchage est une opération essentielle dans les industries chimiques, agricoles, alimentaires, des polymères, des produits pharmaceutiques...etc.

Cette opération est peut-être la plus ancienne, la plus répandue et la plus diversifiée des opérations des unités de génie chimique.

Le séchage défini par la séparation d'eau des matières solides, liquides et gaz. Pour des solides, le séchage se fait par évaporation en appliquant la chaleur. Pour le séchage des gaz et des liquides, l'adsorption est utilisée [30].

2.3.2 Principe de séchage des liquides

Le séchage des liquides est une opération qui permet d'éliminer toute trace d'eau présente en liquide organique, utilisant plusieurs méthodes qui servent à la disparition progressive des molécules d'eau comme l'utilisation des agents desséchants et la distillation azéotrope avec un piège de Dean-Stark [31].

2.3.3 Méthodes de séchage des liquides

- **Séchage sur tamis moléculaire**

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la porosité des différentes zéolithes permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaires dans la séparation et l'adsorption sélective de molécules. La grande capacité d'adsorption de ces molécules fait de ces solides d'excellents adsorbants sélectifs [32].

Le tamis moléculaire est un déshydratant de synthèse qui permet de réaliser une déshydratation et une désacidification simultanées qui amènent le liquide ou le gaz traité à des teneurs en eau très faibles. Il est utilisé pour des taux d'humidité faibles et il peut être aussi régénérer par chauffage à partir de 350 °C [33].

Il existe ainsi des tamis nommés :

- 3Å pour un diamètre de pore de 3 Angstrom (0,0003 microns).
- 4Å pour un diamètre de pore de 4 Angstrom (0,0004 microns).
- 5Å pour un diamètre de pore de 5 Angstrom (0,0005 microns).

Le tamis 3A a des performances similaires au 4 A, le type le plus courant est le grade 4A (4 angström) et le type 3A présente la plus grande sélectivité pour l'eau. Le type 5A est utilisé par exemple pour la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air [34].

- **Séchage sur alumine activé**

L'alumine activée est produite par déshydratation thermique du trihydrate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il fonctionne comme desséchant par adsorption pour la déshydratation des liquides et des gaz.

L'alumine activée possède un réseau microporeux de 10 à 50 Å mais une partie très importante du volume poreux correspond à des pores plus grands. Elle présente une grande affinité pour l'eau, d'où son utilisation principalement dans le séchage des gaz.

La régénération se fait par voie thermique à 200-250°C. La capacité d'adsorption est la quantité de contaminant que l'alumine peut adsorber, pour les liquides elle augmente avec :

- La concentration du contaminant
- Son poids moléculaire

Elle diminue quand :

- La température augmente
- La concentration en autres substances également adsorbables augmente [34, 35].

- **Distillation azéotropique**

De nombreux composés forment avec l'eau des azéotropes qui empêchent leur déshydratation totale par distillation. C'est le cas par exemple de la plupart des alcools. Dans la distillation azéotropique, un troisième composé est introduit comme entraîneur qui doit être suffisamment volatil pour être strippé du produit de pied de la distillation.

Cet entraîneur est ajouté du mélange binaire à séparer pour créer un azéotrope approprié à température d'ébullition minimale sous pression atmosphérique. Cette méthode est employée pour séparer l'eau et l'alcool.

Après la condensation, il se forme deux phases liquides :

- La phase légère (mélange entraîneur-alcool) qui est riche en entraîneur. Cette phase est recyclée dans la colonne comme reflux.
- La phase lourde (mélange alcool-Eau-entraîneur) qui est riche en alcool et en Eau.
- La phase riche en eau est extraite et peut être traitée à nouveau par distillation pour extraire l'alcool et l'entraîneur [34,36].

- **Séchage par des agents desséchants**

Les desséchants sont des agents inorganiques, anhydres de déshydratation utilisés pour extraire l'humidité des liquides et des gaz, ils sont consommables pour la déshydratation des liquides organiques.

L'utilisation de ces agents est très courante dans les procédés de raffinage ou de chimie, en particulier lorsque la concentration en eau est très faible <1000 ppm.

Les différents types de desséchants peuvent être trouvés ; certains d'entre eux peuvent être régénérés par chauffage dans une étuve sèche ou dans un four, d'autres sont simplement consommés au cours du processus de déshydratation. Ce dernier type de solide laisse tomber d'une déshydratation plus profonde [37,38].

a. Les principaux agents desséchants

Tableau 2.1 : Caractéristiques des agents desséchants [14].

Desséchant	Vitesse de séchage	Intensité d'absorption	Capacité
MgSO_4	Rapide	Moyenne	Elevée
Na_2SO_4	Très rapide	Faible	Très élevée
CaSO_4	Lente	Très élevée	Faible
CaCl_2	Lente	Elevée	Elevée
KOH	Rapide	Elevée	Elevée
K_2CO_3	Assez lente	Moyenne	peu élevée

2.3.4 Humidité

Le terme humidité désigne le liquide contenu dans le corps solide, liquide ou pâteux, et devant être éliminé au cours du séchage [39].

A. Méthodes de mesure l'humidité

La détermination de l'humidité représente une étape clé de l'analyse des solvants organiques. Plusieurs méthodes ont été développées pour la détermination de la teneur en eau dans les solvants, les plus couramment utilisées sont :

A.1 Dean and Stark

La distillation Dean – Stark est devenue la méthode de référence pour la détermination de la teneur en eau dans des produits contenant des composés volatils, car la quantité d'eau est facilement isolable du reste du mélange grâce à un appareil de Dean-Stark.

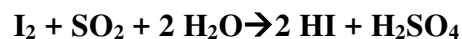
L'appareil de Dean-Stark est un montage de verrerie de laboratoire utilisé en synthèse organique pour extraire l'eau formée lors d'une réaction.

Ce dispositif consiste généralement en un tube de verre cylindrique vertical, souvent avec une graduation volumétrique sur toute sa longueur et se terminant par un robinet de précision à son extrémité inférieure, très semblable à une burette.

L'extrémité inférieure d'un condenseur à reflux s'insère dans la partie supérieure du cylindre et entre le condenseur et le cylindre se trouve un bras latéral incliné qui relie le cylindre à un ballon de réaction contenant le milieu réactionnel qui va chauffer [40- 42].

A.2 Titrage Karl Fischer

La méthode Karl Fischer pour la détermination de la teneur en eau est l'une des méthodes de titrage les plus fréquemment utilisées. Le principe de base de la méthode de KF est basé sur la réaction décrite par R.W. Bunsen :



La détermination de la teneur en eau par Karl Fischer est désormais réalisée au moyen de deux techniques différentes, en volumétrie ou en coulométrie.

Alors que le titrage coulométrique détermine la teneur en eau à l'état de trace, le titrage volumétrique permet de mesurer des teneurs de 100 ppm à 100 % et constitue la technique la plus répandue.

- **Principe du titrage**

L'échantillon est dissous dans un solvant approprié exempt d'eau, par exemple du méthanol.

Le réactif, contenant de l'iode, est ajouté au moyen d'une burette et réagit avec l'eau de l'échantillon.

Le point final du titrage, est déterminé avec un capteur à double pointe de platine par indication volta métrique [43].

CHAPITRE 3

MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Introduction

Notre étude a été réalisée au laboratoire du département de Génie des procédés de l'université de Saad Dahleb Blida 1

Ce chapitre comporte les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour le traitement des rejets issus du laboratoire de recherche de Génie chimique.

Les rejets étudiés sont :

- Hexane : Rejet d'une extraction solide-liquide.
- Ether de pétrole (40-60°C) : Rejet d'une extraction solide-liquide.
- Chloroforme : Rejet d'une extraction liquide-liquide. (Mélange hétérogène : solide-liquide).
- Acétate d'éthyle : Rejet d'une extraction liquide-liquide.
- Méthanol I : Rejet d'une extraction alcaloïdes (Mélange non miscible).
- Méthanol II : Rejet d'extraction d'alcaloïdes.
- Ethanol : Rejet d'une extraction solide-liquide.

Avant de commencer le traitement, un prétraitement est nécessaire pour les mélanges hétérogènes. Le traitement des rejets se fait par deux opérations :

- La première opération est la distillation dans deux configurations : la distillation simple et la distillation fractionnée
- La deuxième opération est le séchage, qui se fait soit avant ou après la distillation. en utilisant des agents desséchants et la distillation azéotropique avec un piège de Dean-Stark.

Pour identifier les solvants régénérés, plusieurs techniques de caractérisation ont été réalisées par la mesure des propriétés physique-chimiques.

3.2 Matériels

3.2.1 Les réactifs

- CH₃OH pour UV, IR, HPLC, ACS (AppliChem Panreac, ITW Companies).
- CHCl₃, Analytique (Biochem Chemopharma).

- C_6H_{14} , Général (BIOCHEM Chemopharma).
- $CH_3COOC_2H_5$, Analytique (BIOCHEM Chemopharma).
- CH_3CH_2OH , Général (BIOCHEM Chemopharma).
- Ether de pétrole 40-60°C, Solvant (Honeywell / Riedel-de Haën™).
- CCl_4 , (Riedel-de Haën AG Seelze-Hannover).
- C_8H_{18} , (JANSSEN CHIMICA).
- C_7H_{16} , (JANSSEN CHIMICA).
- $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, (Fluka Chemika).
- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Réactif analytique (BIOCHEM Chemopharma).
- Na_2SO_4 , (AppliChem Panreac, ITW Companies).

3.2.2 Appareillages

- Un réfractomètre d'abbe, Carl Zeiss Jena (annexe 2).
- Deux pycnomètres transparents en verre borosilicaté 3.3, calibrés à 20 °C, de deux volumes différents 5mL et 25 mL (annexe2).
- Un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), SHIMADZU (annexe2).
- Equipement de chromatographie en phase gazeuse (chromatographe), GC-17A SHIMADZU (annexe2).

3.3 Méthodes utilisées

3.3.1 Méthode de séparation par filtration

La filtration est une opération qui consiste à séparer les particules solides qui se trouvent dans le mélange à traiter, l'utilisation d'un filtre constitué de mailles qui laissent passer le liquide mais retiennent les particules.

• Matériel utilisé

- Bécher.
- Papier filtre.
- Entonnoir.

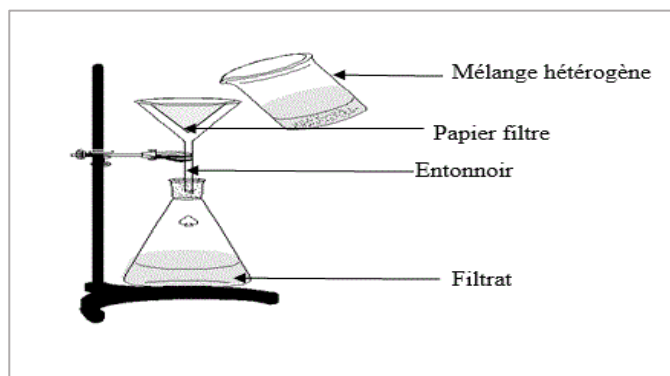


Figure 3.1 : Schéma d'un montage de filtration.

- **Mode opératoire**

Le mélange est versé sur un filtre qui laisse passer le liquide, mais retient les matières solides. Le liquide recueilli après la filtration constitue le filtrat est récupéré dans un récipient.

3.3.2 Méthode de séparation par décantation

La décantation est une opération permettant la séparation de deux phases liquides non miscibles de densités différentes. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur, en les laissant reposer.

- **Matériel utilisé**

- Ampoule à décanter.
- Bécher.

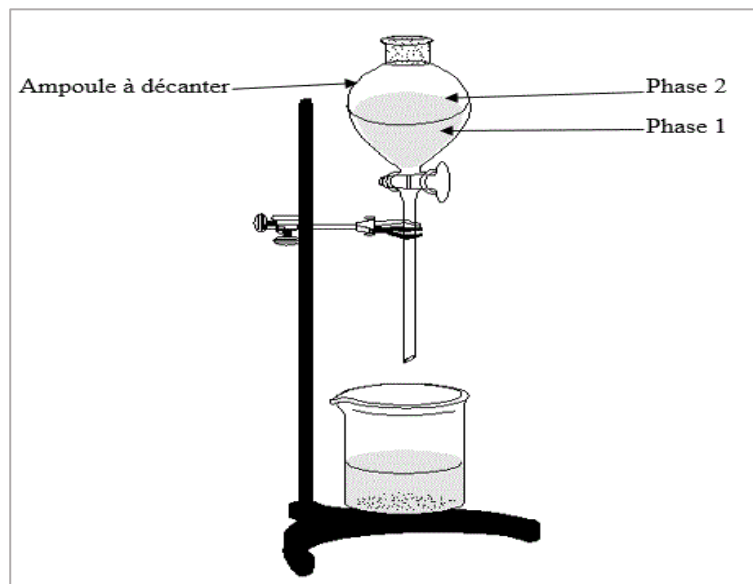


Figure 3.2 : Schéma d'un montage de décantation.

- **Mode opératoire**

D'abord il faut vérifier que le robinet est fermé, aussi il faut toujours prévoir un bécher sous l'ampoule en cas de fuite, ceci permet d'éviter les pertes de produit. Le mélange est versé dans l'ampoule. A l'aide d'un bouchon, l'ampoule est fermée pour faire l'agitation vigoureusement, ensuite elle est placée sur l'anneau, le bouchon est enlevé. Il suffit de laisser reposer le mélange pour que le liquide le plus dense se place en-dessous (Phase 1) du liquide le moins dense (Phase 2), et qu'apparaisse une surface de séparation horizontale entre les deux liquides, donc il est possible de récupérer la phase voulue à l'aide de robinet [6].

3.3.3 Distillation

A. Distillation simple

- **Matériel utilisé**

- Un ballon où l'on place le mélange à distiller.
- Un réfrigérant droit qui condense les vapeurs.
- Un thermomètre.
- Un ballon de récupération du distillat.
- Un plateau élévateur.
- Une allonge à distiller.
- Une tête de distillation.
- Une plaque chauffante.
- Un cristalliseur rempli avec l'eau.

