

République Algérienne Démocratique et Populaire

# Ecole Nationale Polytechnique

*Département Génie de l'Environnement*

Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème :

Traitement des systèmes hydrocarbure-eau.  
Application de la distillation hétéroazéotropique  
aux émulsions d'huiles de coupe

*Proposé et Dirigé par*  
*Mr.M.BOUSHAKI*  
*Mr.R.KERBACHI*

*Présenté par*  
*HAMITOU Oussama*

*ALGER*  
Février 2006



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

*Dédicaces*

*A mes parents*

*A mes maîtres et professeurs*

*A ma grande famille*

## Remerciements

Que mes professeurs et promoteurs M.KERBACHI et M.BOUSHAKI trouvent ici l'expression de ma haute gratitude pour l'aide et les précieux conseils qu'ils n'ont jamais cessé de me prodiguer.

Ma profonde reconnaissance également pour l'ensemble des professeurs de l'école qui ont contribué à ma formation.

Je remercie les personnels de la société « Algérienne des Eaux », du « Centre de Recherche et de Développement (CRD) de la SONATRACH » de la ville de BOUMERDES et du « Laboratoire Central d'Analyse » de l'Université de Médéa pour les analyses physico-chimiques qu'ils m'ont permis de réaliser dans leurs établissements.

كلمات مفتاحية : زيوت القطع، التقطير الهيتروأزيوتروبي للمستحلبات، عدم إستقرار المستحلبات.

## Résumé

L'objectif du présent mémoire est l'application de la distillation hétéroazéotropique au traitement d'émulsions d'huiles de coupe. Les huiles étudiées sont deux émulsions utilisées par les ateliers mécaniques de la SNVI (Société Nationale des Véhicules Industriels).

L'efficacité du procédé est estimée en utilisant diverses techniques analytiques (DCO, DBO, spectroscopie IR...) en amont et en aval du traitement.

Mots clef :

Huiles de coupe, Tensioactifs et hydrocarbures, Déstabilisation d'une émulsion, Distillation hétéroazéotropique des émulsions.

## Summary

The purpose of this study-work is the application of the heteroazeotipical distillation to the emulsion treatments of cutting oils used in mechanical industry, this is about the two types of emulsions used in the mechanical manufacture of the SNVI unit.

The procedure's efficiency is estimated by using various analytical techniques upstream and downstream the treatment.

Key Word:

Hydrocarbure and emulsion, cutting oils, heteroazeotipical distillation of emulsion.

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Partie théorique</b> .....	2
I- Caractéristiques des eaux résiduaires .....	2
I-1- Généralités .....	2
I-2- Les paramètres globaux de la pollution .....	2
I-3- Les rejets industriels huileux et leurs effets sur les eaux .....	3
I-4- Nécessité d'une séparation des égouts .....	3
I-5- Mise en place d'un séparateur à hydrocarbures .....	4
II- Les Emulsions.....	5
II-1- Tension superficielle. ....	5
II-1-1- Généralités .....	5
II-1-2- Surface des solutions .....	6
II-1-3- Théorème de GIBBS .....	7
II-1-4- Règle de TRAUBE .....	9
II-1-5- La Balance lipophile-hydrophile (B.L.H) .....	9
II-2- Les émulsions.....	10
II-2-1- Définition .....	10
II-2-2- Stabilité d'émulsion .....	12
II-2-3- Facteurs déterminant la stabilité de l'émulsion .....	12
II-2-4- Formation d'émulsions. ....	14
II-3- Déstabilisation d'une émulsion. ....	14
II-3-1- L'état colloïdal .....	14
II-3-2- Théorie de la double couche .....	16
II-3-3- Déstabilisation d'une suspension .....	17
II-4- Tensio-actifs .....	17
II-4-1- Définition .....	17
II-4-2- Les tensioactifs anioniques .....	18
II-4-3- Les tensioactifs cationiques .....	18
II-4-4- Les tensioactifs amphotères .....	18
II-4-5- Les tensioactifs non ioniques .....	18
II-4-6- Action des tensioactifs émulsifiants .....	19
II-4-7- Propriétés physico-chimiques .....	19
II-4-8- La solubilité des tensioactifs .....	21
II-4-9- Les applications des agents de surfaces .....	21
II-4-10- Propriétés des agents de surface .....	22

III- Fluides de Coupe .....	25
III-1- Problématique des Fluides de Coupe. ....	25
III-1-1- Définition .....	25
III-1-2- Les Fonctions et les Propriétés des Huiles de Coupe .....	25
III-1-3- Les propriétés essentielles demandées aux fluides de coupe .....	25
III-2- Mode d'Action des fluides de Coupe .....	25
III-3- Produits de Base et Additifs .....	26
III-4- Classification des Fluides de Coupe .....	26
III-5- Les émulsions fluides de coupe dans les industries mécaniques. ....	27
III-6- Traitement des effluents d'usinage .....	28
IV- Distillation hétéroazéotropique .....	29
IV-1- Introduction. ....	29
IV-2- Procédé physique de distillation .....	29
IV-2-1- Définition.....	29
IV-2-2- Distillation d'une huile de coupe .....	29
IV-2-3- Principes de base de la distillation hétéroazéotropique .....	30
IV-2-4- Mise en équation de la courbe de bulle .....	31
IV-2-5- Mise en équation des deux courbes de rosée .....	32
IV-2-6- La distillation hétéroazéotropique dans l'industrie chimique .....	32
IV-2-7- La distillation Non-azéotropique .....	33
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>35</b>
V- Objectifs et moyens.....	35
V-1- Introduction.....	35
V-2- Huiles de coupes.....	35
V-2-1- Windolin.....	35
V-2-2- Docinol.....	36
V-3- Dispositif.....	37
V-4- Moyens analytiques.....	37
V-4-1- Mesure de la DCO. ....	38
V-4-2- Mesure de la DBO. ....	38
V-4-3- Mesure du PH et de la conductivité.....	38
V-4-4- Mesure de la turbidité. ....	39
V-4-5- Spectroscopie d'absorption IR. ....	39
V-5- Préparation des émulsions. ....	40
VI- Distillation des deux types d'émulsions. ....	41
VI-1- Introduction.....	41
VI-2- Distillation hétéroazéotropique de la macro-émulsion Windolin-eau. ....	41
VI-2-1- Résultats.....	42
VI-2-2- Interprétation des résultats.....	43
VI-3- Distillation hétéroazéotropique de la micro-émulsion Docinol-eau. ....	44
VI-3-1- Résultats. ....	44
VI-3-2- Interprétation des résultats. ....	45
VI-4- Etude de la variation du débit de distillation. ....	45
VI-4-1- Macro-émulsion Windolin-eau. ....	45

VI-4-2- Micro-émulsion Docinol-eau. ....	47
VI-4-3- Interprétations des résultats. ....	48
<b>VII- Etude analytique. ....</b>	<b>49</b>
VII-1- Paramètres physico-chimiques. ....	49
VII-1-1- Cas de la macro-émulsion windolin-eau. ....	49
VII-1-2- Cas de la micro-émulsion Docinol-eau. ....	52
VII-2- Spectroscopie d'absorption IR. ....	54
VII-2-1- Analyses Infra Rouge des échantillons. ....	54
VII-2-2- Interprétations des résultats. ....	61
<b>Conclusion</b> .....	<b>63</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>64</b>
<b>Annexe</b> .....	<b>66</b>
1- Mesure du pH. ....	66
2- Demande biochimique en oxygène (DBO <sub>5</sub> ). ....	67
3- Valeur des volumes des distillats recueillis et des variations des débits en fonction du temps. ....	69
4- Résultats d'analyses physico-chimiques. ....	72

## Introduction

Les industries génèrent des eaux résiduaires nocives pour l'environnement. Il est de notre responsabilité de sauvegarder notre milieu naturel de ces pollutions, en éliminant ou tout au moins en réduisant ces pollutions.

Le présent travail s'intéresse en particulier à certains effluents de l'industrie mécanique. Ce sont généralement des émulsions aqueuses d'huiles de coupe, constituées d'hydrocarbures, de tensioactifs, de co-tensioactifs et d'additifs divers.

Actuellement de très importantes quantités d'émulsions usées ne sont pas récupérées mais sont rejetées dans l'environnement sans aucun traitement préalable.

On se fixe pour objectif l'étude d'un traitement de ces systèmes qui permet à la fois de préserver l'environnement et de valoriser cet effluent industriel. Le moyen utilisé pour cela est une opération unitaire connue dans ses fondements théoriques et intéressante à considérer dans le cas actuel : la distillation hétéroazéotropique.

L'efficacité de ce traitement appliqué aux émulsions d'huiles de coupe sera évaluée par le biais de différents moyens analytiques, en considérant pour cela l'abattement des principaux paramètres de pollution.



Partie

Théorique

# Chapitre I

## Caractéristiques des Eaux Résiduaires

## I- Caractéristiques des Eaux Résiduaires

### I-1- généralités

Pour étudier la pollution engendrée par les eaux résiduaires il est nécessaire de connaître les caractéristiques et les origines de ces eaux. Il existe trois types de pollution contre lesquels des moyens de lutte doivent être mis en œuvre [1].

- La pollution traditionnelle des eaux usées domestiques et des eaux pluviales.
- La pollution due aux industries.
- Les matières de vidange.

#### I-1-1- Les eaux usées domestiques

Elles se composent :

- Des eaux d'évacuation.
- Des eaux ménagères d'évacuation de cuisine, salle de bain etc.

Les déchets présents dans ces eaux souillées sont constitués par des matières organiques et des matières minérales. Ces substances sont sous forme dissoute, ou en suspension [1].

#### I-1-2- Les eaux usées industrielles

Les effluents industriels contiennent des substances organiques et minérales qui peuvent être toxiques dans certaines limites et qui engendrent un déséquilibre écologique du milieu récepteur et une mauvaise épuration biologique [1].

#### I-1-3- Les matières de vidange

Dans toutes les villes il existe des habitants non raccordés à l'égout public, or toute fosse septique produit obligatoirement des matières de vidange, l'évacuation et le raccordement au réseau est obligatoire [1].

### I-2- Paramètres globaux de pollution

On appelle paramètres globaux, les analyses et les tests biologiques réalisés sur les eaux résiduaires ou naturelles et qui sont destinés à traduire leur niveau de contamination. Ces paramètres renseignent sur la composition des eaux usées et sur leurs impacts polluants essentiels.

#### I-2-1- Les principaux paramètres

Il existe de nombreux paramètres correspondants à autant de méthodes analytiques normalisées qui permettent de caractériser une eau résiduaire [2] :

- pH (caractère acide ou basique) des eaux.
- Sels solubles ou encore conductivité théorique.
- Matières en suspension : poids, volume et nature minérale ou organique des particules véhiculées par les eaux usées.
- Demande biochimique en oxygène (DBO5) : consommation d'oxygène en 5 jours, à 20°C, résultant de la métabolisation de la pollution biodégradable par les micro-organismes.

- Demande chimique en oxygène (DCO) : consommation d'oxygène dans les conditions d'une réaction d'oxydation, en milieu sulfurique, à chaud et en présence d'un catalyseur.

### I-2-2- Paramètres de pollution spécifique

- Hydrocarbures (indice par CH<sub>2</sub> infrarouge).
- Graisses et huiles (extraction au solvant).
- Métaux (fer, nickel, cadmium...).
- Toxicités spécifiques (cyanures..).
- Micropolluants organiques adsorbables, dosage des AOX, VOX, TOX halogènes, dosage des composés phénoliques, et des composés mono aromatiques (benzène, toluène, xylène..) dosages des HPA (hydrocarbures polycycliques), dosages des composés organo-nitro-phosphorés [2].

### I-3- Les rejets industriels huileux et leurs effets sur les eaux

Les graisses et les huiles issues des industries, notamment des garages et des chaussées sont susceptibles de gagner le réseau des eaux usées. Quelles soient d'origine minérale ou organique, elles constituent une charge qu'il est utile de réduire, car elles présentent plusieurs inconvénients à différents niveaux [2] :

- Difficiles à dégrader, elles diminuent le rendement du traitement biologique.
- Formation d'un film isolant à la surface de l'eau empêchant les échanges et transfert air/eau et donc l'activité aérobie dans les bassins d'aération.
- Mauvaise sédimentation et envahissement des décanteurs.
- Risques de bouchage des canalisations et des pompes.

L'élimination peut s'effectuer par séparation assurée par l'insufflation d'air où les graisses émulsionnées remontent en surface et sont raclées et récupérées.

### I-4- Nécessité d'une séparation des égouts

Les hydrocarbures (noté HC) se présentent sous une multiplicité d'états qu'il est difficile de caractériser analytiquement mais dont il faut bien retenir les quatre formes suivantes pour comprendre le traitement [3] :

- Les hydrocarbures libres.
- Les émulsions mécaniques.
- Les émulsions chimiques.
- Les hydrocarbures en solution.

a) les HC libres, flottant en nappe dans les caniveaux ou entraînés en pistons dans les conduites.

b) Les HC en émulsion mécanique dite primaire dont la taille des gouttelettes peut présenter quelques dizaines de microns. Ils ont une stabilité au repos limitée à quelques heures.

c) les HC en émulsion mécanique dite secondaire qui est stable indéfiniment en raison de la taille submicronique des particules, qui sont assimilables à des colloïdes.

d) les HC en émulsion chimique dans laquelle, soit la présence d'un tiers polluant (savons, soude, détergents), soit la nature des HC (composés asphalténiques) modifient la tension superficielle et stabilisent chimiquement la dispersion.

e) les HC moléculairement dissous tels que les aromatiques.

f) les HC solubilisés de par leur origine particulière; il faut aussi citer les HC insolubles enrobés sous formes de film autour de matières en suspension (MES) grossières dont ils peuvent sensiblement modifier l'aptitude à la décantation ou à la flottation en constituant des agglomérats indécantables.

Industriellement, on les sépare en trois grandes catégories dont chacune est traitable par une voie d'épuration spécifique :

1. Prédéshuilage qui élimine les HC libres et la fraction la plus grossière des émulsions mécaniques.
2. Epuration physico-chimique qui élimine la fraction résiduelle des émulsions mécaniques ou la totalité des hydrocarbures en émulsion chimique
3. Epuration biologique qui élimine la fraction biodégradable des hydrocarbures dissous ou solubilisés

Les hydrocarbures solubles non biodégradables constituent une quatrième catégorie qui ne fait l'objet que de traitement peu fréquents mais efficaces : strippage à la vapeur si les concentrations sont élevées ou percolation sur charbon actif, si les concentrations sont faibles.

### **I-5- Mise en place d'un séparateur à hydrocarbures**

Les eaux industrielles chargées en hydrocarbures et en huiles peuvent être prétraitées avant rejet dans le réseau d'assainissement par la mise en place d'un séparateur à hydrocarbures. Cependant, le séparateur à hydrocarbures n'est efficace que pour les hydrocarbures et les huiles entières. Il n'aura aucune action sur les huiles solubles [4].

#### **I-5-1- Prétraitement des eaux industrielles chargées en hydrocarbures et en huiles lourds :**

Pour le prétraitement de ce type d'eaux résiduaires, il suffit d'installer un séparateur à hydrocarbures et de le faire vidanger et curer régulièrement par un vidangeur agréé.

Le séparateur doit collecter :

- les eaux industrielles de l'établissement.
- les eaux pluviales qui ruissellent sur des aires chargées en hydrocarbures.
- les eaux issues du nettoyage de l'atelier.

Le séparateur à hydrocarbures doit être dimensionné par un professionnel en fonction du volume d'eaux à recevoir et de la pollution à traiter [4].

#### **I-5-2- Principe de fonctionnement**

Un séparateur à hydrocarbure est destiné à piéger les hydrocarbures en suspension dans les eaux usées. Il doit être précédé d'un débourbeur, qui permet de décanter les matières lourdes. Pour une efficacité maximale de l'équipement, il est nécessaire d'établir un calendrier d'entretien [4] :

- 1 vidange (hydrocarbures)/semestre.
- 1 curage (boues + hydrocarbures)/an.

Un flotteur permet d'évaluer le niveau de remplissage de la cuve.

## Chapitre II

# LES EMULSIONS

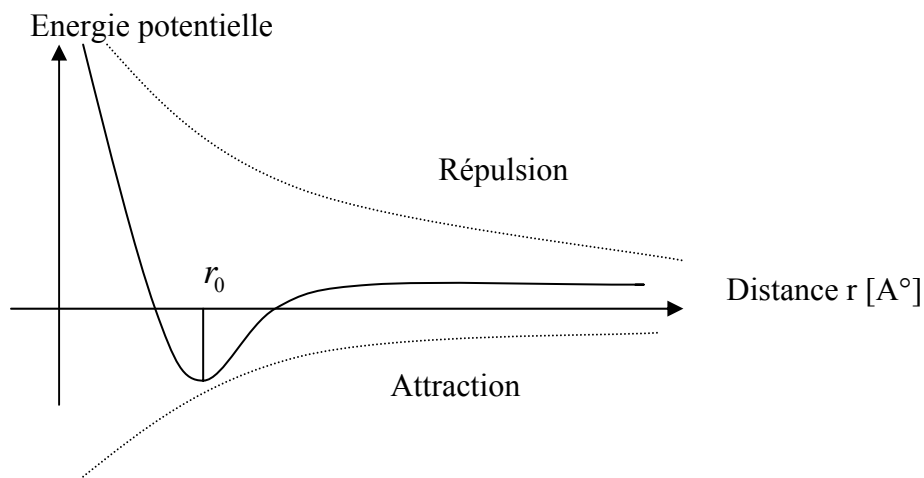
## II- LES EMULSIONS

### II- 1- Tension superficielle

#### II- 1-1- Généralités

Une interface constitue la limite de séparation de deux phases. Dans tout système hétérogène, ces limites de séparation présentent une importance fondamentale pour le comportement du système considéré.

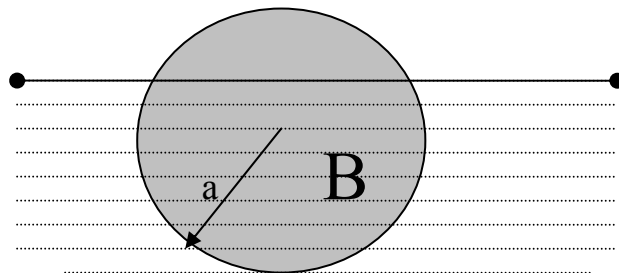
La transition d'une phase à l'autre constitue un fait très net. Bien qu'à température ordinaire il existe une poussée considérable des molécules à travers la limite de séparation, celle-ci n'est constituée que par quelques dimensions moléculaires. La courbe force-distance entre deux molécules distantes de  $r$  est représentée par la figure II.1 :



**Fig.II.1: Courbe force- distance**

Quand  $r$  augmente au-delà de la distance d'équilibre  $r_0$  la force devient attractive, atteint un maximum et s'annule à une distance qui est de l'ordre de grandeur de quelques diamètres moléculaires.

Considérons une molécule B (figure II.2) dont la distance à la surface est inférieure à  $a$ . Une partie de la sphère d'influence sera alors au-dessus de la surface où il y a une concentration de molécules de vapeur.



**Fig.II.2: une molécule dans une interface**

La force résultante exercée par les molécules voisines de B immédiates sera nulle.

En s'éloignant de B, il y a plus de molécules au-dessous de B qu'au-dessus (elles n'exercent que des forces d'attraction), la force qui s'exerce sur B sera donc dirigée vers le bas et normale à la surface.

Les molécules situées dans cette couche superficielle d'épaisseur  $a$  sont donc soumises à une force dirigée vers l'intérieur et seront accélérées de la surface vers l'intérieur.

Cette force agit de telle sorte que la surface acquiert l'aire la plus petite possible. Le champ de forces non équilibrées à la surface du liquide peut être représenté par une quantité d'énergie libre attachée à chaque unité d'aire de cette surface. Elle se révèle par la tendance à la contraction de la surface. Un travail équivalent à cette énergie libre de surface doit être fourni pour augmenter l'aire de la surface ; cette grandeur est appelée **tension superficielle**  $\gamma$  :

$$\gamma = \left( \frac{\Delta G_s}{\Delta S} \right)_{T,P}$$

$\gamma$  est homogène et s'exerce tangentiellement à la surface (unité :  $erg/cm^2$  ou  $dyne/cm$ ,  $1dyne = 10^{-5} N$  et  $1erg = 10^{-7} J$ ) [5].