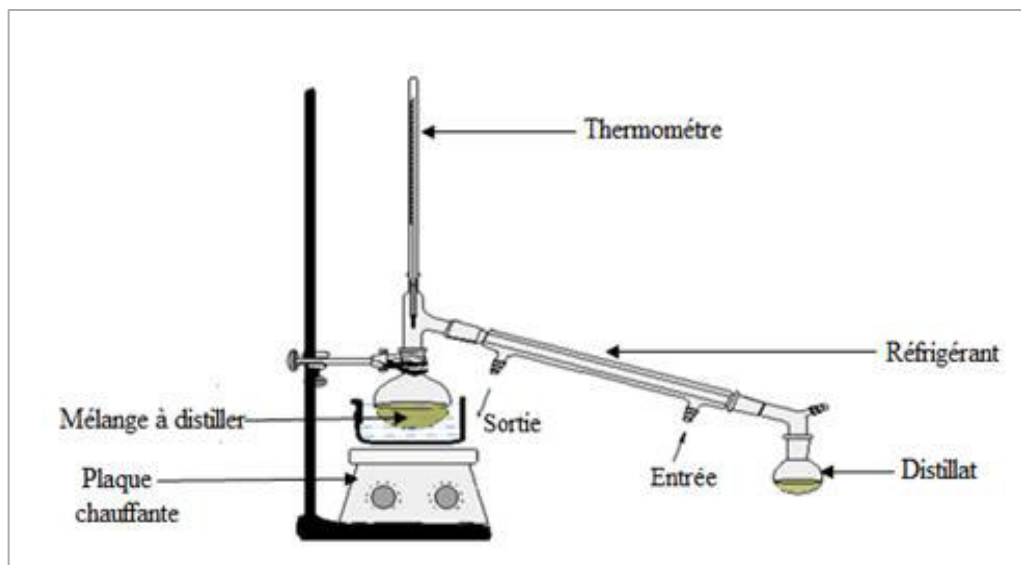


Figure 3.3 : Montage d'une distillation simple.

- **Mode opératoire**

L'opération consiste à placer le mélange à distiller dans un ballon, lorsque le mélange de liquides est chauffé, ils n'entrent pas tous en ébullition en même temps mais les uns à la suite des autres, en commençant par le plus volatil, c'est-à-dire celui dont la température d'ébullition est la plus basse. Le thermomètre de la tête de distillation donne une indication de la température des vapeurs. Cette température stagne à la température d'ébullition du distillat. Les vapeurs sont entraînées dans le réfrigérant pour être condensées puis récupérées dans le ballon. La distillation doit être arrêtée avant que la solution introduite dans le ballon soit totalement évaporée. [20]

B. Distillation fractionnée

- **Matériel utilisé**

Le montage doit se faire dans le même ordre que celui donné pour la distillation simple, en intercalant la colonne de Vigreux.

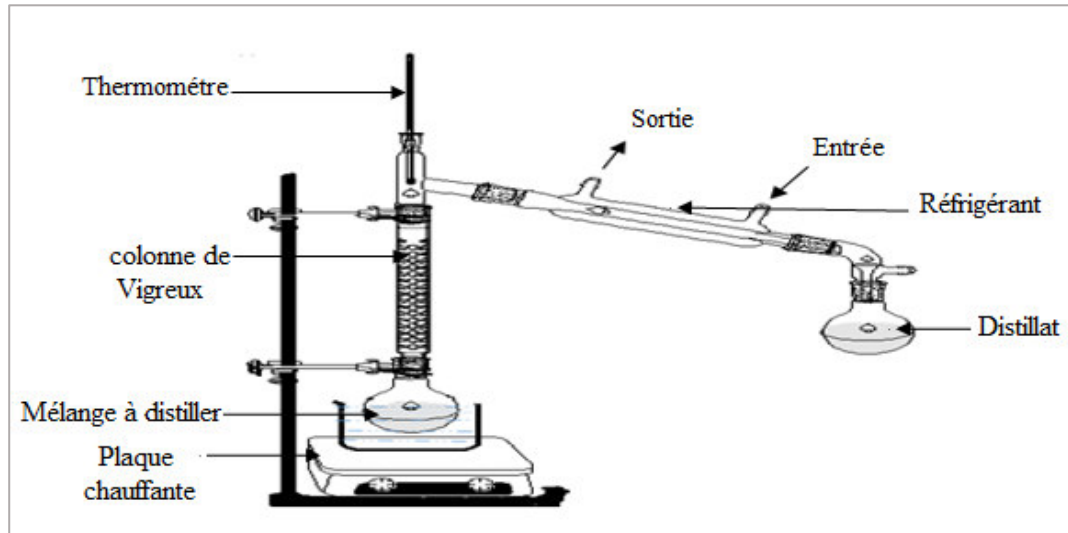


Figure 3.4 : Montage d'une distillation fractionnée.

- **Mode opératoire**

Le réactif à distiller est chauffé lentement jusqu'à l'ébullition. Cette ébullition correspond à la vaporisation du composé le plus volatil, comme lors d'une distillation simple, les vapeurs sont condensées pour obtenir un produit A pur, collecté dans un premier ballon. Un autre ballon de récupération remplace le premier ballon, la température du mélange liquide est en augmentation afin de recueillir chaque constituant séparément (B, C, ...). Plusieurs paliers de température correspondant à la vaporisation des différents constituants du mélange initial, donc il y a autant de paliers de température que de constituants. [20]

3.3.4 Séchage des liquides

a. Séchage par des agents desséchants

- **Matériel**

- Une balance.
- Une spatule.

- **Mode opératoire**

Pour effectuer le séchage, une petite quantité d'un agent desséchant (Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgSO_4) est ajoutée au liquide, sous une agitation de quelques instants pour que le desséchant agisse. Si les cristaux ont tendance à s'agglomérer et à coller aux parois, il faut en ajouter de nouveau, une fois l'agent reste en suspension fine, la solution est considérée sèche. La filtration est une deuxième étape pour récupérer le solvant organique sec, elle s'effectue à l'aide d'un papier filtre. Il est possible de récupérer l'agent desséchant utilisé par l'opération de filtration puis par séchage dans une étuve à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pour éliminer tous les traces d'eau et de solvant utilisés.

b. Le séchage par la distillation azéotrope avec un piège de Dean-Stark

- **Matériel**

- un piège de Dean-Stark.
- Un chauffe ballon.
- Un réfrigérant à boules.
- Un bécher pour la récupération de distillat.
- Un ballon de 250 ml.

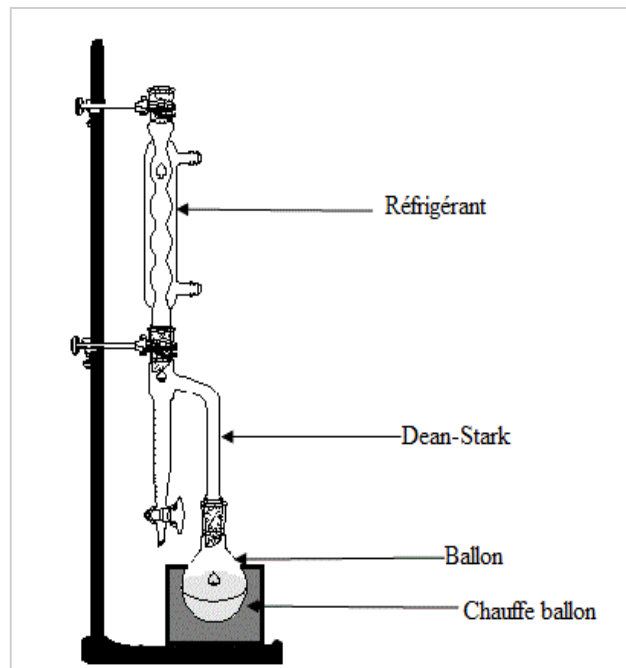


Figure 3.5 : Schéma d'un montage d'une distillation azéotrope avec un piège de Dean-Stark.

- **Mode opératoire**

Tout d'abord, cet appareil a besoin d'un écoulement continu de la circulation de l'eau. Le solvant organique (Ethanol, Méthanol) a été mis dans un ballon à fond rond, puis il est mélangé avec un solvant organique non miscible à l'eau (L'entraîneur). Dans ce cas l'entraîneur est l'hexane pur pour les deux solvants. Des pierres ponce ont été ajoutées au mélange, elles permettent de réguler l'ébullition en favorisant la formation des bulles de gaz au sein du liquide.

Le mélange gazeux est condensé par le réfrigérant à boules puis retombe dans le piège de Dean-Stark où se passe la séparation des deux composants, la couche la plus dense coule au fond du piège (eau), laissant la couche moins dense (Hexane) au-dessus et le solvant est renvoyé dans le ballon à ébullition. A la fin la couche d'eau (au-dessous) est drainée par le robinet [42].

3.3.5 Mesure de la teneur en humidité (taux d'humidité)

La teneur en humidité d'un produit est la quantité d'eau qu'il contient, elle s'exprime en pourcentage de la masse d'eau contenue dans le produit par rapport à sa masse sèche. Le mode de calcul et formule de la teneur en humidité est donnée par la relation suivante :

$$H(\%) = \frac{M_h - M_s}{M_s} \times 100$$

M_h : La masse de solvant humide [g].

M_s : La masse de solvant sec [g].

$H\%$: La teneur en humidité (taux d'humidité).

La teneur en humidité dans le cas de chloroforme, l'acétate d'éthyle, éther de pétrole et d'hexane est déterminée selon la perte par dessiccation, c'est à dire les solvants organiques sont séchés par des agents desséchants comme Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 .

Cette méthode consiste à peser l'échantillon avant et après le procédé de séchage (dessiccation), afin d'évaluer l'humidité du solvant à partir de la différence. Une distillation azéotropique avec un piège de Dean-Stark est aussi utilisée pour déterminer la teneur en eau, elle est appliquée seulement pour le méthanol et l'éthanol. [44]

3.3.6 Mesure des propriétés physiques

a) Mesure de densité

- **Matériel**

- Un pycnomètre.
- Une balance.

- **Principe de la densité d'un liquide**

L'instrument utilisé pour mesurer la densité est le pycnomètre de 5mL et 25mL. L'analyse est réalisée sur une balance adaptée. Trois pesées sont réalisées comme suit :

- M_V : La masse de pycnomètre vide et sec [g].
- M_e : La masse de pycnomètre rempli d'eau jusqu'au trait de jauge [g].
- M_L : La masse de pycnomètre rempli de liquide jusqu'au trait de jauge [g].

La masse de liquide contenu dans le pycnomètre s'exprime par : $m_L = M_L - M_V$

La masse d'eau contenu dans le pycnomètre s'exprime par : $m_e = M_e - M_V$

L'expression de la densité est donc : $d = \frac{M_L - M_V}{M_e - M_V} = \frac{m_L}{m_e}$ [45]

b) Mesure de l'indice de réfraction

- **Matériel**

- Un réfractomètre.

- **Mode opératoire**

D'abord le réglage de tirage des oculaires est très important pour avoir une vision nette du réticule et de l'échelle de lecture des indices de réfraction, et aussi la propreté de la surface par la nettoyer soigneusement (les deux faces apparentes des prismes) à l'aide de papier très doux.

A l'aide d'une pipette, une quantité suffisante de solvant est déposée sur la face horizontale du prisme réfractométrique, il est important que toute la surface du prisme soit recouverte de solvant.

La cache est refermé, il faut regarder dans l'oculaire et vérifier que le cercle bicolore est placé au centre du réticule, enfin la lecture de l'indice de réfraction est effectué à l'aide des échelles et aussi la température sur le thermomètre qui est fixé dans le réfractomètre. Les corrections de température se fait à l'aide d'une relation affine valable pour de faibles écarts de température :

$$\eta_D^{20} = \eta_D^T + 0.00045 \times (T - 20)$$

η_D^{20} : Indice de réfraction à 20°C.

η_D^T : Indice de réfraction à la température expérimentale lue.

T : la température expérimentale lue.

$a = 0.00045$: coefficient de correction. [14]

3.3.7 Analyses qualitatives et quantitatives

A. Spectrophotométrie infrarouge

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode rapide et facile.

Elle permet d'identifier les liaisons chimiques présentes dans un échantillon qui peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions [37,46].

- **Matériel utilisé**

- Un spectromètre infrarouge.

- **Mode opératoire**

Une petite quantité de KBr est finement broyée, déposée dans un moule puis comprimée sous pression réduite dans une presse hydraulique.

Elle est ensuite extraite du moule sous la forme d'une fine pastille d'environ 1 cm de diamètre.

A l'aide d'une seringue une goutte de chaque échantillon (solvants organiques) a été injectée dans la pastille de KBr, ce porte-échantillon (pastille KBr /produit) est placé dans le compartiment de mesure du spectre sur le trajet du faisceau incident pour traverser ensuite l'échantillon.

Les spectres IR ont été enregistrés par le détecteur du spectre prend l'absorption du rayonnement l'infrarouge par le produit à étudier. Les spectres sont enregistrés en transmittance.

B. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation la plus puissante et la plus fine pour séparer, identifier et quantifier les corps gazeux ou volatilisables dans un mélange homogène [47].

- **Conditions opératoires**

Tout d'abord, il est indispensable de déterminer les conditions opératoires qui influent sur le temps de rétention de l'élément à analyser. Dans ce travail, les conditions opératoires utilisées sont :

- La température du détecteur est $T_{\text{det}} = 220^{\circ}\text{C}$, elle est plus proche à celle de la chambre d'injection qui est $T_{\text{inj}} = 200^{\circ}\text{C}$.
- La colonne capillaire OV-17 (moyennement polaire) de 25 m de longueur et 0,25 mm de diamètre interne.
- La température de la colonne est de 40 jusqu'à 66 °C.
- Le gaz vecteur utilisé est l'azote à un débit de : 18 mL/min.
- La pression du gaz est de 80 mPa.

- a. **Identification qualitatif**

- **Matériel**

Equipement de chromatographie en phase gazeuse (chromatographe) présenté : il est constitué d'un four, d'un système d'injection, d'une colonne, d'un système de détection et d'un système de détendeur-régulateur.

- **Mode opératoire**

Après avoir régler l'appareil et fixer les températures des compartiments (injecteur, four, détecteur), à l'aide d'une micro seringue les analytes (solvants organiques) ont été introduit (le volume injecté est de 0,4 μL), cette étape est délicate, il faut laver la seringue après chaque utilisation pour éviter les contaminations.

Les analytes injectés ont été entraînés par un gaz vecteur dans le cas présent il s'agit de l'azote N_2 à l'intérieur du chromatographe à travers la colonne qui est contenue dans un four, dont la température est précisément ajustable et programmable à 40°C, depuis l'injecteur jusqu'au détecteur.