### II-1-2- Surface des solutions

La surface d'un liquide est dans un état de tension, les molécules la formant étant soumises à des forces les attirant vers l'intérieur du liquide.

Si on ajoute une substance soluble dans ce liquide, on observe que la tension superficielle change : elle peut augmenter ou diminuer.

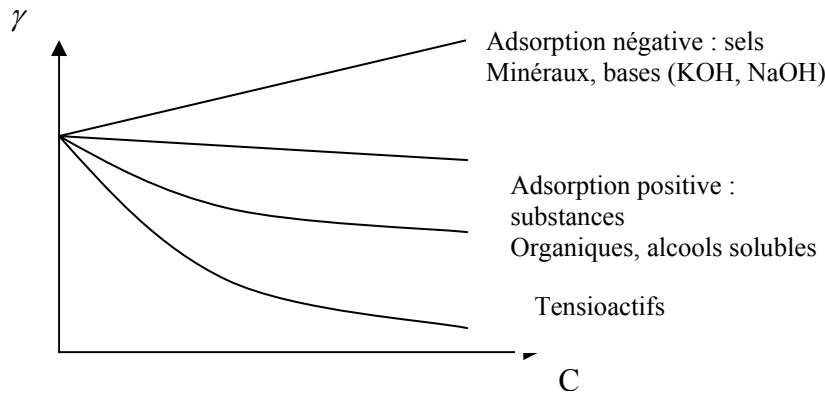
Si la tension superficielle du soluté est inférieure à celle du solvant (liquide initial pur), le champ de force dû aux molécules de soluté étant inférieur à celui des molécules de solvant, c'est ce dernier qui aura tendance à se contracter le plus vers le fond : les molécules de soluté vont s'accumuler à la surface et celles du solvant tendront à être éliminées de la surface d'où diminution de la tension superficielle de la solution : on parle **d'adsorption positive**.

Si le champ de forces dû aux molécules de solvant est inférieur à celui du soluté, donc sa tension superficielle est inférieure à celle du soluté, c'est le solvant qui aura tendance à s'accumuler à la surface, le soluté se déposant au fond. On parle dans ce cas **d'adsorption négative**. On observe une augmentation de la tension superficielle de la solution.

La plupart des sels minéraux sont négativement adsorbés en solution aqueuse. La tension superficielle de leurs solutions aqueuses est supérieure à celle de l'eau pure.

La plupart des composés organiques **solubles dans l'eau** abaissent sa tension superficielle et au plus haut degré : **les tensioactifs** (savons) [5]. La figure II.3 illustre l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration [5].





**Fig.II.3: tension superficielle en fonction de la concentration [5].**

### II-1-3- Théorème de GIBBS [5] :

Gibbs établit en 1878 une relation entre la tension superficielle et l'adsorption. Il considère un film mince de solution à la surface de façon qu'on ait  $n_1$  moles de soluté et  $n_2$  moles de solvant.

Si  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont les énergies libres molaires partielles respectives ou potentiels chimiques respectifs avec  $\mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n} \right)_{T,P,N}$ ,

L'énergie libre de surface est :  $dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i$

$$G_s = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \gamma A \quad \text{où } A \text{ est la surface de la solution.}$$

Ainsi 
$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \gamma dA + A d\gamma$$

A l'équilibre :  $dG_s = 0$  si on suppose  $dn_1 = dn_2 = dA = 0$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + A d\gamma = 0$$

$$d\gamma = -\frac{n_1}{A} d\mu_1 - \frac{n_2}{A} d\mu_2$$

Si l'on appelle  $\Gamma = \frac{n}{A}$  : **concentration superficielle** ( $\text{moles} / \text{cm}^2$ ) et si on considère qu'à

l'équilibre il n'y a qu'un seul constituant à la surface, la formule globale de Gibbs :

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

devient:  $d\gamma = -\Gamma d\mu$

si de plus,  $\mu = \mu_0 + RT \ln a$  et  $d\mu = RT d \ln a$  (pour une solution diluée  $a=C$ )

Alors :  $d\mu = -\Gamma RT \ln C$  ou :  $d\mu = -\Gamma RT \frac{dC}{C}$

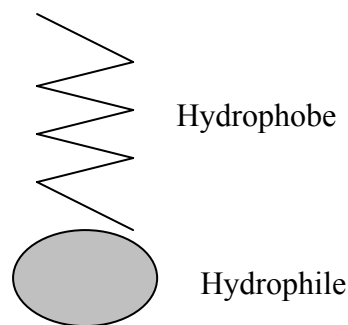
Et : 
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad \text{Isotherme de Gibbs} \quad \text{avec } R = 8,32 \cdot 10^7 \text{ erg} / K \cdot \text{mol.}$$

- Si  $\frac{d\gamma}{dC}$  est positif : une augmentation de la concentration augmente la tension superficielle :  $\Gamma$  est négatif : on est en présence **d'une adsorption négative**.
- Si  $\frac{d\gamma}{dC}$  est négatif : une augmentation de la concentration diminue la tension superficielle :  $\Gamma$  est positif : on est en présence **d'une adsorption positive**. Le soluté s'accumule à la surface.
- $\Gamma$  est appelée **concentration superficielle** ou **excès de concentration** et constitue par définition la différence entre la quantité du corps dissous se trouvant dans un volume donné de l'unité de surface libre et la quantité du corps dissous dans le même volume de la masse de solution.

Les molécules qui ont le pouvoir de diminuer la tension superficielle de l'eau sont dites **tensioactives**.

Généralement les molécules de ces substances sont constituées d'une partie **hydrophobe** (qui n'a pas d'affinité pour l'eau) et donc **lipophile** qui tend à sortir de la solution et d'une partie **hydrophile** située à l'une des extrémités de la molécule et qui permet à celle-ci de s'accrocher à l'eau (figure II.4).

Ces molécules sont dites **amphiphiles** car elles sont hydrophiles et lipophiles en même temps



**Fig.II.4 : Molécule tensioactives [5].**

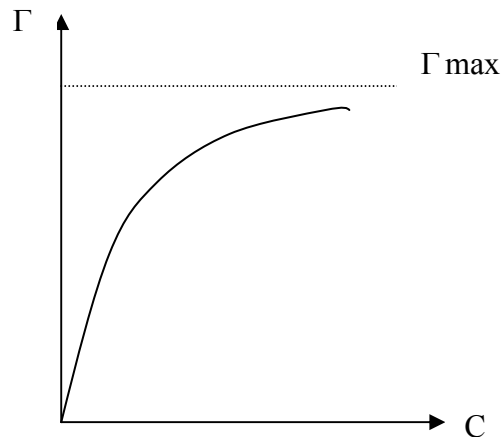
La partie hydrophobe est généralement constituée d'une chaîne hydrocarbonée (paraffinique ou autre) non polaire, soluble dans les composés organique et les huiles.

La partie hydrophile est constituée d'un groupement polaire soluble dans l'eau.

$\Gamma_{\max}$  représente l'état où toutes les molécules du soluté sont disposées l'une à côté de l'autre sur la surface :

$$\Gamma_{\max} = \frac{n}{A} = \frac{n}{naN} = \frac{1}{Na} \text{ (moles / cm}^2\text{)}$$

La figure II.5 illustre l'évolution de la concentration superficielle en fonction de la concentration jusqu'à atteindre la valeur de  $\Gamma_{\max}$ .



**Fig.II.5 : concentration superficielle en fonction de la concentration [5].**

L'aire moléculaire peut donc être déterminée grâce à l'équation :

$$am = \frac{1}{\Gamma_{\max} N} (A^{\circ 2}) = \frac{10^{16}}{\Gamma_{\max} 6,023 \cdot 10^{23}}$$

#### II-1-4- Règle de TRAUBE [5]

Selon Taube, l'abaissement de la tension superficielle est proportionnel à la concentration  
 $\gamma_0 - \gamma = BC$  (pour de faibles concentrations)

$\gamma_0$  : tension superficielle de l'eau pure.  $\gamma_0 = 72,8 \text{ dyne/cm}$

$C$  : concentration de la solution.

$B$  : constante caractéristique du solvant.

Ainsi, si l'on différencie cette équation, on obtient :  $-\frac{d\gamma}{dC} = B$

Et en remplaçant dans l'équation de Gibbs,  $\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} = \frac{BC}{RT} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$

On obtient donc :  $\gamma_0 - \gamma = \Gamma RT = \frac{n}{ART}$

Soit :  $A(\gamma_0 - \gamma) = nRT$  équation analogue à celle des gaz parfaits et ainsi, par analogie  $\gamma_0 - \gamma$  est appelée **pression superficielle**.

#### II-1-5- La Balance lipophile-hydrophile (B.L.H) [5]

La B.L.H exprime la relation entre la lipophilie et l'hydrophilie et détermine la solubilité dans l'eau d'un composé amphiphile.

Ce nombre empirique est lié à la nature de l'agent tensioactif en donnant une valeur aux groupements composant le tensioactif.

La relation est :  $B.L.H = \sum VGH - \sum VGL + 7$

Où VGH : désigne la contribution des groupements hydrophiles.

VGL : désigne la contribution des groupements lipophiles.

Sa valeur peut être calculée lorsque la structure chimique du tensioactif est définie, sinon, elle est déterminée expérimentalement.

Le tableau II.1 nous donne quelques valeurs de la BLH de quelques groupements hydrophiles et lipophiles.

**Tab.II.1 : Valeurs de quelques groupements hydrophiles et lipophiles à 25° [5].**

Hydrophiles VGH		Lipophiles VGL	
-O-	1,3	=CH-	0,475
-OH-	1,9	-CH <sub>2</sub> -	0,475
-COOH-	2,1	-CH <sub>3</sub>	0,475
-COONa-	19,1		

Si la B.L.H d'un agent de surface est : -supérieure à 7 son caractère sera Hydrophile.

-si elle est inférieure à 7 il possède un caractère lipophile.

La solubilité croit lorsque la B.L.H croit, elle décroît lorsque la chaîne hydrocarbonée croit et la B.L.H est inférieure à 7.

Lorsque l'effet du groupement hydrophobe devient suffisamment prononcé, la substance devient très peu soluble sans perdre sa capacité de s'accrocher à l'eau par l'intermédiaire du groupement hydrophile.

A température ambiante, la série d'acides gras  $C_n H_{2n+1} COOH$  se comporte suivant la valeur de n selon :

- n=1 à 10 : ils sont solubles dans l'eau avec solubilité décroissante lorsque n croit.
- A partir de n=15 : la solubilité devient négligeable.
- L'aptitude à donner un film commence à n=6 et pour n=11 il y a formation d'un film superficiel.

## II-2- LES EMULSIONS

### II-2-1- Définition

Le terme émulsion vient du grec « émulsin » qui signifie avoir trait au lait. Une émulsion est par excellence un mélange de deux liquides insolubles ou partiellement solubles l'un dans l'autre. L'un des liquides est dispersé dans l'autre en fines gouttelettes, dont le diamètre est en général inférieur à 0.1  $\mu\text{m}$  par apport d'énergie (mixeur, mélangeur, ultrasons, etc.) [6].

Nous résumons dans le tableau II.2 les aspects des émulsions selon la taille des particules [7].

**Tab.II.2 : Aspect des émulsions selon la dimension des particules dispersées [7]**

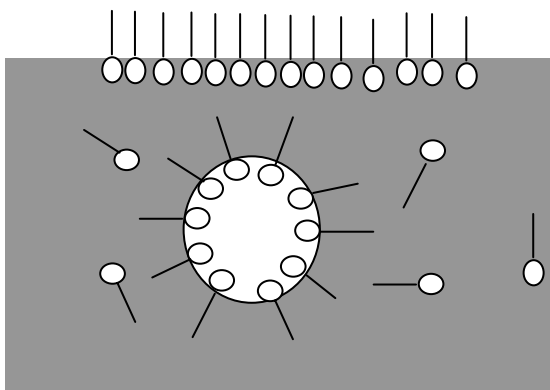
Dimension en ( $\mu\text{m}$ )	Aspect de l'émulsion
Supérieure à 1	Blanche laiteuse
de 1 à 0.1	Blanche à reflets bleutés
de 0.1 à 0.05	Grise semi-transparente
Inférieure à 0.05	Transparente

On distingue de nombreux types d'émulsions. Cette distinction s'effectue selon trois critères [3] :

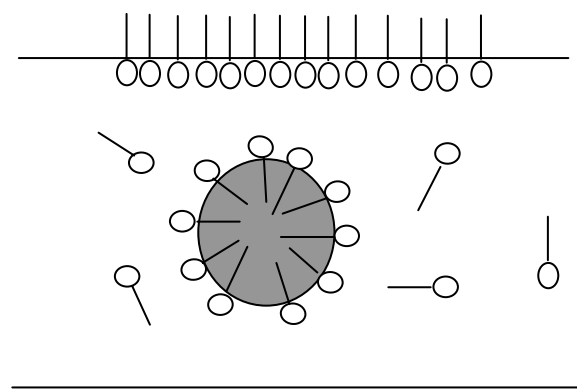
### 1<sup>er</sup> critère : la nature de la phase continue

**1. Les émulsions directes** : il s'agit de dispersions à phase continue aqueuse, par exemple, les émulsions huile dans l'eau et symbolisé par H/E (huile/eau). C'est le cas du lait.

**2. Les émulsions indirectes (inversées)** : C'est une forme d'émulsion où la phase continue est organique appelée eau dans l'huile symbolisé par E/H (eau/huile) figure II.6.



**Emulsion eau dans l'huile**



**Emulsion huile dans l'eau**

**Fig.II.6 : émulsion eau dans l'huile et huile dans l'eau [3].**

### 2<sup>ème</sup> critère : La constitution de l'émulsion

- **les émulsions stabilisées** : elles sont constituées d'une phase aqueuse, d'une phase organique et d'un agent tensioactif qui, en abaissant la tension interfaciale huile-eau, favorise la dispersion d'une phase dans l'autre sous forme de microgouttelettes. De plus, en se localisant à l'interface huile-eau, l'agent tensioactif, plus précisément la partie ionique constitue une barrière électrique. Ces microgouttelettes ont une vitesse ascensionnelle

très faible, négligeable devant leur mouvement brownien. Il en résulte une grande stabilité pour ces émulsions [8].

- **Les émulsions non stabilisées :** Elles sont constituées uniquement d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Leur stabilité sera fonction du degré de dispersion, elles sont beaucoup moins stables que les précédentes.

### 3<sup>ème</sup> critère : Le degré de dispersion [3]

- **Les émulsions primaires :** elles sont constituées de gouttelettes de diamètre supérieur à 100 microns et se séparent généralement facilement par décantation.
- **Les émulsions secondaires :** elles sont constituées de microgouttelettes de diamètre inférieur à 20 microns. Elles sont stables et sont caractérisées par leur aspect très laiteux. Elles s'avèrent très difficiles à détruire.
- **Les micro émulsions:**

Les micro émulsions sont des dispersions très fines de micro gouttelettes de 100 à 600Å d'huile dans l'eau. Elles sont thermodynamiquement stables et transparentes, stabilisées par une couche interfaciale d'un mélange de tensioactifs [9]. Elles sont peu visqueuses, leur formation est spontanée et ne nécessite que peu d'apport d'énergie [10].

La structure des micro émulsions est fondamentalement différente des émulsions classiques. D'un point de vue thermodynamique les micro émulsions peuvent être stables cinétiquement pendant longtemps [9].

#### II-2-2- Stabilité d'émulsion :

La stabilité d'une émulsion est seulement fonction du pouvoir émulsionnant de l'agent de surface, mais également des conditions de préparation de l'émulsion (importance de l'énergie mécanique fournie) [11]. La stabilité peut être mesurée par la vitesse avec laquelle les gouttelettes de la phase dispersée se rassemblent pour former une masse de liquide de plus en plus grande qui se sépare par gravité en formant une phase massive distincte. Pour les émulsions industrielles, on recherche une bonne stabilité dans les conditions normales d'emmagasinage. Dans certaines applications, au contraire, on désire le plus souvent que l'émulsion se casse. En conséquence, la stabilité et la rupture d'une émulsion sont les deux caractéristiques pratiques les plus importantes des émulsions. La stabilité aux températures élevées, aux agents chimiques, et la résistance aux actions mécaniques sont également importantes [12].

L'obtention d'une émulsion de type huile dans l'eau nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement, une émulsion de type eau dans l'huile fera appel à un tensioactif de caractère lipophile [13].

#### II-2-3- Facteurs déterminant la stabilité de l'émulsion :

Le terme stabilité d'une émulsion, n'est que la résistance de cette émulsion à la coalescence des particules dispersées. Cette coalescence est provoquée par la différence des densités entre les particules dans la phase continue du point de vue physique. La vitesse de coalescence des particules est l'une des caractéristiques quantitatives déterminant la stabilité de l'émulsion.

La stabilité de l'émulsion dépend de plusieurs facteurs qui sont [14, 15] :

### **II-2-3-1- Nature physique du film interfacial**

Les gouttelettes du liquide dispersées dans une émulsion sont constamment en mouvement et il y a donc collision entre elles. Lorsque la collision est efficace, deux particules se coalescent pour former un ensemble plus grand. Ce processus résulte de l'abaissement de l'énergie libre du système. Si le processus continue, la phase dispersée se sépare de l'émulsion. La résistance du film interfacial est l'un des premiers facteurs déterminant la stabilité. Quand la résistance mécanique est importante, les molécules du tensioactif qui s'adsorbent à l'interface en formant des forces intermoléculaires qui consolident le film interfacial [13].

### **II-2-3-2- Distribution de la taille des gouttelettes**

Le facteur influençant la vitesse de coalescence des gouttelettes est leur distribution de taille. La proportion à petites tailles, stabilise mieux l'émulsion. La répartition des diamètres des gouttelettes est une mesure représentative de la stabilité d'une émulsion. Le type d'agitation conditionne leur diamètre [15].

### **II-2-3-3- Age de l'émulsion**

La durée de vie de l'émulsion est directement liée à sa stabilité. L'oxydation, la photolyse, ou l'action bactérienne ; peuvent augmenter le rapport agent émulsifiant avec l'huile. La rupture de l'émulsion est possible après formation de cette dernière. Elle élimine ou réduit l'effet de l'âge [16].

### **II-2-3-4- Efficacité d'un émulsifiant**

La formation d'une émulsion est étroitement liée à sa stabilité. Pour préparer une émulsion, il faut agiter la phase huileuse et la phase aqueuse en présence d'un ou de plusieurs agents émulsifiants. L'efficacité de l'émulsifiant dépend, entre autres facteurs, du mode d'agitation et de son intensité, et de la manière suivant laquelle l'agent est introduit [9].

### **II-2-3-5- Influence de la viscosité**

La viscosité est une autre propriété importante des émulsions. La viscosité augmente avec la concentration de la phase dispersée. Une viscosité élevée est généralement favorable à la stabilité d'une émulsion puisqu'elle diminue la fréquence des collisions entre les micelles dispersés et diminue simultanément l'énergie des collisions. La viscosité des émulsions peut être affectée par des changements minimes dans la nature et dans la concentration de l'agent émulsifiant. La viscosité des émulsions est directement liée au rapport volumique des phases dispersées et continues [9].

### **II-2-3-6- Différence de densité**

Les variations de température provoquent des taux de variations de densité différente pour chacune des phases de l'émulsion. Le chauffage provoque une diminution de la densité de l'huile un taux plus élevée que celle de l'eau. Cette modification de densité influence la stabilité de l'émulsion [16].

### II-2-3-7- Teneur en eau

Lorsque le pourcentage d'eau augmente dans une émulsion du type eau dans l'huile, Une plus grande agitation est nécessaire pour mettre l'eau en émulsion. L'augmentation du pourcentage d'eau peut détruire la stabilité de l'émulsion [16].

### II-2-3-8- Les solides

Les solides peuvent parfois être considérés comme des agents émulsifiant dont dépendront les diamètres des gouttes. Ils seront aussi un facteur important dans la constitution des gangues (croûte) qui entourent les gouttes et limitent la coalescence. [16]

### II-2-3-9- Les charges électriques

Les micelles de la phase dispersée sont enrobées de charges électriques. Leur répulsion électrostatique favorise la stabilité de l'émulsion [16].

### II-2-3-10- Tension de surface

L'agent émulsifiant tend à diminuer la tension de surface intrinsèque du système biphasique considéré. Plus cette tension interfaciale sera basse, plus grande sera la facilité de formation d'une émulsion; mais plus facile sera la coalescence. Cependant, à l'encontre des forces de coalescence, agiront les forces dues aux charges électriques. Le film formé par les solides en suspension et les agents émulsifiants sera lui aussi un obstacle à la coalescence. Si les effets anticoalescents sont plus importants que la tension de surface du système, l'émulsion sera alors stable [16].