- C. **Analyse quantitatif avec étalon interne**

Cette méthode de quantification s'appuie sur le principe de la détermination de pourcentage de la pureté des solvants récupérés et d'évaluer l'efficacité des opérations

appliquée aux solvants par la comparaison d'un échantillon à un composé de référence (Etalon).

Cette opération consiste à déterminer la relation mathématique entre la réponse du détecteur et la quantité de substance analysée.

La hauteur et l'aire de pic dépend de la quantité d'échantillon, du débit de gaz vecteur, de la température de la colonne et celle du détecteur.

L'étalon interne doit remplir certaines conditions résumées ci-dessous :

- donner un pic parfaitement résolu.
- donner un pic de hauteur et d'aire comparables à celles des constituants à analyser.
- être absent dans l'échantillon de départ, mais en être chimiquement proche [37].

- **Matériel utilisé**

Equipement de chromatographie en phase gazeuse (chromatographe).

- **Mode opératoire**

Pour la préparation des solutions, un volume fixe soigneusement mesuré de l'étalon interne E (2mL) est introduit dans une quantité de solvant régénéré en faisant varier le volume injecté (1mL, 2mL et 3mL) pour réaliser une droite d'étalonnage.

Les solutions préparées sont analysées par CPG dans les conditions de l'étalonnage, donne un pic de l'échantillon analysée d'aire (A_i) et un pic étalon interne d'aire (A_E).

L'aire du pic A étant proportionnelle à la masse d'analyte (m_i) injecté ; le coefficient de proportionnalité k est appelé « coefficient de réponse ».

Chaque solvant a son étalon spécifique, le tableau suivant représente les étalons utilisés pour chaque solvant régénéré.

Tableau 3.1 : Etalons des solvants régénérés.

Solvant	Méthanol	Ethanol	Hexane	Chloroforme	Ether de pétrole	Acétate d'éthyle
Etalon	Ethanol	Acétate d'éthyle	Heptane	Tétrachloréthane	Octane	Ethanol

Le pourcentage de la pureté a été déterminé par les relations suivantes :

$$m_i = A_i K_i = \rho_i V_i$$

$$m_E = A_E K_E = \rho_E V_E$$

$$\bullet V_i = \frac{A_i K_i}{\rho_i} \quad (1)$$

$$\bullet V_e = \frac{A_E K_E}{\rho_E} \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} \rightarrow \frac{V_i}{V_E} = \frac{A_i K_i}{\rho_i} \times \frac{\rho_E}{A_E K_E}$$

$$\Rightarrow V_i = \frac{K_i \rho_E}{K_E \rho_i} V_E \times \frac{A_i}{A_E}$$

m_i : la masse d'analyte i [g].

m_E : la masse de l'étalon [g].

V_i : Le volume d'analyte i [mL].

V_E : le volume d'étalon E [mL].

K : Le coefficient de réponse.

A : La surface de pic.

ρ : La masse volumique du solvant [g/cm³].

La pente α de la courbe d'étalonnage obtenu lors du dosage du solvant régénéré dans l'étalon est déterminée par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{K_i \rho_E}{K_E \rho_i} V_E \rightarrow V_i = \alpha \times \frac{A_i}{A_E}$$

Après la détermination de volume d'analyte V_i , le pourcentage de la pureté est donc déterminé par :

$$P\% = \frac{V_S \times 100}{V_i}$$

P% : Pourcentage de la pureté.

V_s : Volume injecté (1mL, 2mL, 3mL). [48]

CHAPITRE 4

RESULTAT ET DISCUSSION

4.1 Introduction

Ce dernier chapitre présente les résultats des expérimentations effectuées sur les différents solvants régénérés ainsi que la discussion et l'interprétation de ces résultats obtenus.

4.2 Caractérisation des solvants régénérés

Le tableau 4.1 ci-dessous présente les caractéristiques des rejets à traiter avant et après l'opération de distillation.

Tableau 4.1 : Caractéristiques des rejets avant et après la distillation.

Solvant	Avant		Après				
	Couleur de rejet	V _{distillé} (mL)	Couleur de distillat	V _{résidu} (mL)	Durée (min)	Nombre de produits récupérés	
CH ₃ OH I	Transparent	155	Transparent	3	69	Phase1	Phase2
		43		6	28	4	1
CH ₃ OH II	Transparent	300	Transparent	3	114	2	
CH ₃ CH ₂ OH	Jaune	250	Transparent	2	155	1	
Ether de pétrole 40-60 °C CH ₃ (CH ₂) _n CH ₃ n= 3-5	Transparent	200	Transparent	2.5	95	4	
C ₆ H ₁₄	Transparent	200	Transparent	2	87	2	
CHCl ₃	Jaune	195	Transparent	3.6	23	1	
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Jaune clair	50	Transparent	12	45	1	

4.2.1 Température d'ébullition des solvants purifiés

Durant l'opération de distillation, on a distingué plusieurs paliers de température correspondant à un distillat ou une fraction récupérée d'un solvant.

Le tableau 4.2 suivant présente les températures d'ébullitions de chaque fraction pendant la distillation, ainsi que les températures d'ébullitions de référence.

Tableau 4.2 : Température d'ébullition des fractions obtenues. [49]

Solvant		Fraction récupérée	T _{éb} (°C)	T _{éb} réf (°C)
CH ₃ OH I	Phase 1	F1	45	65
		F2	56	
		F3	58	
		F4	64-65	
	Phase 2	F1	42	
CH ₃ OH II		F1	63	65
		F2	64-66	
CH ₃ CH ₂ OH		F1	74-75	78
CHCl ₃		F1	47- 50	61
CH ₃ COOC ₂ H ₅		F1	45	77
CH ₃ (CH ₂) _n CH ₃ n= 3-5		F1	42	40-60
		F2	51	
		F3	37	
		F4	34	
C ₆ H ₁₄		F1	31	69
		F2	65	

La régénération de rejet de l'hexane, méthanol I, méthanol II, l'éther de pétrole et d'éthanol via la distillation simple a permis d'obtenir plusieurs fractions.

Deux fractions de l'hexane dont la T_{éb} varie entre (31-65°C), la fraction 2 (F2) est proche à celle de référence par contre F1 est très loin, ce résultat nous a permis de supposer que F1 indique le pentane.

Quatre fractions obtenues de la première phase de méthanol I varie entre (45-65°C) et une seule fraction obtenue de la deuxième phase dont la T_{éb} est de 42°C.

La quatrième fraction F4 a la même T_{éb} de méthanol de référence, par contre les autres fractions ont des T_{éb} inférieur à celle de référence.

Deux fractions de méthanol II dont des $T_{éb}$ proches, la $T_{éb}$ de F2 varie entre (64- 66°C), elle est équivalente à celle de méthanol de référence (l'erreur relative est de ± 1).

Quatre fractions de l'éther de pétrole dont des $T_{éb}$ varie entre (34-51°C), F1 et F2 ont une $T_{éb}$ appartient au domaine de référence (40-60°C), par contre F3 et F4 n'appartient pas au ce domaine, ce qui nous a permis de supposer que les deux premiers fractions sont l'hexane et le pentane.

Une seule fraction d'éthanol de $T_{éb}$ varie entre (74 -75°C) est très proche à celle de $T_{éb}$ de référence.

La régénération de rejet de chloroforme et d'acétate d'éthyle à travers la distillation fractionnée a permis d'obtenir une fraction pour le chloroforme dont la $T_{éb}$ varie entre (47- 50°C) et une fraction d'acétate d'éthyle de $T_{éb}$ de 45°C. L'intervalle de ces deux températures d'ébullition est loin par rapport à la température d'ébullition de référence, ce qui indique une dégradation de composé qui donne des solvants formant des azéotropes. Donc, il faut faire les analyses complémentaires pour identifier ces deux fractions. Les mesures suivantes approchent plus des résultats.

4.2.2 Indice de réfraction des solvants distillés

Le tableau 4.3 ci-dessous présente les résultats de la mesure de l'indice de réfraction avant et après la régénération de chaque fraction obtenue, à la température T (°C) et à la valeur référencée à 20°C.

Tableau 4.3 : Indice de réfraction des fractions obtenues. [49]

Solvant		η_D^T	η_D^{20}	η_D^{20} Réf		
CH ₃ OH I	Avant	Phase 1	1,341	1,338	-	
		Phase 2	1,391	1,388		
	Après	Phase 1	F1	1,391	1,388	1,329
			F2	1,394	1,391	
			F3	1,392	1,389	
			F4	1,336	1,333	
	Phase2	F1	1,386	1,384		
CH ₃ OH II	Avant	Rejet	1,339	1,338	-	
		F1	1,333	1,331		

	Après	F2	1,331	1,329	1,329
CH ₃ CH ₂ OH	Avant	Rejet	1,365	1,365	-
	Après	F1	1,371	1,369	1,364
CH ₃ -(CH ₂) _n - CH ₃	Avant	Rejet	1,430	1,400	-
	Après	F1	1,380	1,377	
		F2	1,384	1,381	
		F3	1,388	1,386	
		F4	1,389	1,386	
CHCl ₃	Avant	Rejet	1,365	1,365	-
	Après	F1	1,444	1,444	1,445
C ₆ H ₁₄	Avant	Rejet	1,364	1,362	-
	Après	F1	1,377	1,375	1,375
		F2	1,378	1,376	
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Avant	Rejet	1,402	1,402	-
	Après	F1	1,373	1,373	1,372

La mesure de l'indice de réfraction se fait avant et après la régénération pour toutes les fractions obtenues à l'aide d'un réfractomètre, cette mesure permet d'éliminer les fractions qui sont un peu loin de référence.

Les résultats obtenus de méthanol I (F4), méthanol II (F2), hexane (F2) et l'éthanol traités sont dans les normes.

La valeur de l'indice de réfraction de l'éther de pétrole (F1) indique que cette fraction est très proche de l'hexane ainsi que la fraction 2 (F2) est proche de pentane.

D'autre part, la valeur de l'indice de réfraction de chloroforme et d'acétate d'éthyle est similaire à celle de référence.

4.2.3 Densité des solvants régénérés

La mesure de densité se fait uniquement pour les produits qui sont proches aux produits de références (purs).

La densité est mesurée à l'aide de deux différents pycnomètres, les produits mesurés par le pycnomètre 2 sont : CH₃OH I, CH₃OH II , CH₃CH₂OH, CHCl₃ et le reste est mesuré par le pycnomètre 1.

Les masses de ces différents pycnomètres sont représentés dans le tableau 4.4. suivant:

Tableau 4.4: Masses des pycnomètres utilisés.

M p	Mv	Me
Pycnomètre1 [g]	14,28	19,67
Pycnomètre2 [g]	21,16	45,68

M p : Masse de pycnomètre [g]

Le tableau 4.5 suivant présente les densités (d) des fractions traitées :

Tableau 4.5: Densités des fractions obtenues.

Solvant		M _L [g]	d	d _{Réf}
CH ₃ OH I	F4	50,52	0,789	0,791
CH ₃ OH II	F2	40,80	0,800	
CH ₃ CH ₂ OH	F1	41,12	0,814	0,789
CHCl ₃	F1	57,63	1,487	1,492
CH ₃ COOC ₂ H ₅	F1	20,38	1,137	0,902
CH ₃ -(CH ₂) _n -CH ₃	F1	17,89	0,669	-
	F2	17,94	0,679	
C ₆ H ₁₄	F2	18,18	0,648	0,659

Les résultats présentés dans le Tableau 4.5 montrent que les fractions obtenues par la distillation de méthanol I (F4),méthanol II (F2), hexane (F2) et de chloroforme (F1) , portent des densités équivalentes à celle de solvant de référence, par contre la fraction

d'acétate d'éthyle a une densité très supérieure à celle de référence (>1). Ce résultat nous a permis de supposer que cette fraction contient une quantité d'eau ou des acides.

L'extrait de la régénération d'éthanol (F1) a une densité un peu supérieure à celle de référence, ce qui implique que cet éthanol contient une faible quantité d'eau.

D'autre part la densité de la première fraction de l'éther de pétrole est très proche de l'hexane ainsi que la deuxième fraction (F2) qui est plus proche de pentane ($d=0,626$).

4.2.4 Humidité des solvants distillés

Le taux d'humidité des solvants distillés est calculé par la relation suivante :

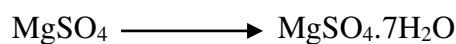
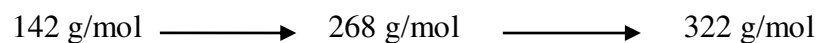
$$H (\%) = \frac{M_h - M_s}{M_s} \times 100$$

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 4.6 suivant :

Tableau 4.6 : Mesure de taux d'humidité des produits régénérés par la méthode de séchage par des agents desséchants.

Produit	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) _n CH ₃		CH ₃ COOC ₂ H ₅	CHCl ₃
	F2	F1	F2		
Agent desséchant	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄	CaCl ₂
M _h	55,73	11,24	10,17	44,83	305,22
M _s	50,30	9,87	8,83	37,71	294,48
M _{eau}	5,43	1,37	1,34	7,12	10,74
H%	10,79	13,8	15,17	18,88	3,6

- Lorsque les poudres des agents desséchants sont versées sur une phase organique humide, elles captent l'eau et s'agglomèrent :





Les résultats regroupés dans le tableau 4.6 représentent la teneur en eau dans les solvants étudiés grâce au séchage par des desséchants solides ioniques sont tout à fait avec la nature des solvants et leurs structures chimiques.

L'acétate d'éthyle en tant que solvant aprotique moyennement polaire s'enrichit plus facilement que les autres solvants apolaires aprotique comme le chloroforme, l'hexane et l'éther de pétrole.

De plus, la présence d'atome d'halogène au sein de la structure chimique du solvant réduit considérablement son affinité pour l'eau et le résultat obtenu pour le chloroforme est en parfaite harmonie avec la nature du solvant.

Il est intéressant de signaler que le sulfate de sodium reste le desséchant du point de vue quantitatif dans le cas idéal.

Tableau 4.7 : Mesure de taux d'humidité par la méthode de distillation azéotropique avec un piège de Dean-Stark.

Solvant		CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OH I	CH ₃ OH II
		1F	F4	F2
V _{mélange} (mL)	V _{ent} (mL)	40	30	30
	V _s (mL)	30	20	20
V _{eau} (mL)		12,5	20,5	21
H%		17	41	42

V_{ent} : volume de l'entraîneur [mL].

V_s : volume du solvant régénéré [mL].

V_{eau} : volume d'eau [mL].

Les résultats présentés dans le tableau 4.7 présentent le taux d'humidité des mélanges étudiés (solvant-entraîneur).