## II-2-4- Formation d'émulsions

Pour que les émulsions puissent se former, il est généralement admis que la tension interfaciale entre les deux liquides doit être faible. Bien qu'il existe des émulsions stables dont la tension interfaciale entre les deux liquides est très élevée et des émulsions instables entre des liquides de tension interfaciale très faible.

Quoi qu'il en soit, plus la tension interfaciale est faible, plus l'énergie à développer sera faible, et plus l'émulsion pourra se former.

L'augmentation de la température déstabilise les émulsions par suite de la diminution de la viscosité du système [16].

## II-3- Déstabilisation d'une suspension

### II-3-1- L'état colloïdal

L'épuration de l'eau combine généralement plusieurs traitements élémentaires à caractères physiques, chimiques ou biologiques et dont l'effet sera d'éliminer d'abord les matières en suspension, ensuite les substances colloïdales puis les substances dissoutes.

La taille des particules diminuant, on distingue [5] :



- **Les particules en suspension** : elles sont responsable de la turbidité de l'eau et peuvent être séparées par sédimentation ou par filtration lorsque leur dimension le permet ( $5 \mu$  à  $0,2 \mu$ ).
- **Les particules dissoutes** : elles proviennent de rejets industriels et urbains et de la dissolution par l'eau de pluie de matières minérales et organiques. Elles sont généralement responsables de la coloration et du mauvais goût de l'eau.
- **Les particules colloïdales** : les systèmes colloïdaux sont caractérisés par leur grande stabilité liée à leur état de surface.

Les particules colloïdales sont des particules de petits diamètres ( $0,1$  à  $0,001 \mu$ ) en suspension dans l'eau. A leurs dimensions très faibles, sont associées des surfaces spécifiques très importantes, qui rendent les phénomènes de surfaces prépondérants par rapport aux phénomènes de pesanteur [5].

On distingue :

***Les colloïdes hydrophiles*** : ce sont généralement des particules organiques possédant des groupements polaires totalement ou partiellement ionisés ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ...).

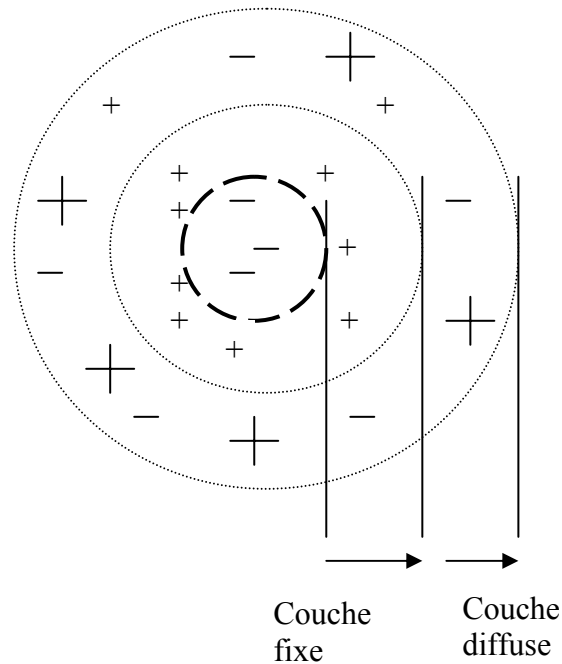
Elle sont entourées en milieu aqueux par une enveloppe de molécules d'eau (liaisons hydrogènes) qui leur confère une grande stabilité. C'est le cas des protéines, les détergents synthétiques, l'amidon...

***Les colloïdes hydrophobes*** : ce sont généralement des particules inorganiques (silice, argile...) qui n'ont aucune affinité pour l'eau.

Entre ces deux catégories de colloïdes, existent, différents degrés de comportements intermédiaires possibles.

### II-3-2- Théorie de la double couche

Les particules colloïdales présentes dans l'eau sont généralement chargées électriquement. Leur charge (surtout négative) peut être due soit à une ionisation totale ou partielle d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de la particule soit à une adsorption préférentielle d'ions négatifs, comme il est illustré dans la figure II.7.



**Fig.II.7: particule colloïdale et les ions [5].**

Ainsi des ions présents chargés de même signe que la paroi de la particule seront repoussés tandis que ceux de signe contraire seront attirés.

Autour de la particule va s'établir une distribution spatiale des ions dont l'équilibre résulte de l'action conjuguée des forces électrostatiques de répulsion et des forces d'attraction de Van Der Waals d'autant plus importantes que les molécules sont rapprochées.

Au voisinage immédiat de la surface se trouvent les centres des anions adsorbés, les cations présents en solution sont attirés et maintenus au voisinage immédiat de la surface par des forces électrostatiques : ils forment ainsi une couche fixe solidaire de la particule jusqu'à une distance de quelques angströms et accompagnent la particule dans ses déplacements. Entre cette couche solidaire et la phase liquide s'établissent des transferts d'ions négatifs attirés par les cations de la couche fixe et accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs formant une couche dite couche diffuse.

Si la particule colloïdale était immobile les deux effets se compenseraient et la charge globale dans les deux zones serait finalement nulle.

Cependant les particules colloïdales sont soumises au mouvement brownien et une partie des ions de la phase diffuse est perdue, l'ensemble de la particule avec les deux zones prend ainsi une charge électrostatique globale non nulle.

Il existe donc un gradient de concentration ionique entre les deux zones qui se traduit par un gradient de potentiel. La différence de potentiel entre, d'une part la surface séparant les parties fixes et diffuses et d'autre part la masse du liquide est appelée **potentiel zêta**. Sa valeur est une mesure de la charge de la particule et de leur probabilité d'adhésion et est déterminée par la grandeur des forces électrostatiques de répulsion entre les particules [5].

### II-3-3- **Déstabilisation d'une suspension**

La stabilité des particules colloïdales présentes dans les eaux naturelles ou usées est due à la présence de la charge électrique assurant la répulsion entre particules. Pour permettre la séparation de la suspension dans des conditions satisfaisantes, il est nécessaire de rassembler les colloïdes pour constituer des particules plus grandes capables de sédimenter rapidement.

Il faut donc transformer la suspension par des moyens artificiels visant à réduire voire annuler la charge globale répulsive et ainsi le potentiel zêta. Ceci favorisera le rapprochement des molécules et leur agglomération en amas plus sensibles à la pesanteur.

Cette transformation peut s'effectuer en deux étapes :

- Déstabilisation par neutralisation de la charge électrique : c'est **la coagulation**. Elle se fait par addition de réactifs minéraux contenant des cations multivalents qui seront adsorbés au niveau de surface colloïdale.
- Agglomération des colloïdes déchargés : le mouvement brownien permet le rapprochement des particules et des forces d'attraction entre elles permettant leur regroupement jusqu'à une grosseur d'environ  $0,1 \mu$  et leur sédimentation.

L'utilisation de hauts polymères organiques dotés de fonctions poly-électrolytes permet aussi bien de réduire la charge électrique que de créer les ponts entre colloïdes en formant des flocons : c'est le phénomène de **floculation** [5].

## II-4- **TENSIO-ACTIFS**

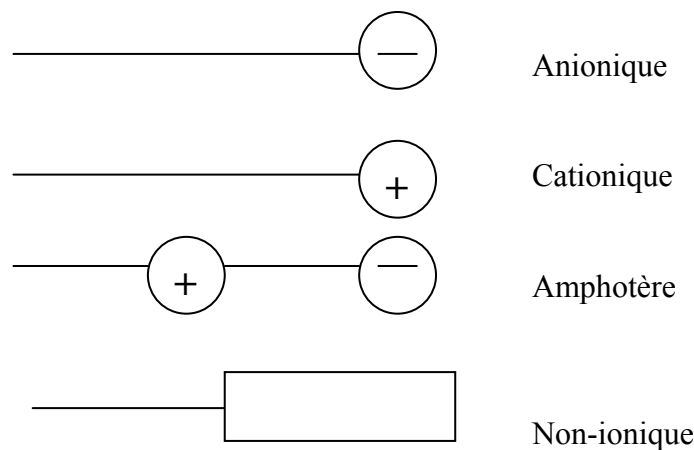
### II-4-1- **Définition**

Les tensioactifs appelés également émulseurs ou agents de surface, sont formés d'une partie apolaire (hydrophobe) et d'une partie polaire (hydrophile). Ces molécules abaissent les tensions interfaciales de deux liquides non miscibles.

La partie hydrophobe est généralement constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée (aliphatique, pouvant comporter une insaturation ou un noyau aromatique). La nature de l'extrémité de la chaîne hydrophile permet de distinguer quatre classes de tensioactifs [6,13] :

- Les tensioactifs anioniques : charges négatives
- Les tensioactifs cationiques : charges positives
- Les tensioactifs non ioniques ou neutres
- Les amphotères : charges négatives ou positives suivant le pH du milieu.

Le caractère ionique du groupe polaire est représenté par les symboles suivants :



#### II-4-2- les tensioactifs anioniques

Ce sont des tensioactifs dont le groupement hydrophile est chargé négativement, exemple :  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_4^-$ , ... [6]

On peut subdiviser les anioniques en trois groupes dont les plus répondus sont :

- a) sels d'acides carboxyliques  $\text{RCOO}^- \text{M}^+$  (savons)
- b) sels d'esters d'acides sulfuriques  $\text{R-OSO}_3^-$  (sulfates)
- c) sels d'acides sulfoniques  $\text{R-SO}_3^-$ .

#### II-4-3- les tensioactifs cationiques

Ce sont des tensioactifs qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant des ions chargés positivement, exemple : sel d'ammonium ( $\text{R-NH}_3^+$ ). Ce sont de bons agents mouillants, émulsionnants et dispersants, Ils sont utilisés comme plastifiants et agents antistatiques pour les fibres de synthèse [6].

#### II-4-4- les tensioactifs amphotères

Ces tensioactifs ont la particularité de comporter dans leurs molécules une fonction acide et une fonction basique. Ils peuvent se comporter comme des agents anioniques ou cationiques, selon le milieu.

Leurs principaux avantages sont [6] :

- Leur pouvoir détergent élevé.
- L'absence de caractère irritant aux tests sur l'œil et sur la peau.

#### II-4-5- les tensioactifs non ioniques

Ces tensioactifs ne s'ionisent pas en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile est lié à la présence dans leurs molécules de groupements polaires non ioniques de types éther, alcool, carboxyle ou même amine [17].

Leurs activités interfaciales tiennent à la présence dans leurs molécules d'un nombre plus ou moins élevé de groupements hydroxyles (OH) ou groupements éthoxyles ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) associés à la chaîne carbonnée.

Ces groupements hydrophiles de la molécule, améliorent la solubilité du tensioactif dans l'eau et diminuent la tension interfaciale.

Ces tensioactifs sont généralement classés d'après la nature de la liaison qui lie la partie hydrophile à la partie hydrophobe. On distingue [6] :

- les tensioactifs non ioniques à liaison ester
- les tensioactifs non ioniques à liaison éther
- les tensioactifs non ioniques à liaison amide
- les tensioactifs non ioniques à liaison amine

Ils présentent de nombreux avantages [6] :

- Ils sont compatibles avec la plupart des ions, en particulier  $\text{Ca}^{2+}$  ainsi qu'avec les autres classes de tensioactifs.
- Ils peuvent être stables et actifs quel que soit le pH du milieu.
- Ils sont relativement peu irritants notamment ceux possédant une chaîne hydrocarbonée longue, un nombre important de groupements d'oxyde d'éthylène et des liaisons ester.

#### II-4-6- Action des tensioactifs émulsifiants

Le pouvoir émulsifiant est la propriété principale des agents de surface, ils permettent de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre qui lui est non miscible.

Les agents de surface utilisés sont très variés, il dépendent du produit à émulsionner, des stabilités demandées, des conditions opératoires (pH, température, etc.)

Quand l'émulsion se forme, l'émulsifiant (tensioactif) se place à l'interface des deux phases (eau-huile), la chaîne hydrophobe orientée vers l'huile et le groupement hydrophile vers l'eau [6].

#### II-4-7- Propriétés physico-chimiques

La structure moléculaire des tensioactifs confère un certain nombre de propriétés particulières notamment l'adsorption aux interfaces, la formation de micelles etc... [18].

Ces propriétés sont à l'origine de nombreuses applications, il s'agit de :

- . Pouvoir mouillant
- Pouvoir moussant
- Pouvoir dispersant
- Pouvoir détergent
- pouvoir émulsionnant.

Ces propriétés sont fonctions des caractéristiques chimiques et de structure moléculaires de ces corps :

- La longueur de la chaîne hydrocarbonée
- La structure du corps du surfactant, le degré de ramification et la saturation de la partie hydrophobe de la molécule
- Le genre, le nombre et l'emplacement du groupement hydrophile.

#### II-4-7-1- le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant d'une goutte de liquide déposé sur une surface solide est le degré d'aptitude à la mouillance ou tendance que possède cette goutte à s'étaler sur une surface. Cette propriété mouillante est liée aux paramètres suivants [18] :

- La tension d'adhésion (c'est la force avec laquelle une solution adhère à un solide)
- La viscosité des interfaces
- La vitesse d'adsorption.

#### II-4-7-2- le pouvoir moussant

Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude du tensioactif à former de la mousse, la dispersion d'un gaz (air) dans un liquide (eau).

Les meilleurs agents moussants sont les tensioactifs qui réduisent au maximum la tension superficielle d'un liquide. On constate que les tensioactifs non ioniques moussent plus faiblement que les tensioactifs ioniques, surtout ceux possédant une chaîne comprise entre 12 à 14 atomes de carbone [13].

#### II-4-7-3- le pouvoir dispersant

Le pouvoir dispersant est le degré d'aptitude d'un agent de surface à provoquer une dispersion de particules solides en suspension au sein d'un liquide. Ce pouvoir est directement lié à l'adsorption des tensioactifs sur les surfaces des particules dispersées, ce qui entraîne une réduction des forces interfaciales entre ces mêmes particules, de sorte que l'attraction entre celles-ci et l'eau soit plus grande qu'entre les particules elles mêmes [18].

Les produits dispersants possèdent de nombreuses applications, les plus importantes sont :

- La dispersion de boues de forages.
- La dispersion des pigments dans les peintures.

#### II-4-7-4- le pouvoir émulsionnant

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude que possèdent les tensioactifs de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible.

Les émulsionnants à propriétés hydrophobes prépondérantes formeront l'émulsion eau dans l'huile; les émulsionnants à propriétés plus hydrophiles formeront des émulsions huile dans l'eau [18].

#### II-4-7-5- le pouvoir détergent

Le pouvoir détergent a un effet dynamique, qui consiste à éliminer la souillure du milieu (nettoyage).

Ce pouvoir détergent est la somme de toute une série de propriétés des tensioactifs dont [18] :

- La tension d'adhésion vis à vis du support qui doit être supérieure à celle de la salissure vis à vis de ce même support afin de permettre à l'agent de surface de la supplanter.
- Le pouvoir émulsionnant qui permet à l'agent de surface de maintenir les salissures grasses en émulsion.
- Le pouvoir dispersant qui met en suspension les particules solides éliminées du support.

#### II-4-8- La solubilité des tensioactifs

La solubilité des agents de surface dans l'eau ou dans les hydrocarbures est fonction de leur constitution (BLH) mais aussi de la température. Pour les tensioactifs ioniques la solubilité dans l'eau augmente brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Kraft. A cette température, la cohésion des chaînes hydrocarbonées se réduit, l'eau a de ce fait accès aux groupements fonctionnels hydrophiles pour entraîner la dissolution de l'ensemble [9,19].

Pour les tensioactifs non ioniques dérivés d'oxyde d'éthylène il existe une température au dessus de la quelle il y a précipitation du tensioactif, devenu insoluble (température de trouble). Les interactions pôle hydrophile phase aqueuse, qui déterminent l'hydrophilie du tensioactif, varient en sens inverse de la température : elles diminuent lorsque la température augmente [16].

#### II-4-9- Les applications des agents de surfaces :

Les agents de surface ont des applications très importantes dans les activités industrielles et domestiques, ils sont utilisés soit comme [20]/

- a- Des matières premières de base pour la formulation : des détergents pour linge, des shampoings, des produits d'entretien, ...
- b- Des produits auxiliaires pour l'industrie facilitant certaines opérations de fabrication.

Nous présentons ci-après quelques applications des tensioactifs dans différentes industries :

- **Industrie pétrolière**

Les tensioactifs sont utilisés dans l'industrie pétrolière depuis l'extraction du pétrole brut jusqu'à l'obtention des produits finis. Parmi les usages les plus importants, la rupture des émulsions d'eau et d'huile de naphta.

Les agents de surface sont utilisés aussi comme mouillants et dispersants dans les fluides de forage pour mettre en suspension les particules solides et comme agents anti-corrosifs.

Les tensioactifs interviennent aussi dans la récupération tertiaire assistée des pétroles et cela en diminuant la tension interfaciale pétrole-eau à moins de  $10^{-3}$  dynes/cm [20,21].

- **Lubrification**

Beaucoup d'additifs contenus dans les lubrifiants et les carburants sont également des tensioactifs. Grâce à leur forte tension d'adhésion vis à vis des métaux, ils évitent la rupture ou le décollement du film huileux sous l'effet de fortes contraintes [20].

- **Industrie textile**

Les tensioactifs sont largement utilisés dans l'industrie textile. Chaque type d'agent tensioactif possède quelques propriétés saillantes qui peuvent être utilement mises à profit : ce sera un grand pouvoir mouillant ou pénétrant ou effet spécifique dans la teinture ; ou sa compatibilité avec les sels ou autres produits chimiques ou une certaine affinité pour les fibres [20].

- **Flottation des minerais**

IL s'agit d'un procédé d'enrichissement des minerais en milieu aqueux. Cet enrichissement est lié à la propriété que possèdent les bulles gazeuses, au sein d'une solution, d'entraîner avec elles les petites particules lorsque celles ci sont hydrophobes. Une substance dite collecteur est ajoutée à une boue de minerais finement pulvérisé, elle est capable de

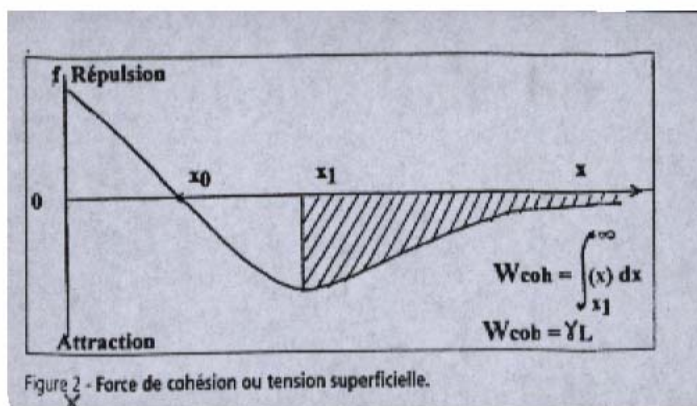
s'adsorber sur le composé métallique pour le rendre hydrophobe, et ce en augmentant l'angle de contact du solide avec le liquide [20].

#### II-4-10- Propriétés des agents de surface

Les molécules d'eau ont entre elles, à l'état liquide, une certaine cohésion; il faut donc fournir un certain travail ( $W_{coh}$ ) pour les éloigner les unes des autres [22] :

$$W_{coh} = \int_{x_1}^{\infty} f_1(x) dx$$

Ce travail est représenté (figure II.8) par la zone hachurée, pour une surface de  $1 \text{ cm}^2$  et pour un déplacement d'une longueur  $L$ .



**Fig.II.8 : force de cohésion ou tension superficielle [22]**

Le travail à fournir est :

$$W_{coh} = \gamma L$$

$\gamma$  est la force de cohésion ou tension superficielle elle s'exprime en dyne/cm (l'eau pure a une tension superficielle de 72 dyne/cm).