Il est difficile de déterminer la quantité d'eau exacte trouvée dans le solvant régénéré, car l'entraîneur contient une quantité d'eau inconnue.

Les résultats ont montré que le taux d'humidité pour les deux mélanges (CH₃OH I, CH₃OH II + l'entraîneur) (41-42%) est élevé par rapport au mélange (CH₃CH₂OH+ entraîneur) (17%) car les alcools sont des solvants portique polaire, leurs affinités pour l'eau est très élevés.

Pour faire une comparaison entre les produits de référence utilisés (purs) et les produits régénérés, un autre essai supplémentaire est effectué pour les solvants purs du laboratoire. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 4.8 suivant :

Tableau 4.8 : Mesure de taux d'humidité des solvants de référence.

Solvant		CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OH
V _{mélange} (mL)	V _{ent} (mL)	40	30
	V _L (mL)	30	20
Veau (mL)		12,7	24
H%		18	48

V_L : volume du solvant de référence (solvant pur) [mL].

Les résultats présentés dans le tableau 4.8 justifient que les solvants régénérés par distillation portent une quantité d'eau inférieure à la quantité trouvée dans les produits purs, ce qui confirme que les solvants régénérés sont de bonne qualité par rapport aux solvants purs initiaux.

4.6 Analyses qualitatives et quantitatives

4.6.1 Analyse qualitative par la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse qualitative d'IRTF a pour l'objectif d'identifier le solvant valorisé à partir de sa signature spectrale (empreinte complète spectrale).

Les figures 4.1-8 suivantes présentent les spectres des différents solvants régénérés.

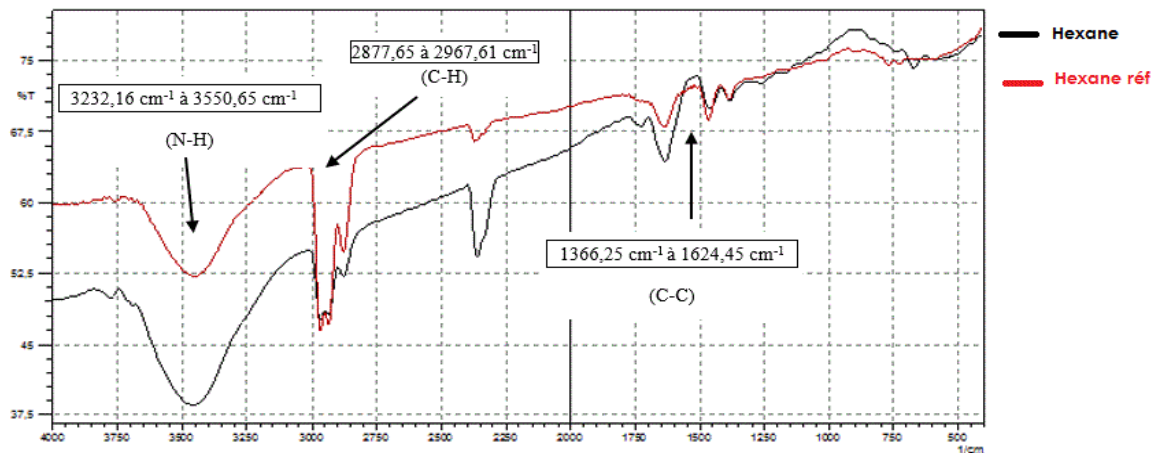
a) Analyse de C_6H_{14} régénéré

Figure 4.1 : Spectre infrarouge de C_6H_{14} régénéré (A).

Le rejet d'hexane a été fourni d'une source dans lequel l'hexane a été utilisé pour l'extraction d'une plante.

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier de fraction 2 de l'hexane (A) montre plusieurs pics. Un ensemble de pics de tailles larges localisés entre $3232,16$ à $3550,65$ cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de la liaison N-H liée, ce qui indique que l'hexane régénéré est contaminé par une substance végétale, c'est une preuve que le rejet d'hexane a été utilisé pour l'extraction d'une plante riche en alcaloïde.

Un autre ensemble de pics de tailles fines situés entre $2877,65$ à $2967,61$ cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de liaison C-H, suivi d'un autre ensemble de pics localisés entre $1366,25$ à $1624,45$ correspondent à la vibration de la liaison de C-C. Ces liaisons permettent d'identifier la structure d'hexane, en remarquant que le spectre infrarouge (A) est presque identique à celui de référence.

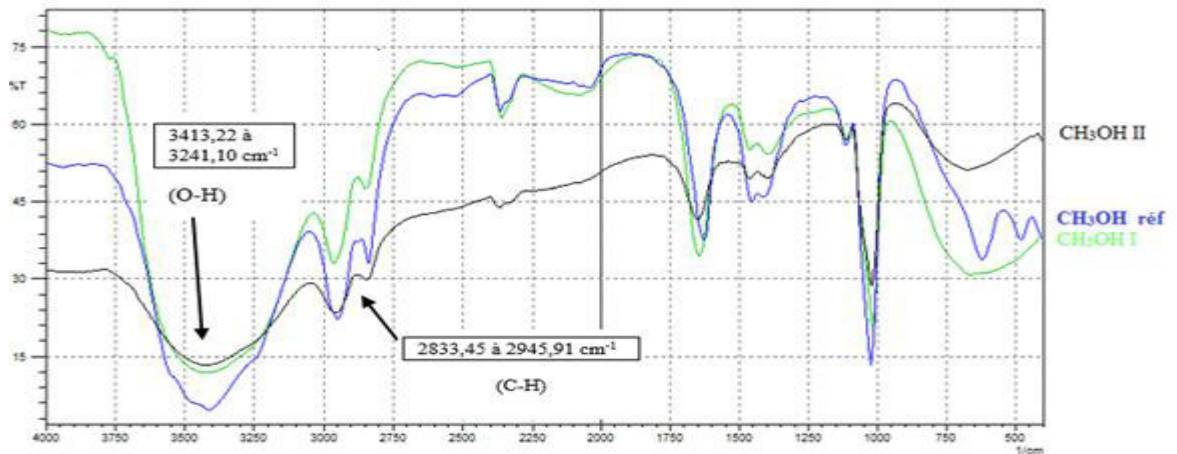
b) Analyse de CH₃OH I & II régénérés

Figure 4.2 : Spectre infrarouge de CH₃OH I (B) & CH₃OH II (C) régénérés.

Les deux spectres infrarouge à transformée de Fourier de F4 méthanol I (B) et F2 méthanol II (C) obtenues par la distillation sont identiques.

Ils sont composés de plusieurs pics, on remarque dans les deux spectres l'existence d'une bande large située à 3421,79 cm⁻¹ dans le spectre (B) et localisée entre 3413,22 à 3241,10 cm⁻¹ dans le spectre (C) correspond à la vibration de liaison O-H liée (liaison de hydrogène).

Un ensemble de pics de tailles moyennes sont localisés entre 2945,37 à 2832,93 cm⁻¹ dans le spectre (B) et localisés entre 2833,45 à 2945,91 cm⁻¹ dans le spectre (C) qui sont attribués aux vibrations de la liaison C-H de groupement méthyle et méthylène.

D'après ces résultats, nous avons constaté que les liaisons présentent dans les deux fractions sont très similaires que celui de méthanol de référence.

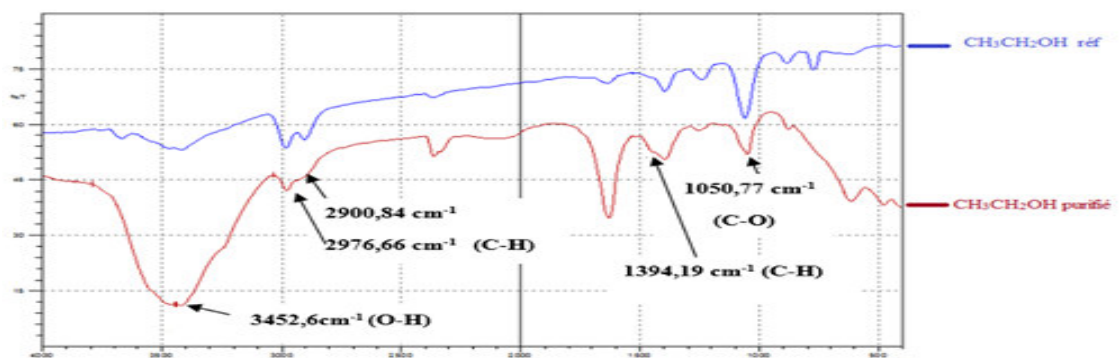
c) Analyse de CH₃CH₂OH purifié

Figure 4.3 : Spectre infrarouge de CH₃CH₂OH purifié (D).

Le spectre IRTF (D) de la seule fraction obtenue d'un rejet d'éthanol qui a été fourni d'une source dans lequel l'éthanol a été utilisé pour l'extraction d'une plante illustre la présence d'un ensemble des pics.

On voit apparaître un pic de petite taille au-delà de $3672,70\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la vibration de la liaison O-H libre, suivi d'une bande moyenne située à $3452,6\text{ cm}^{-1}$ spécifique à la vibration de la liaison O-H liée.

Un autre ensemble de pics apparaissent :

- entre $2976,66\text{ cm}^{-1}$ et à $2900,84\text{ cm}^{-1}$ caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison C-H de groupe alcane.
- un petit pic à $1394,19\text{ cm}^{-1}$ correspond à la déformation asymétrique des liaisons C-H.
- un pic fine à $1050,77\text{ cm}^{-1}$ correspond à la bande de liaison C-O des alcools primaires.

Ces résultats confirment la présence de la structure de l'éthanol, en comparaison avec le spectre similaire de référence.

d) Analyse de $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$ raffiné

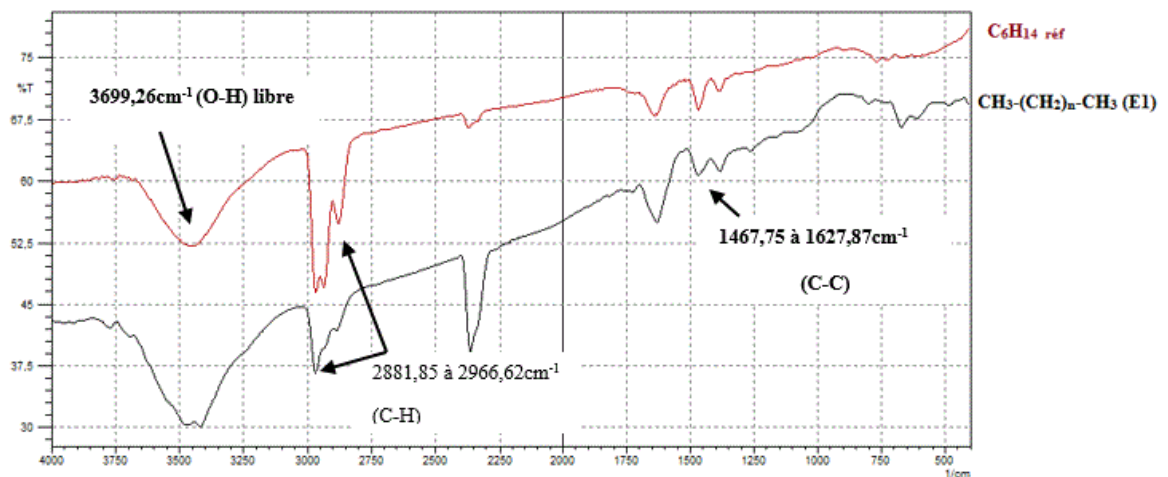


Figure 4.4 : Spectre infrarouge de la première fraction de $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$ raffinée (E1).

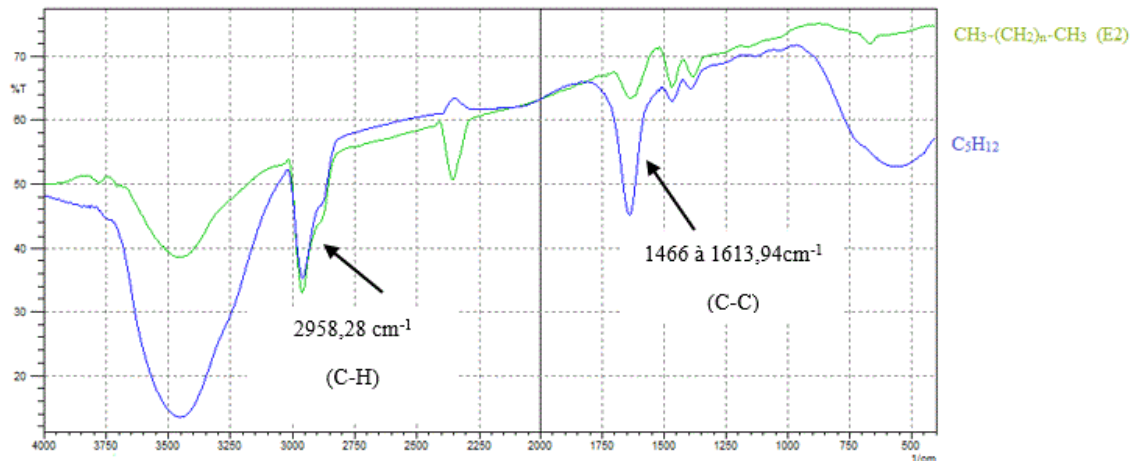


Figure 4.5 : Spectre infrarouge de la deuxième fraction de $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$ raffinée (E2).

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier de fraction 1 (E1) et 2 (E2) d'éther de pétrole illustrent plusieurs bandes.

Dans le spectre (E1), un ensemble de pics de petites tailles localisées entre $3699,26$ à $3772,14 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la bande de liaison O-H libre et un seul pic correspond à la même liaison est localisé à $3769,67 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre (E2).

On remarque aussi dans le spectre (E1) l'existence d'un ensemble de pics localisés entre $3415,50$ à $3473,75 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à la bande de liaison O-H liée.

Par contre dans le spectre (E2) cette liaison est représentée par une bande de taille moyenne située à $3454,13 \text{ cm}^{-1}$.

Un autre ensemble de pics remarqué dans le spectre (E1) situés entre $2881,85$ à $2966,62 \text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations de la liaison C-H de groupement méthyle et méthylène. Cette liaison est représentée sous forme d'un pic intense localisé à $2958,28$ dans le spectre (E2).

Les bandes restantes présentent des déformations de liaison C-H et des impuretés dans les trois spectres (E1), (E2) et de référence.