Un agent de surface en solution dans l'eau migre préférentiellement à l'interface eau-air et s'oriente vers:

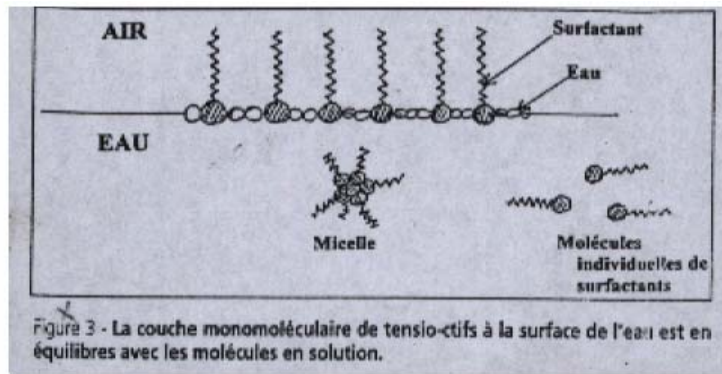
- La partie de la molécule constituée par la chaîne hydrocarbonée, insoluble dans l'eau, et dans l'air,
- La partie la partie fonctionnelle hydrophile est dans l'eau.

Les molécules d'agent de surface vont donc s'intercaler à la surface entre les molécules d'eau, les éloigner les unes des autres, et donc diminuer la force de cohésion entre elle; c'est ainsi que les agents de surface diminuent la tension superficielle de l'eau.



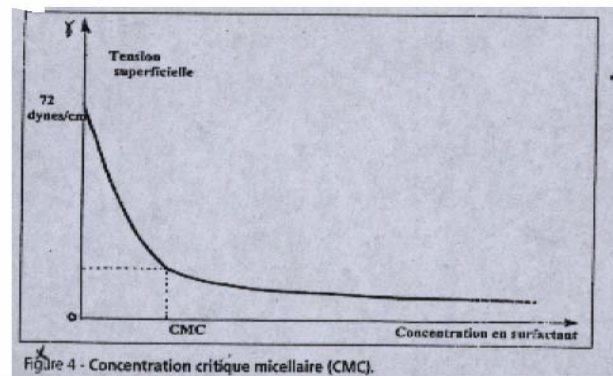
Le moussage illustre bien cette diminution des forces de cohésion des molécules d'eau entre elles. La couche monomoléculaire de produits tensioactifs à la surface de l'eau est en équilibre avec les molécules en solution.

Quand la surface est saturée, les molécules s'agglomèrent sous forme de micelles (figure II.9).



**Fig.II.9 : la couche monomoléculaire de tensioactifs à la surface de l'eau est en Équilibre avec les molécules en solution [22].**

La concentration correspondant à la saturation de la surface en produits tensioactifs, qui se traduit par la formation de micelles dans la phase aqueuse, est appelée : « **concentration critique micellaires (CMC)** » ; elle se détermine par un changement de pente sur la courbe d'abaissement de la tension superficielle en fonction de la concentration en agent de surface (figure II.10).



**Fig.II.10 : concentration critique micellaire (CMC) [22].**

L'eau peut être en contact avec d'autres milieux que l'air :

1. autres liquides non miscibles : l'huile par exemple
2. solides.

### 1. Interface eau-huile :

Une goutte d'huile est en équilibre à la surface de l'eau sous l'action de trois forces :

$\gamma_e$  : Tension superficielle eau/air

$\gamma_h$  : Tension superficielle huile/air

$T_{(e-h)}$  : Tension interfaciale eau-huile

En présence d'un agent de surface en solution, la tension superficielle de l'eau  $\gamma_e$  décroît et devient proche de la tension superficielle de l'huile  $\gamma_h$ ; la résultante  $T_{(e-h)}$  tend donc vers zéro; la phase huileuse a tendance à occuper une plus grande surface pour finalement présenter une surface interfaciale maximale sous forme de microsphères dispersées dans la phase aqueuse;

l'agent de surface a permis de créer une émulsion huile dans l'eau (figure II.11).

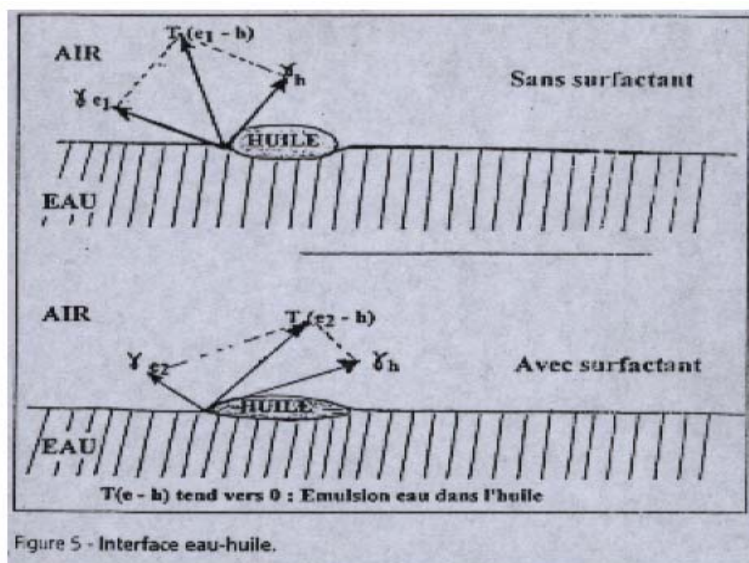


Fig.II.11 : interface eau-huile [22].

Chapitre III

Fluides  
de  
Coupe

## **III- FLUIDES DE COUPE**

### **III-1- Problématique des Fluides de Coupe**

#### **III-1-1- Définition**

Un fluide de coupe est un liquide (ou un gaz) qui facilite l'opération d'usinage et contribue à améliorer la durée de vie de l'outil, c'est-à-dire le temps d'usinage au bout duquel la partie active de l'outil atteint l'usure limite maximale admissible.

Ils sont utilisés en général dans le travail des métaux : tours automatiques, taille des engrenages (mécanisme formé de roues dentées en contact), emboutissage à froid, laminage et trempe.

Ces huiles sont employées sous deux formes, soit directement, soit en émulsion dans l'eau. Pour les machines tournantes, elles arrosent la partie active de l'outil pour le refroidir, donc absorbent la chaleur dissipée et entraînent les copeaux métalliques

En général, une huile de coupe est un fluide appliqué à un outil de coupe pour faciliter le fonctionnement par refroidissement, lubrification ou autre moyen [23].

#### **III-1-2- Les Fonctions et les Propriétés des Huiles de Coupe**

Parmi les fonctions principales on peut distinguer [24] :

- L'augmentation de la durée de vie de l'outil d'usinage.
- La réduction de la puissance consommée c'est-à-dire diminution des efforts de coupe.
- Refroidir le copeau et la pièce usinée.
- Donner une bonne finition de surface à la pièce.

#### **III-1-3- Les propriétés essentielles demandées aux fluides de coupe**

Un fluide de coupe ne doit pas [23] :

- Etre irritant ou toxique pour l'utilisateur.
- Etre corrosif.
- Présenter des inconvénients pour des organes des machines outils (gommages des glissières à collage, attaque des peintures, des joints...).
- Dégager des odeurs désagréables.

Par contre un fluide de coupe doit protéger les pièces et la machine de la corrosion et il doit être traité et éliminé.

### **III-2- Mode d'Action des fluides de Coupe**

Pour s'opposer à l'élévation de température provoquée par le cisaillement du métal et le frottement de l'outil sur la pièce, le fluide de coupe intervient de deux manières [25]:

- a- Refroidir l'outil de coupe et la pièce à usiner pour éviter toute déformation de ceux-ci (Propriétés réfrigérantes).
- b- Lubrifier l'interface copeau/outil afin de réduire les frottements, ce qui diminue aussi la puissance consommée (propriété lubrifiante).
- c- Eliminer les copeaux et les impuretés pour limiter les risques de détérioration de la surface usinée des pièces.
- d- Protéger contre la corrosion des pièces usinées ainsi que l'outil de coupe.

### III-3- Produits de base et additifs

Les produits de base utilisés dans la formulation des fluides de coupe sont à base huiles minérales raffinées ou des hydrocarbures de synthèse. Pour obtenir les propriétés requises, on incorpore les additifs suivants aux produits de base [24] :

- Réducteurs de friction « onctuosité ».
- Anti –usure.
- Extrême pression (Ep) : soufrés, chlorés.
- Inhibiteur de corrosion.
- Emulgateur.
- Agent de surface.
- Anti –mousse.
- Substance bactériostatique et/ou bactéricide.
- Colorant.
- Parfum technique.

**III-3-1- Les réducteurs de friction :** en général ce sont des alcools gras , des acides gras ou des esters de ceux-ci , qui recouvrent les surfaces métalliques d'un film protecteur sur lequel le frottement se fait plus aisément qu'avec la seule huile minérale.

**III-3-2- Les anti-usures et extrême de pression :** ce sont des composés chimiques, organo-soufrés, organochlorés ou bien des combinaisons de ces composés. Ces additifs réagissent sous l'action de température élevée à l'interface (outil/copeau) pour former un produit de corrosion de faible résistance au cisaillement qui diminue largement les conditions de frottement.

**III-3-3- un émulgateur :** c'est un additif essentiel dans la formulation des émulsions et microémulsions, puisqu'il est responsable de la stabilité des produits.

La formulation des fluides de coupe vise deux objectifs principaux :

- stabilité des produits en service.
- performances et propriétés satisfaisantes.

### III-4- Classification des Fluides de Coupe

On distingue deux grandes familles de fluide de coupe [23] :

- **Les fluides de coupe entiers (sans eaux) :** Il s'agit d'huiles minérales dans la plupart des cas et plus rarement des fluides synthétiques.
- **Les fluides de coupe aqueux (à base d'eau) :** Ils sont utilisés à de faibles concentration dans l'eau.

#### III-4-1- Les Fluides de coupe entiers

En fonction du type d'additif, on trouve plusieurs catégories [25] :

- Huiles minérales sans additifs (pures).
- Huiles minérales avec propriétés lubrifiantes renforcées.
- Huiles minérales avec propriétés Ep.

- Huiles minérales avec propriétés lubrifiantes renforcées et propriétés Ep.

#### III-4-2- Les Fluides de Coupe aqueux

Les fluides de coupe aqueux sont obtenus après dispersion dans l'eau de produits concentrés de formulations complexes (huile minérale, agent émulsateur, inhibiteur de corrosion, additifs divers).