Ces résultats nous a permis d'identifier que la première fraction (E1) est équivalente à celle de l'hexane, ainsi que la deuxième fraction (E2), elle est équivalente à celle de pentane.

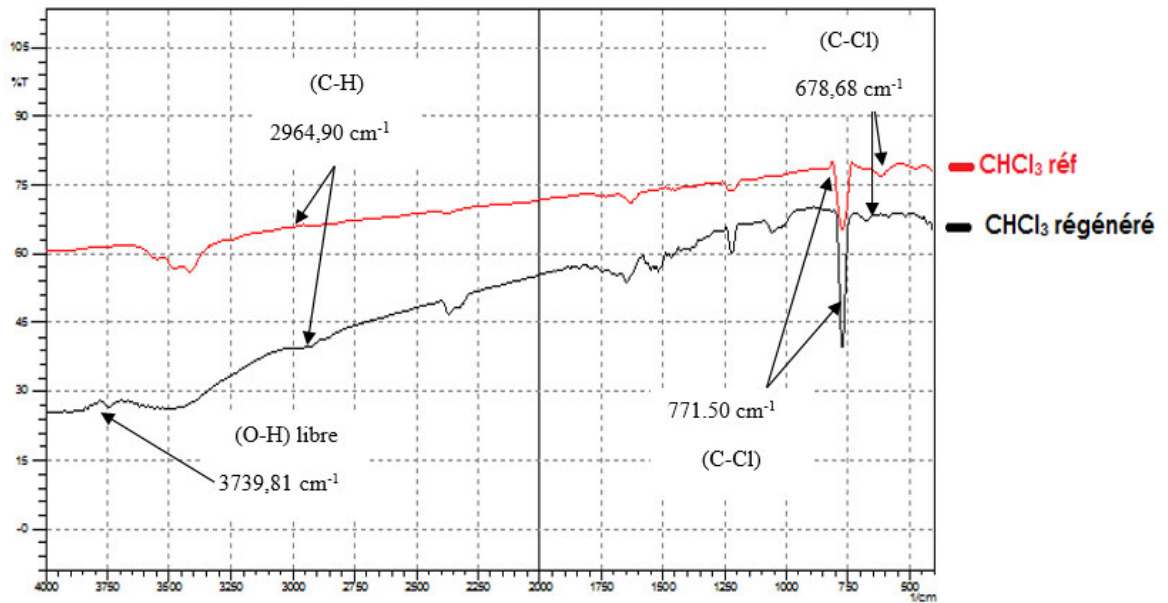
e) Analyse CHCl_3 traité

Figure 4.6 : Spectre infrarouge de CHCl_3 traité (F).

Le spectre d'IRTF obtenue par la distillation fractionnée présenté dans la figure F montre un pic de petite localisée à $3739,81 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de la liaison O-H libre, suivi d'une petite bande située entre $3494,24$ à $3451,83 \text{ cm}^{-1}$ spécifique à la vibration de la liaison O-H liée, ce qui indique la présence des traces d'eau.

Il montre aussi qu'une petite bande à $2964,90 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la bande de l'élongation de liaison C-H, un pic étroit et intense vers $771,50 \text{ cm}^{-1}$ et un autre petit pic à $678,68 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation de la bande de liaison C-Cl.

Cet ensemble des pics correspond à CHCl_3 . Il est équivalent à celui de référence.

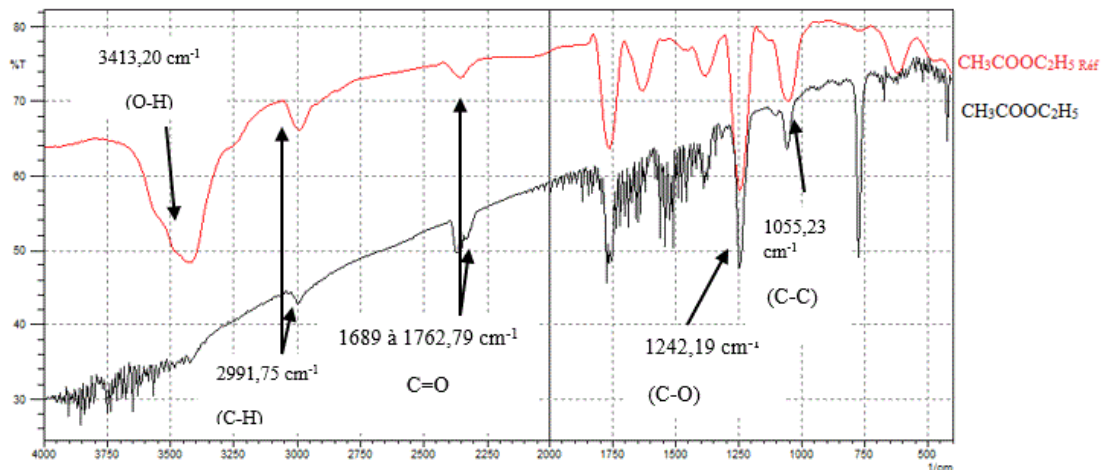
f) Analyse de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ régénéré

Figure 4.7 : Spectre infrarouge $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ régénéré (G).

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier d'acétate d'éthyle (G) obtenue par distillation est composé d'abord d'un pic de taille fine localisé à $3740,44 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de la liaison O-H libre suivi d'un pic de taille identique situé à $3413,20 \text{ cm}^{-1}$ spécifique à la vibration de la liaison O-H liée.

Un autre pic de petit taille situé à $2991,75 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-H de groupement méthyle et méthylène.

Un ensemble de pics de taille fines localisés entre 1689 à $1762,79 \text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à la vibration de la liaison C=O suivi d'un pic fine situé à $1242,19 \text{ cm}^{-1}$ spécifique à la vibration de la liaison C-O.

Un autre pic de taille fine localisé à $1055,23 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique à la vibration de la liaison C-C.

Ces résultats confirment la présence d'acétate d'éthyle dans cette fraction avec la présence des impuretés et en comparant avec l'acétate d'éthyle de référence, ils sont similaires.

4.6.2 Analyse par la chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les résultats suivants présentent les diagrammes des fractions régénérées obtenues par l'analyse qualitative de la chromatographie en phase gazeuse.

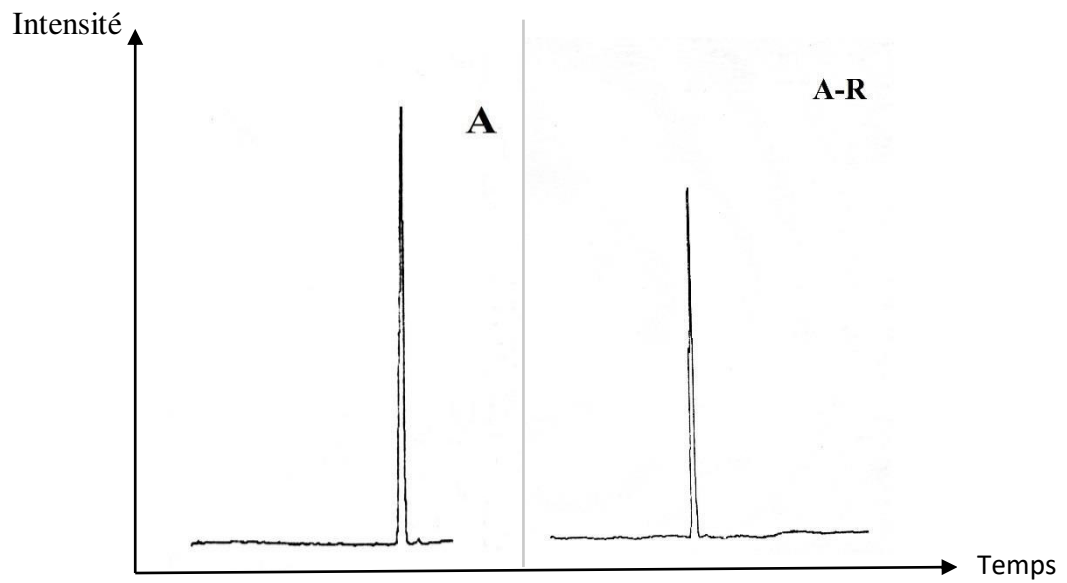
a) Analyse de C_6H_{14} régénéré

Figure 4.8 : Chromatogramme de C_6H_{14} (A) et sa référence (A-R).

Solvant	A	A-R
tr (min)	1,754	1,750

Le chromatogramme de l'extrait d'hexane qui est obtenu par la distillation simple montre une présence d'un pic élué à $tr = 1.753 \text{ min}$, ce pic est identique à celui de référence.

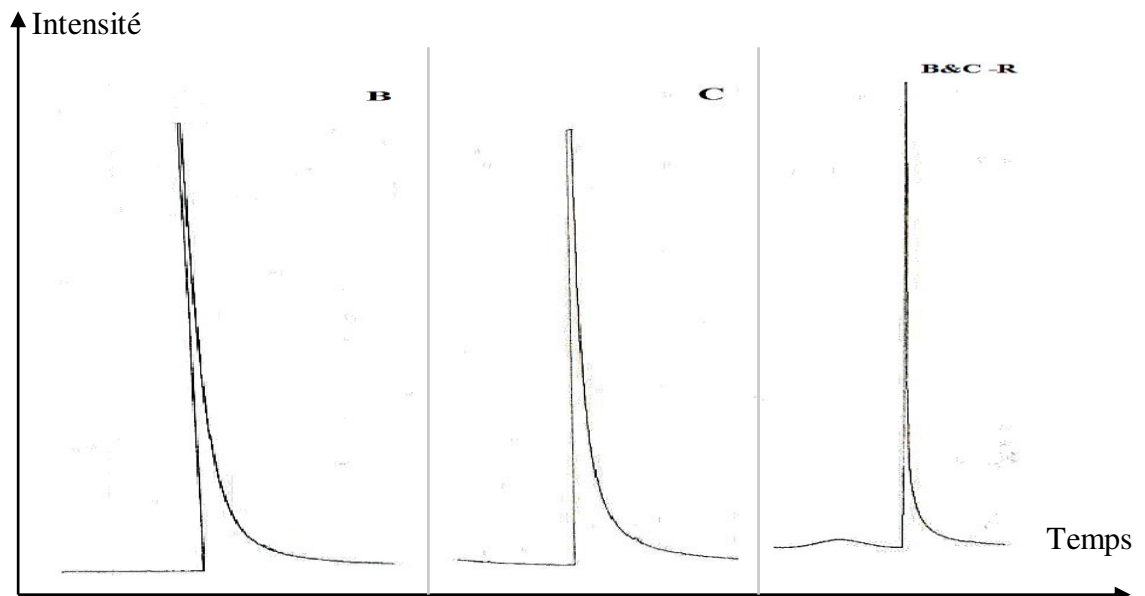
b) Analyse de CH_3OH I & II régénérés

Figure 4.9 : Chromatogrammes des CH_3OH I & II régénérés (B & C) et ses références.

Solvant	B	C	R
tr (min)	1.611	1.613	1.612

Le chromatogramme de méthanol I(B) soutiré par la distillation simple est identique à de méthanol II(C) et à celui de méthanol de référence (B&C -R)

c) Analyse de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ purifié

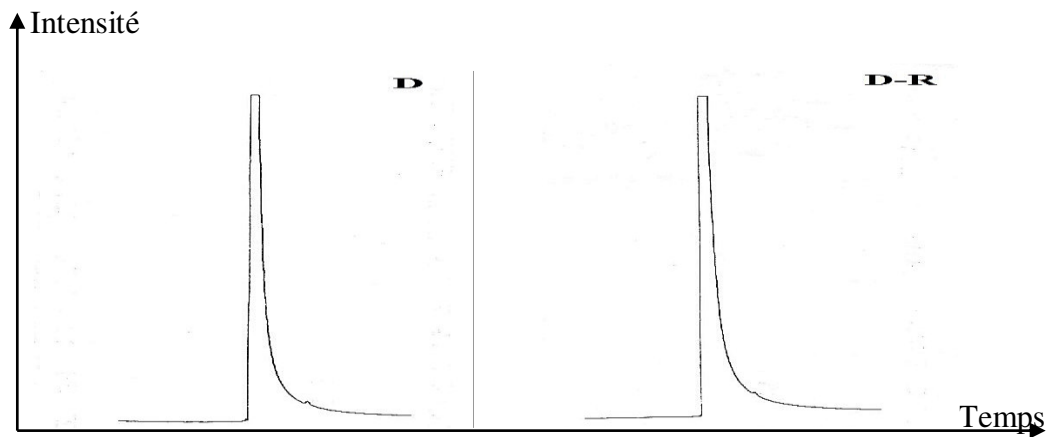


Figure 4.10 : Chromatogramme de l'éthanol purifié (D) et sa référence (D-R).

Solvant	D	D- R
tr (min)	1,671	1,667

Le chromatogramme de fraction d'éthanol(D) obtenue par distillation montre un pic de temps de rétention identique à celui de référence (D-R).

d) Analyse de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ raffiné

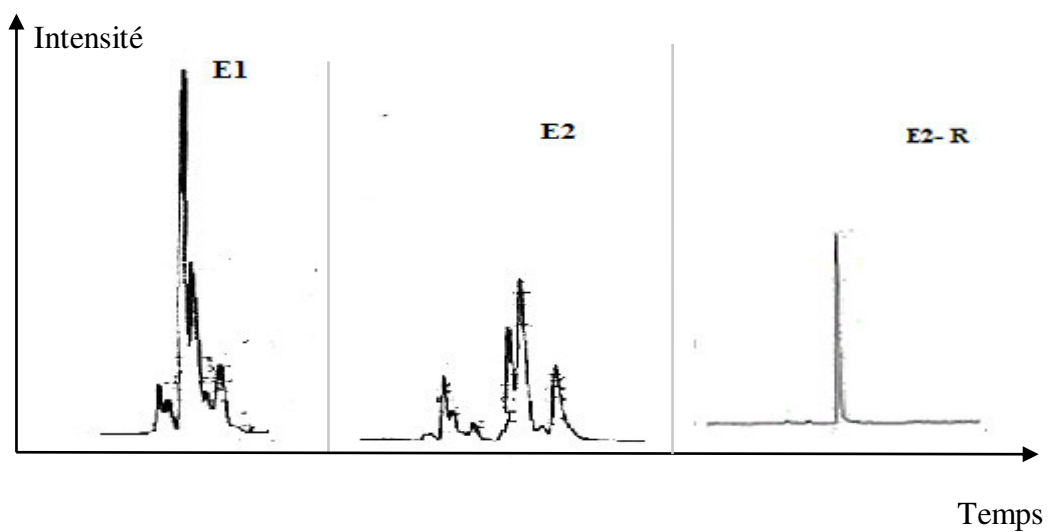


Figure 4.11 : Chromatogrammes des deux fractions de $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ (E1 & E2) et de C_5H_{12} de référence (E-R).

Solvant	E1	E2	E2-R
tr (min)	1.737	2.432	2,411

- Le chromatogramme de la première fraction de l'éther de pétrole raffiné donne un pic de $t_r = 1,737 \text{ min}$. Ce pic est équivalent à celle de l'hexane de référence (A-R).
- Le chromatogramme de la deuxième fraction de l'éther de pétrole présente un pic de $t_r = 2,432 \text{ min}$, ce dernier est identique à celle de pentane de référence (E2-R).

e) Analyse de CHCl_3 traité

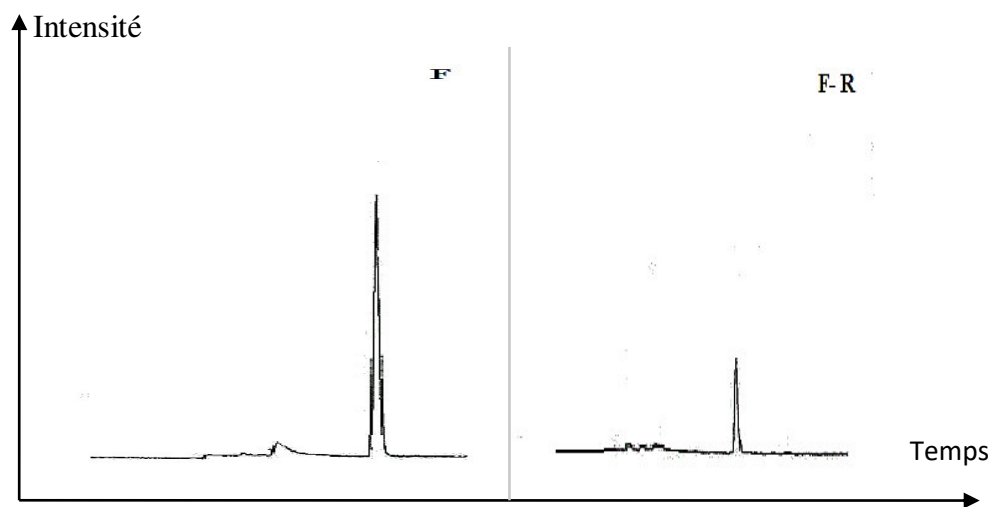


Figure 4.12 : Chromatogramme de CHCl_3 traité (F) et sa référence (F-R).

Solvant	F	F-R
tr (min)	2.714	2.722

Le chromatogramme de la fraction de chloroforme (F) illustre un pic de temps de rétention identique à celui de référence.

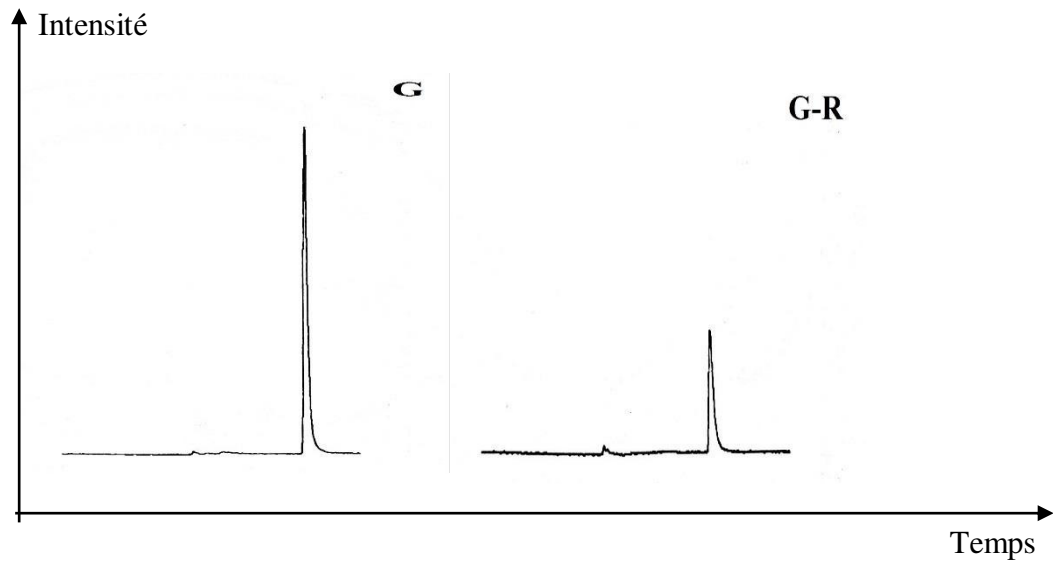
f) Analyse de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ régénéré

Figure 4.13 : Chromatogramme de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (G) et sa référence (G-R).

Solvant	G	G-R
tr (min)	2,705	2,717

Le chromatogramme de la fraction obtenue par la distillation d'acétate d'éthyle montre un pic élué de même temps de rétention d'acétate d'éthyle de référence.

A. Analyse quantitative par étalonnage interne en CPG

Dans cette méthode, la comparaison se fait individuellement de chacun des pics à évaluer au pic d'une substance étalon E, convenablement choisie, introduite en proportion connue dans le mélange à analyser. Il convient évidemment que le pic étalon ne soit confondu avec aucun des pics du chromatogramme.

La figure suivante présente le diagramme d'hexane régénéré obtenues par l'analyse quantitative de l'étalonnage interne en CPG.

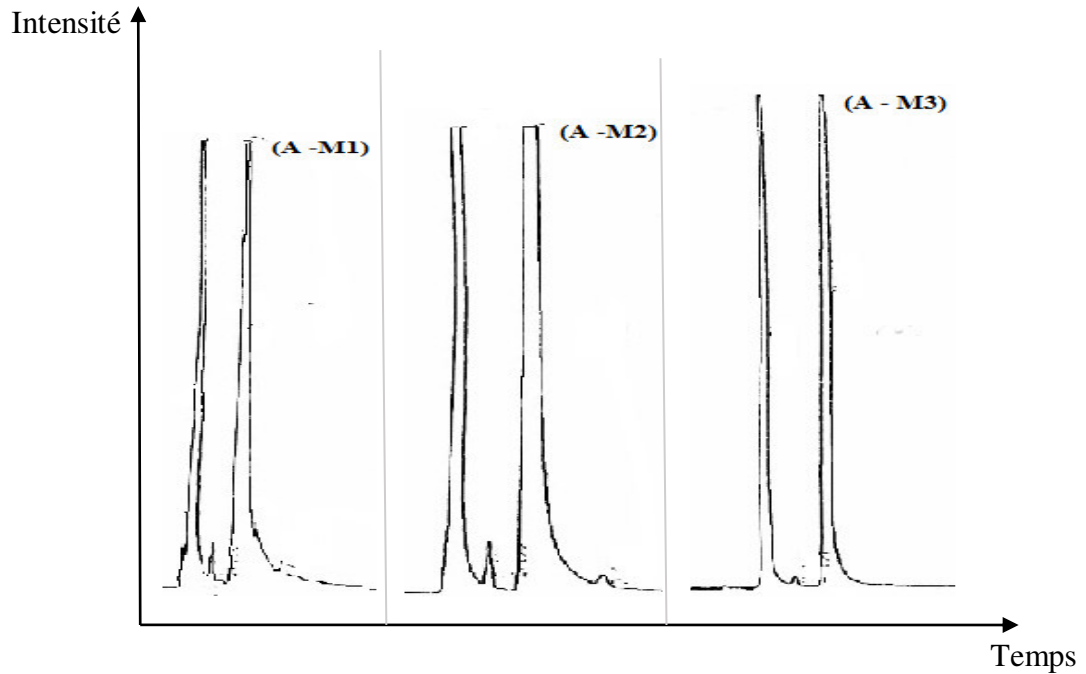


Figure 4.14 : Chromatogrammes obtenus par l'étalon interne du mélange hexane-étalon.

Solvant	Hexane	étalon
Tr (min)	1,754	1.626

Le tableau suivant présente les caractéristiques des mélanges d'hexane -étalon analysés par étalon interne.

Tableau 4.9 : Caractéristiques des mélanges analysés par étalon interne.

	Mélange1	Mélange 2	Mélange 3
V _{Hexane} (ml)	1	2	3
V _{Etalon} (ml)	2	2	2
A _{Hexane}	67 682	80 618	12 535
A _{Etalon}	221 665	147 507	14 823

$\frac{A_{\text{Hexane}}}{A_{\text{Etalon}}}$	0,3053	0,5465	0,8456
α	3.5548		
V_i	1,0833	1,9391	3,0003
P%	92,30	103,13	99,98

Les résultats obtenus montrent que les aires obtenues pour l'étalon interne sont effectivement sensiblement différentes, parce que le volume injecté n'est pas rigoureusement identique d'une analyse à l'autre.

La courbe d'étalonnage obtenue lors du dosage du solvant régénéré dans l'étalon est déterminée comme suit :

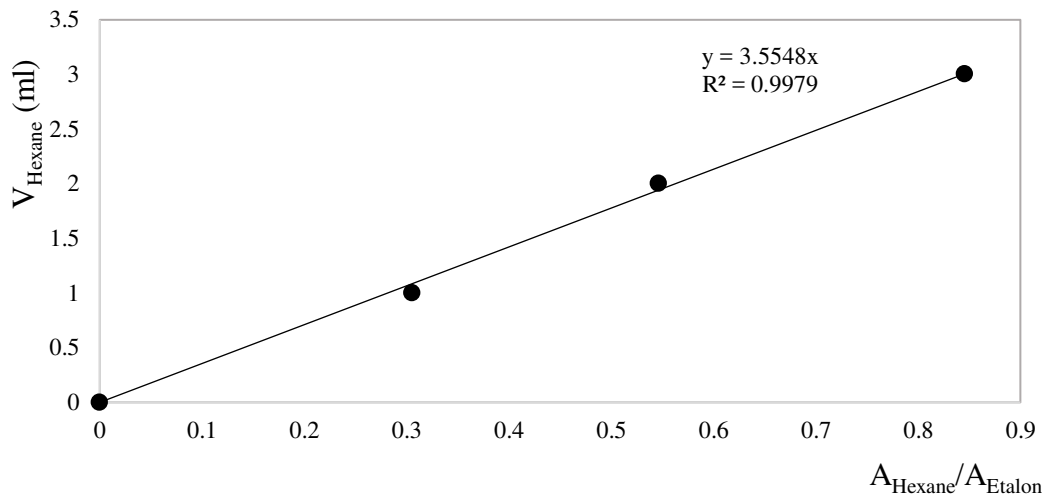


Figure 4.16 : Courbe d'étalonnage obtenue lors du dosage d'hexane régénéré dans l'étalon.

Le pourcentage de pureté de l'hexane est déterminé par :

$$P\% = \frac{\sum P\%}{3} = 98,47\%$$

Cette méthode de l'étalonnage interne est appliquée pour le reste des solvants régénérés (l'annexe 2). Le tableau suivant englobe le pourcentage de la pureté des solvants régénérés.

Tableau 4.10 : Pourcentage de pureté des solvants régénérés.

Solvant		C_6H_{14}	CH_3CH_2OH	CH_3OH II	$CH_3COOC_2H_5$	$CHCl_3$
Pureté de chaque Mélange (P%)	M1	92,30	72,99	111,19	87,23	73,82
	M2	103,13	113,39	86,40	102,52	109,36
	M3	99,98	101,01	97,99	100,80	101,92
Pureté de solvant régénéré %		98,47	95,80	98,53	96,85	95,04

Ces résultats montrent que le pourcentage de la pureté des solvants régénérés par distillation est élevé, donc c'est une indication que les solvants récupérés sont de haute qualité.

CONCLUSION

La dégradation de l'environnement causée principalement par les émissions rejetées pendant l'incinération des rejets des solvants organiques, conduisent à chercher d'autres solutions, économiquement rentables et plus respectueuses à l'environnement pour protéger la santé des êtres vivants.

L'objectif de ce travail était la régénération des rejets de solvants en vue de l'identification de ces solvants.

La méthodologie proposée s'articule en quatre étapes : le prétraitement des rejets (filtration et décantation), la distillation (Simple et fractionnée), le séchage des liquides et acquisition du spectre IR et chromatogrammes CPG. Du fait d'identifié ces solvants valorisés, des propriétés ont été recherchées tels que l'indice de réfraction, la densité, le taux d'humidité et la pureté.

Les résultats de la valorisation des rejets de solvants ont prouvés que :

- la régénération des solvants usés s'avère une meilleure solution pour le traitement des rejets. Elle est utilisée afin de satisfaire les normes environnementales et aussi pour des raisons économiques.
- La distillation est le procédé le plus performant en termes de qualité des produits, malgré une consommation énergétique importante. Son usage pour la régénération des solvants est considéré toujours comme une technique efficace pour la séparation et l'épuration des rejets des solvants organiques.
- Les solvants régénérés obtenus par distillation sont de bonne qualités, conformes aux normes de produits de qualités, qui ressemblent aux produits de laboratoire et peuvent être réutilisés au niveau du laboratoire
- La technique du séchage par des agents desséchants reste une technique économique, qui ne nécessite ni installations coûteuses, ni sources d'énergie. Elle est efficace lorsque la quantité d'eau dans les solvants n'est pas importante.
- Le taux d'humidité est autant une caractéristique de qualité qu'un important facteur de couts.
- La méthode de séchage par comparaison de la masse avant et après le procédé est la méthode la plus fréquente pour la détermination de l'humidité. Elle présente

néanmoins des pertes lorsque l'on utilise des solvants organiques volatiles. La méthode de Dean and Stark est donc la méthode la plus précise dans ce travail.

- En perspective, il serait intéressant de donner suite à ce travail en :
 - a. Optimisant la qualité de certains solvants qu'ils se dégradent et donnent des produits qui forment des azéotropes, il est préférable qu'ils soient traités par d'autres techniques de distillation telle que la distillation par reflux.
 - b. Utilisant le titrage Karl Fischer pour les mesures de la teneur en eau.
 - c. Optimisant la quantification en CPG en utilisant des étalons internes appropriés surtout pour les solvants polaires comme le méthanol.

Références bibliographiques

- [1] ARDAG (association pour le retraitement des déchets de l'automobile en Guyane) ,2009. Le Recyclage des solvants usés .La lettre N°7.Disponible sur http://www.ardag.site-fr.fr/upload/Lettres_ARDAG/N7-_LLA_Janvier-Fevrier_2009.pdf
- [2] Panorama ,2007/2008. La pollution de l'eau d'origine industrielle .Disponible sur http://www.bretagne.developpementdurable.gouv.fr/IMG/pdf/pano_20072008_4_Eau_cle037b3c.pdf
- [3] Djilani,C. Zaghdoudi,R. Djazi,F .Bouchekima ,B. Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif. Revue des Energies Renouvelables Vol. 15 N°3 (2012) 407 – 415, Skikda, Algérie.
- [4] Mirakoff,A .Eberlin, L. Gesnel C. Messaraa, C,2008.Le recyclage. Projet tutoré 1ère année. Université Robert Schuman, Strasbourg.
- [5] Stravinskaite A, Gonzalez J, P. Impact de la production des déchets sur l'environnement. France. Le Samedi 28 janvier 2012[en ligne] disponible sur : <https://owl-ge.ch/travaux-d-eleves/article/impact-de-la-production-des-dechets-sur-l-environnement>.
- [6] Charreau A, Cavalle R, Séchage : Théorie et calculs, Technique de l'ingénieur, J 2480 ,1-23, (1991).
- [7] Barul C, 2017.Exposition professionnelle aux solvants et risque de cancer des voies aéro-digestives supérieures. Thèse de doctorat. L'université de Paris-Saclay (sud).
- [8] Gérin M. (2002).Solvants industriels. Ed. Masson, pp : 257, Paris.
- [9] Benabdallah Hassiba, 2016. Techniques d'extraction, de purification et de conservation. Thèse de doctorat. Sciences de la Nature et de la Vie. Université Ferhat Abbas de Sétif.
- [10] Békro Yves-Alain, Mamyrbékova-Békro Janat. Cour de chimie organique, L2. Université Nangui Abrogoua SFA.
- [11] Saivin S, Lavit M, Houin G. Les glycols. Revue Française des Laboratoires, avril/mai 2000, N°322. Pp 69-65.

- [12] Seyed Mohammad Hossein Sajjadi, 2013. Étude des extractions de composés organiques à l'aide de liquides ioniques et nanoparticules d'oxydes de métaux[En ligne] Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [13] Christine Boust, Benoit Sallé, INRS, Paris. Recycleurs de solvants. Aide-mémoire technique. ED 6047, 2eme édition mai 2009.
- [14] Mesplede J & Saluzzo C.(2004).100 manipulations de chimie organique et inorganique. Capes et agrégation de sciences physiques.
- [15] Pr. Salghi R. Chromatographie. Cours d'analyses physico-chimique des denrées alimentaires II, GPEE, 1ère année. ENSA Agadir.
- [16] Zayed J ,Panisset M, Mergler D .(2003). Système nerveux.Chap27. Environnement et santé publique-Fondements et pratiques, pp.701.Gérin, M.; Gosselin, P.; Cordier, S.; Viau, C.; Quénel, P.; Dewailly, E., rédacteurs. Edisem Inc. / Editions Tec & Doc, Acton Vale / Paris.
- [17] Khayati Nasreddine, 2004, Évaluation du risque de l'exposition aux solvants dans le secteur de la transformation du cuir[En ligne] Thèse de mastère spécialisée en médecine de travail. Université de Tunis El Manar.
- [18] Gilles Lapointe, Ph. D. (2004) Notion de toxicologie. Bibliothèque nationale du Québec.
- [19] Lindbohm M.L, Sallmén M, Kyyrönen P, Kauppinen T, Pukkala E.2009.Risk of liver cancer and exposure to organic solvents and gasoline vapors among Finnish workers. Publié au nom de l'Union internationale de lutte contre le cancer (UICC).
- [20] Lakhdar Aggoune ,2015. Détection de défauts dans les procédés industriels par l'utilisation des méthodes d'identification paramétrique. Thèse de doctorat présentée à la Faculté de Technologie. Université Ferhat Abbas de Sétif.
- [21] Seader J.D, Ernest Henley J .Separation process principles.2ndEdition, Copyright 2006 John Wiley& Sons. United States of America.
- [22] Sorensen. (2014)Distillation : Fundamentals and Principles. Ed. Gorak Andrzej & Sorensen Eva. Design and Operation of Batch Distillation.
- [23] Varga Viktória, 2006, Distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification et dans une colonne inverse. Thèse de doctorat. L'université des sciences techniques et économiques de Budapest de Toulouse.

- [24] Bernard A.S, Clède S., Emond M, Monin-Soyer H, Quérard J, Dunod, 2014. Techniques expérimentales en chimie.
- [25] Brennan.J. (2018). Types of Distillation (Sciencing).
- [26] Malepeyre M, F. (1890).Distillation des grains et des melasses. Ed. Albert larbalétrier, Paris.
- [27] Berbat E. (septembre 1890).Les appareils de distillation et de rectification. Ed. Masson, Paris.
- [28] Grandjean B. Distillation & Extraction. Notes de cours(2013).
- [29] Muhammad Afiq Zubir. Energy Procedia, (2017).Systematic design of energy efficient extractive distillation column for azeotrope mixture. Published by Elsevier L. pp2636–2641, Malaysia.
- [30] Mujumdar A, S. (2007). Handbook of industrial drying.3rd edition.Ed by Majumdar Aran United State of America.
- [31] Cheymol N ,23/03/2009. Séchage d'une phase organique. Ecole nationale de chimie physique et biologie / RNChimie. Paris.
- [32] Hemri Amina, 2012.Addition de Michael de dérivés 1,2-Dicarbonylé en milieu hétérogène. Thèse de Magister. Université d'Oran.
- [33] Rijey A. (2013). Le gaz naturel de la production aux marchés. Edition Technip, Paris.
- [34] Séchage des liquides. Disponible sur <http://processs.free.fr/Pages/VersionMobile.php?page=0710> [consulté le 19/03/2019].
- [35] Wauquier J.P. (1998).Le raffinage de pétrole. Procèdes de séparation. Edition Technip. Paris.
- [36] Vishesh H. Shah and Rakesh Agrawal. (2014) Distillation : Fundamentals and Principles. Conceptual Design of Zeotropic Distillation Processes. Chap 7. Ed. Gorak Andrzej & Sorensen Eva, pp : 271-303.
- [37] Mendham J, Denney, Barnes, Thomas, traduction et révision scientifique de la 6ème édition par Toullec J .Mottet Met, (2000), Analyse chimique quantitative de Vogel.
- [38] Augier F, Boyer C, Vassieu M .Liquid Drying by Solid Desiccant Materials: Experimental Study and Design Method.*IFP*, (2008), N°6, pp. 713-722, France.

- [39] Chalal .N (2007). Etude d'un séchoir solaire fonctionnant en mode direct et indirect. Thèse de magister. Université Mentouri – Constantine.
- [40] Chemat S&F, Tomao V. (2012) Green solvents I properties and applications in Chemistry. Limone as green solvent for extraction of natural products. chap 5. Ed. Ali Mohammad. Inamuddin, London.
- [41] Nicoud J, F. Montage de Dean-Stark.Faculté de Chimie Université de Strasbourg.
- [42] Kanna A.R ,Chinnan R, Savi S.M.A,Khan. M.A, Khan M.A.R. Estimating the Amount of Moisture Content in Crude Oil Samples. Institute of Engineering &Technology. Volume 6, (February 2017), PP. 59-62, India.
- [43] Mettler -Toledo AG. 2013. Les bases de titrage théorique et pratique.
- [44] Houhou Hatem, Etude théorique et expérimentale du séchage solaire de certains produits agro-alimentaires. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra.
- [45] Kohl P, juin 2006. T.P N°2. Mesures de densités. Ecole nationale de chimie physique et biologie. Paris.
- [46] Taleb Imane ,2013. Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose. Thèse de doctorat. L'Université de Reims Champagne-Ardenne, France.
- [47] Burgot G & Burgot J, L.3^{eme}édition(2011). Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications. Paris.
- [48] Perrin J.F mise à jour 2002/2008. Dosage en chromatographie en phase gazeuse CPG. Paris.
- [49] Johnson Matthey company A. Alfa Aesar (2008/2009). Research chemicals, metals and materials. USA.

Annexes

1. Calcul de pourcentage de pureté des différents solvants régénérés par la méthode de l'étalon interne.

1.1 Calcul de pourcentage de pureté de méthanol II traité

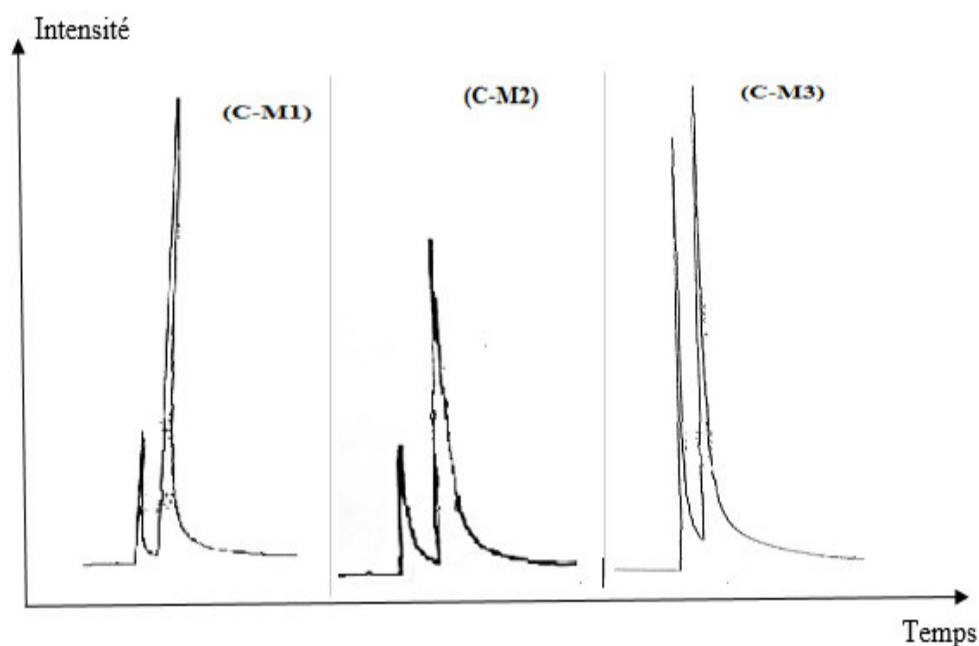


Figure 1.1.1 : Chromatogrammes obtenus par l'étalon interne du mélange méthanol II – étalon.

Solvant	Méthanol II	Etalon
tr (min)	1,613	1,667

Tableau 1.1.1 : Caractéristiques de méthanol II traité analysés par étalon interne.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
V Méthanol (mL)	1	2	3
V Etalon (mL)	2	2	2
A Méthanol	12 341	4457	25648
A Etalon	114 059	16004	69634
$\frac{A \text{ Méthanol}}{A \text{ Etalon}}$	0,1081	0,2784	0,3683
α	8,3116		
V _i	0,8993	2,3147	3,0613

P%	111,19	86,40	97,99
----	--------	-------	-------

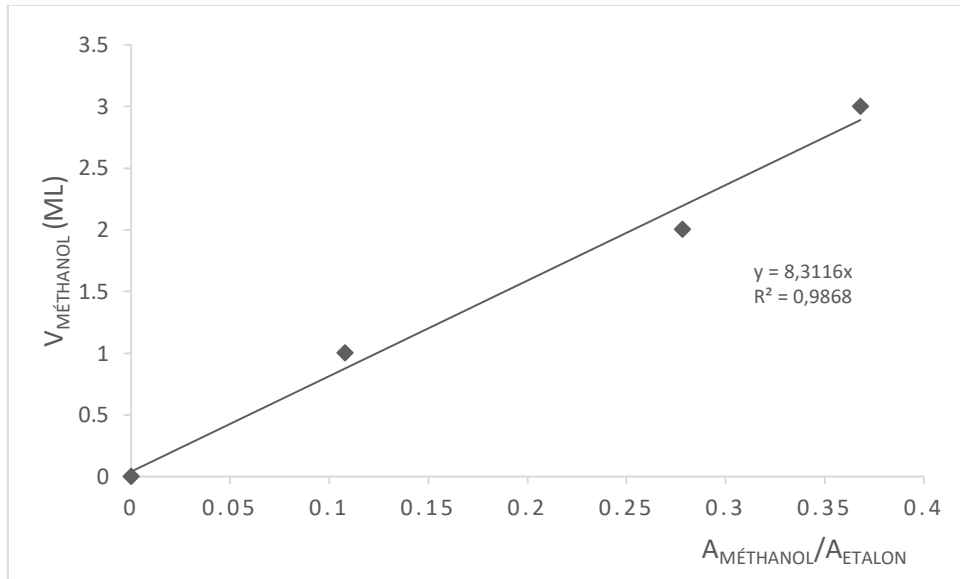


Figure 1.1.2 : Courbe d'étalonnage obtenu lors du dosage de méthanol II traité dans l'étalon.

1.2 Calcul de pourcentage de pureté d'éthanol régénéré

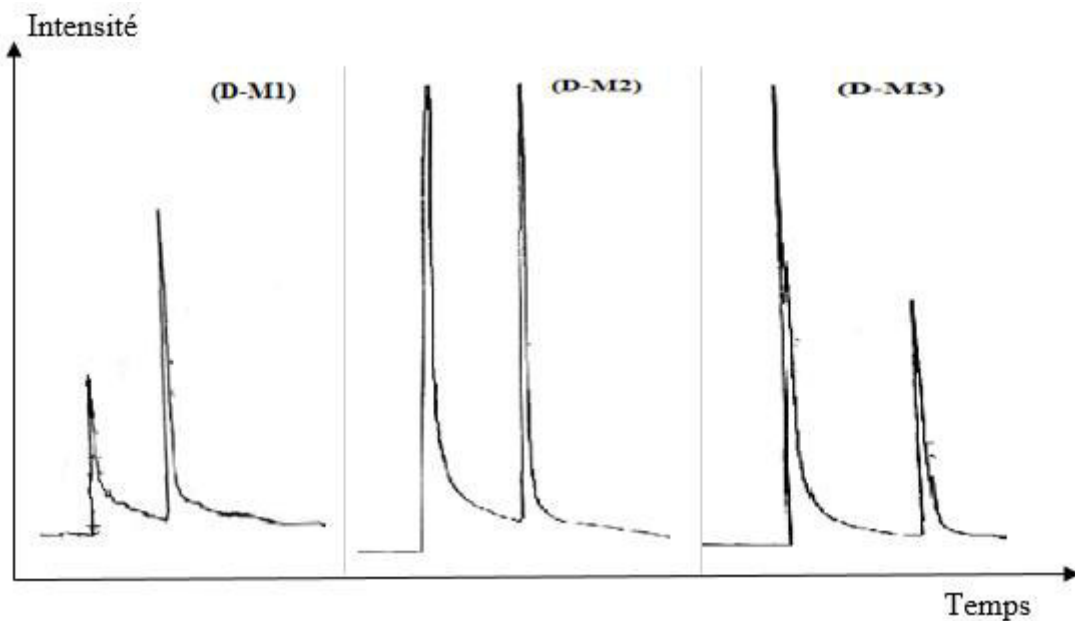


Figure 1.2.1 : Chromatogrammes obtenus par l'étalon interne du mélange Éthanol- étalon.

Solvant	Ethanol	étalon
tr (min)	1,671	2,717

Tableau 1.2.1 : Caractéristiques d'éthanol régénéré analysés par étalon interne.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
V _{Ethanol} (mL)	1	2	3
V _{Etalon} (mL)	2	2	2
A _{Ethanol}	22 804	91 109	18 098
A _{Etalon}	55 120	171 040	20 179
$\frac{A_{Ethanol}}{A_{Etalon}}$	0,4137	0,5326	0,8968
α	3,3112		
V _i	1,3698	1,7637	2,9697
P%	72,99	113,39	101,01

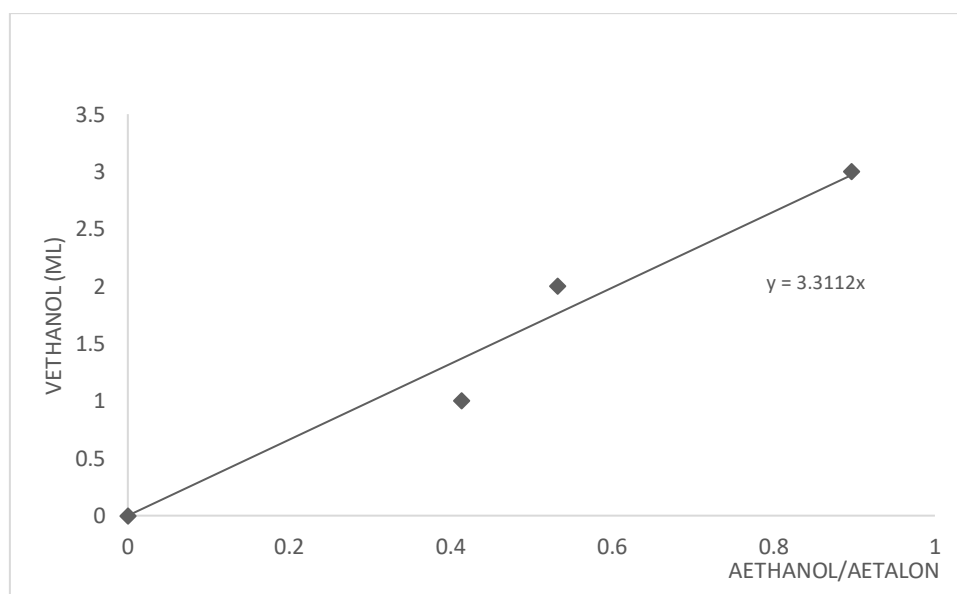


Figure 1.2.2 : Courbe d'étalonnage obtenu lors du dosage d'éthanol régénéré dans l'étalon.

1.3 Calcul de pourcentage de pureté de chloroforme valorisé

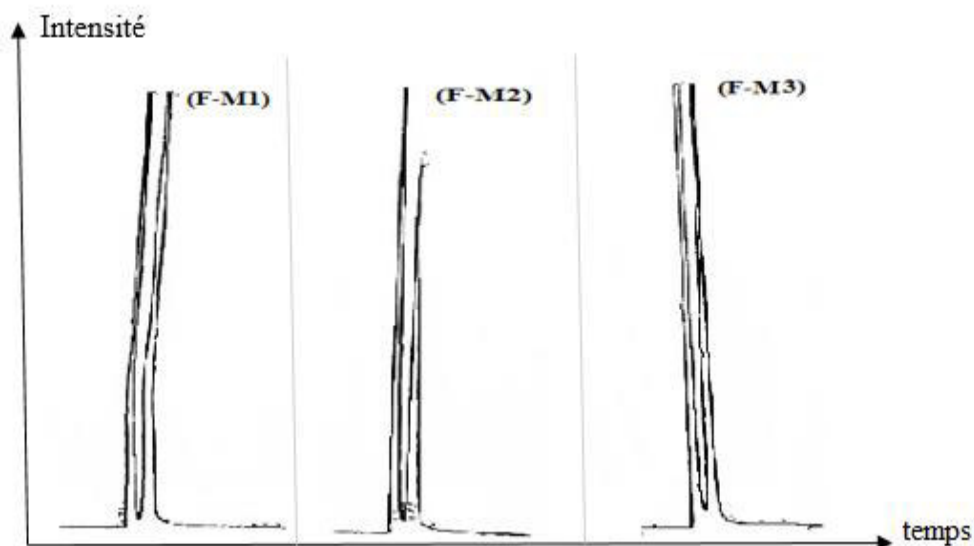


Figure 1.3.1 : Chromatogrammes obtenus par l'étalon interne du mélange Chloroforme-étalon.

Solvant	Chloroforme	Etalon
tr (min)	2.714	2,891

Tableau 1.3.1 : Caractéristiques de Chloroforme valorisé analysés par étalon interne.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
V Chloroforme (mL)	1	2	3
V Etalon (mL)	2	2	2
A Chloroforme	5 997	7 585	8 488
A Etalon	6 531	13 295	20 087
$\frac{A \text{ Chloroforme}}{A \text{ Etalon}}$	0,4225	0,5705	0,9182
α	3,2054		
V _i	1,3544	1,8287	2,9433

P%	73,82	109,36	101,92
----	-------	--------	--------

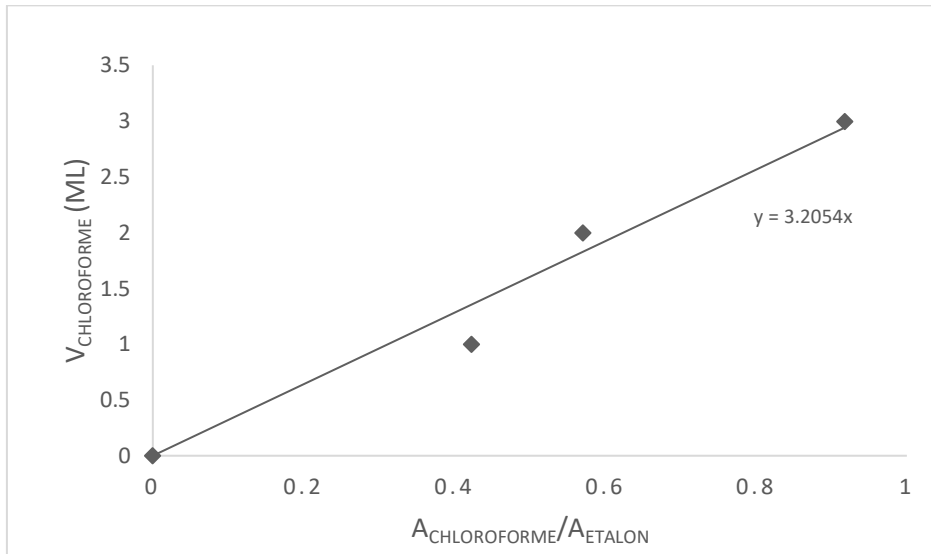


Figure 1.3.2 : Courbe d'étalonnage obtenu lors du dosage de Chloroforme valorisé dans l'étalon.

1.4 Calcul de pourcentage de pureté d'acétate d'éthyle régénéré

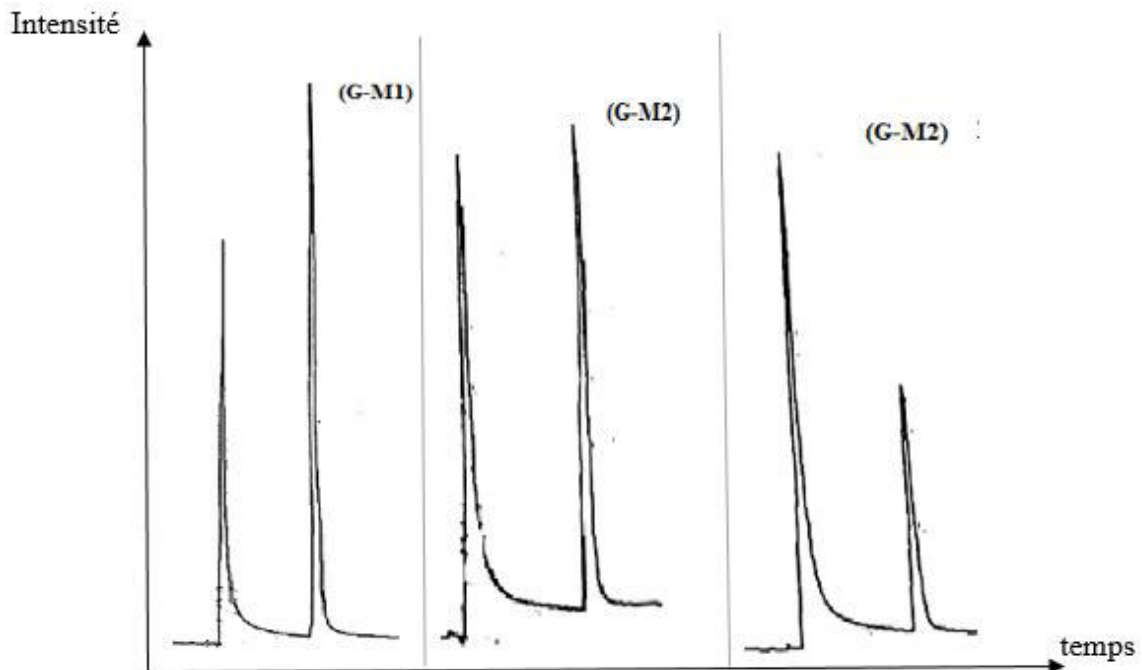


Figure 1.4.1 : Chromatogrammes obtenus par l'étalon interne du mélange Acétate d'éthyle-étalon.

Solvant	Acétate d'éthyle	étalon
tr (min)	2,705	1,667

Tableau 1.4.1 : Caractéristiques d'Acétate d'éthyle régénéré analysés par étalon interne.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
V Acétate d'éthyle (mL)	1	2	3
V Etalon (mL)	2	2	2
A Acétate d'éthyle	8 442	11 697	26 252
A Etalon	24 053	19 584	28 810
$\frac{A \text{ Acétate d'éthyle}}{A \text{ Etalon}}$	0,3509	0,5972	0,9112
α	3,266		
V _i	1,1462	1,9506	2,9760
P%	87,23	102,52	100,80

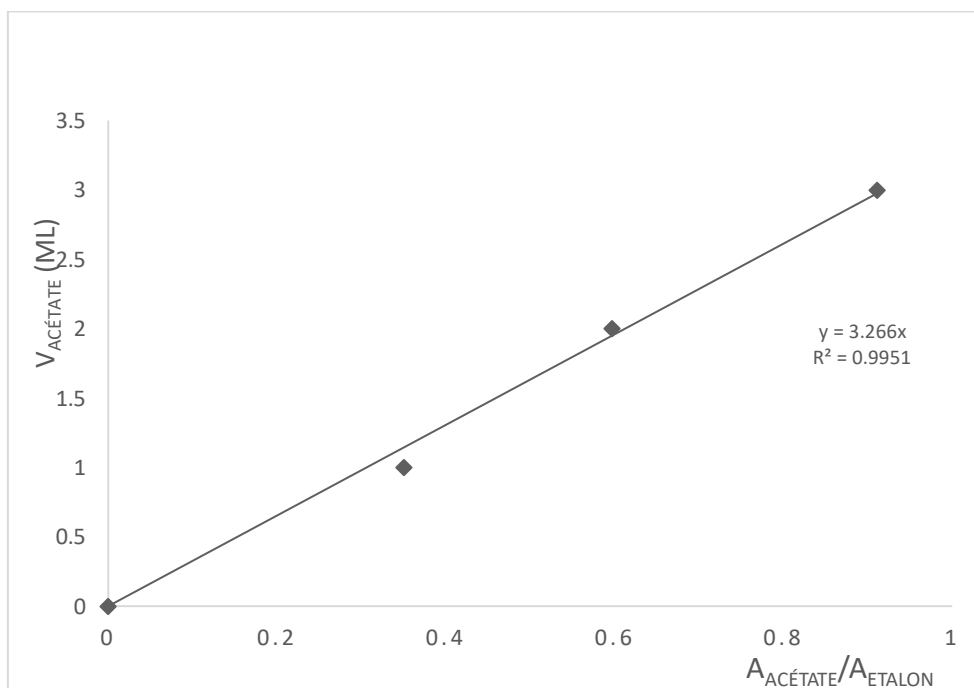


Figure 1.4.2 : Courbe d'étalonnage obtenu lors du dosage d'Acétate d'éthyle régénéré dans l'étalon.

2. Matériels utilisés

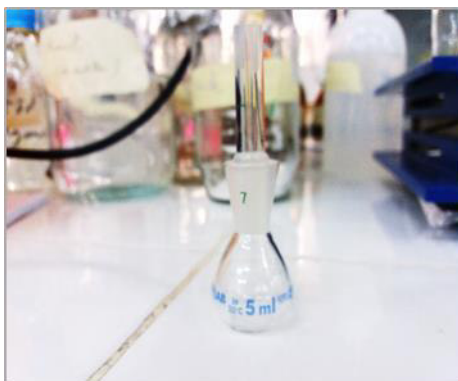


Figure 2.1 : Photo numérique montrant un pycnomètre.



Figure 2.2 : Photos numériques montrant un réfractomètre.



Figure 2.3 : Photographie numérique montrant le spectromètre infrarouge utilisé.



Figure 2.4 : Photographie numérique montrant l'équipement de chromatographie en phase gazeuse utilisé.