Les produits, émulsifiables en toutes proportions avec l'eau, sont couramment utilisés à des concentrations variantes de 1 à 10 % à 90 - 99 % d'eau suivant la nature et la proportion relative des produits concentrés de départ. On distingue trois catégories principales de fluide de coupe [23] :

- **Les macro émulsions** : le concentré à base d'huile minérale (de l'ordre de 80%) émulsionné dans l'eau conduit à une solution d'aspect blanc laiteux.
- **Les micro émulsions ; (ou fluide semi synthétique)** ; le concentré contient peu d'huile minérale et une forte proportion d'agent émulsateur et agent anti- corrosion, suivant la quantité d'huile de base (aspect peut être laiteux bleuté ou translucide).
- **Les solutions vraies (fluides synthétiques)** : le concentré ne contient pas d'huile minérale, c'est un mélange complexe d'inhibiteurs de corrosion, d'agent mouillants (poly glycols et additifs) divers, l'aspect de ce type de fluide est transparent. Les différents types de fluides de coupe se caractérisent par une grande gamme de diamètre de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau. Pour les macro- émulsions, les diamètres sont de l'ordre de 2 micromètres. Les diamètres des gouttelettes d'huile pour les micro- émulsions constituent une forme intermédiaire entre les émulsions et les solutions vraies.

#### III-5- Utilisations des émulsions fluides de coupe dans les industries mécaniques et métallurgiques

Les industries mécaniques et métallurgiques élaborent des pièces mécaniques en utilisant deux catégories de techniques correspondant le plus souvent à deux types distincts de production de pièces finies [24] :

- **transformation par déformation** : une pièce métallique de forme déterminée est transformée en une autre pièce de même masse mais de forme différente, c'est le cas des opérations de laminage, étirage, tréfilage et emboutissage des métaux.
- **transformation par usinage** : une pièce métallique brute est modifiée par enlèvement de métal. C'est le cas des opérations de fraisage, tournage et perçage.

L'usinage des métaux est réalisé sur des machines outils. Ce type d'opérations conduit à d'importants phénomènes de frottement qui se traduisent par une élévation de température et une usure de l'huile de coupe. Afin de limiter ces phénomènes, les industries de transformation des métaux ont recours aux fluides de coupe. Ces dernières arrivent à faible débit en continu sur l'interface outil- pièce à usiner pour remplir, leurs fonctions.

Le développement des industries mécaniques et métallurgiques, les nouvelles contraintes liées à l'usinage de nouveaux alliages de dureté plus élevée conduisent à une demande sans cesse croissante de nouvelles gammes de fluides de coupe de plus en plus sophistiqués et performants.

### III-6- Traitement des effluents d'usinage

Les fluides de coupe aqueux peuvent se présenter soit sous forme d'émulsion colloïdales, soit sous forme de solutions vrais.

Au cours de leur utilisation, les liquides d'usinages aqueux se dégradent progressivement malgré les divers traitements physiques pour l'élimination des fines particules en suspension des huiles et malgré l'addition de produits chimiques pour rééquilibrer les formulations ou pour annihiler tout développement de micro-organismes.

La pollution engendrée par les liquides d'usinages aqueux est très importante. Il est donc nécessaire de traiter ces effluents avant de les rejeter. Le rejet direct de liquide usagé, même sous forme diluée, est dangereux pour le milieu naturel. La demande chimique en oxygène varie selon le pourcentage d'huile (30 à 200g/l); ces fluides usés contiennent en outre, des métaux (Fe, Zn, Pb...) à des concentrations allant jusqu'à 2g/l et des biocides résiduels pouvant avoir un effet désastreux sur le milieu récepteur [26].

Chapitre IV

Distillation

Hétéroazéotropique



## IV- Distillation Hétéroazéotropique

### IV-1- Introduction

Les principales méthodes de traitements utilisés pour la séparation des émulsions non stabilisées sont : la décantation, la centrifugation ou bien la flottation. Ces méthodes ne sont pas optimales, tant du point de vue économique et écologique qu'énergétique. Ces procédés ne permettent pas d'effectuer une séparation totale des phases liquides pour les émulsions d'huile de coupe et ceci pour les raisons suivantes :

- ◇ Les gouttelettes d'huile sont trop petites pour une séparation par décantation.
- ◇ La présence des agents (émulgateurs) s'oppose à toute coalescence entre les gouttelettes d'huile du fait de l'existence d'une barrière électrique et stérique.

De ce fait, les procédés susceptibles d'être appliqués au traitement des émulsions de huile de coupe sont [24] :

- 1- procédé physique de distillation
- 2- procédé physico-chimique
- 3- procédés membranaires
- 4- procédé électrochimique.

### IV-2- Procédé physique de distillation

#### IV-2-1- Définition

La distillation permet la séparation ou, comme l'on dit généralement, le fractionnement de ses constituants en fonction de leur température d'ébullition. La simplicité du procédé et son prix de revient relativement modique en font une opération de base dans le procédé d'élaboration des produits chimiques et pétroliers, c'est ainsi que dans ces usines, les colonnes de distillation mettent en œuvre un contre courant de liquide et de vapeur discontinue.

Pour les colonnes à garnissage thermodynamique le contact de deux phases conduit à un échange de constituants ; les plus volatiles s'accumulent dans la vapeur et sont éliminés au sommet de la colonne. Alors que les éléments lourds passent en phase liquide et sont soutirés au fond [27,28].

#### IV-2-2- Distillation d'une huile de coupe

Comme nous l'avons vu, un fluide de coupe se compose principalement d'huile minérale, de tensioactifs et co-tensioactifs. Dans la plupart des cas, l'huile ou les composés, hydrocarbonés ne sont pas solubles dans l'eau, alors que d'autres espèces telles que les co-tensioactifs qui sont des alcools le sont.

Ce problème de solubilité ou plus exactement de miscibilité de constituants entre eux constitue un paramètre important et induit un comportement très différent lors du processus de distillation comme nous le verrons par la suite.

**IV-2-3- principes de base de la distillation hétéro azéotropique**

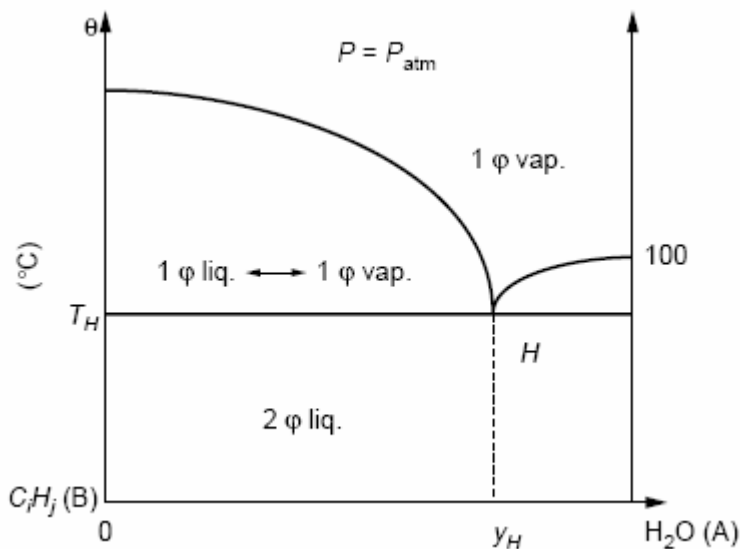
Ce nouveau procédé de séparation ( ou de cassage) des émulsions par distillation hétéro azéotropique donc essentiellement physique, présente l'avantage d'éviter l'emploi de désémulsifiant, très délicat à choisir et à doser, et de s'appliquer à tout type de résidus aqueux huileux [29].

Le principe de la distillation hétéroazéotropique s'appuie sur le fait qu'un mélange binaire de deux composés liquides non miscibles A et B présente une température de bulle  $\Theta_{eb}$  inférieure à la température d'ébullition du composé le plus volatile  $\theta^{eb}_A$ .

D'autre part, la vapeur en équilibre avec le mélange liquide diphasique à cette température de bulle reste constante durant toute l'ébullition. Elle présente une composition constante  $y_H$  fonction des tensions de vapeur  $\Pi_A^{\theta b}$  et  $\Pi_B^{\theta b}$  (équation IV.1) à la température de bulle des deux composés non miscibles A et B :

$$y_H = \frac{\Pi_A^{\theta b}}{\Pi_A^{\theta b} + \Pi_B^{\theta b}} \dots\dots\dots (IV.1)$$

La figure IV.1 caractérise les diagrammes d'équilibre isobare température -concentration caractéristique des mélanges liquides A et B non miscibles. Ce diagramme se compose d'une courbe de bulle horizontale dont la température de bulle est indépendante de la concentration et des deux courbes de rosée, l'une correspondant à la condensation de A et l'autre à la condensation de B. [24], [29]



**Fig.IV.1 : Diagramme d'équilibre isobare : température concentration caractéristique d'un mélange binaire non miscible A + B [29].**

Afin de bien comprendre les phénomènes mis en jeu en distillation hétéroazéotropique, il est important de mettre en équation la courbe de bulle correspondant à la vaporisation et les courbes de rosée correspondant à la condensation.

#### IV-2-4- Mise en équation de la courbe de bulle

On sait qu'un liquide pur ou qu'un mélange liquide commence à se vaporiser respectivement à sa température d'ébullition pour un corps pur, et à sa température de bulle pour un mélange, lorsque la tension de vapeur du corps pur ou du mélange devient égale à la pression que supporte le système considéré. D'autre part, sachant que des mélanges non miscibles présentent une tension de vapeur globale  $\Pi^{ob}_{A+B}$ , égale à la somme des tensions de vapeur des corps purs  $A$  et  $B$ , on peut donc écrire l'équation de vaporisation de ce mélange (équation IV.2), correspondant à l'équation de la courbe de bulle :

$$P = \Pi^{ob}_{A+B} = \Pi^{ob}_A + \Pi^{ob}_B \dots\dots\dots (IV.2)$$

On constate donc que, pour des binaires non miscibles la température de bulle est indépendante de la concentration du binaire considéré et inférieure à la température d'ébullition du corps pur le plus volatil  $A$ . La courbe de bulle de mélanges binaires non miscibles est donc une horizontale, comme cela est représenté sur la figure IV.1. La détermination de la température de bulle se fait donc graphiquement de façon très aisée à partir des deux courbes d'évolution de la tension de vapeur des deux corps purs  $A$  et  $B$ , en fonction de la température. Il suffit pour cela de tracer la courbe somme, connaissant la pression de vaporisation  $P$ , on en déduit directement la température de bulle correspondante. Ces températures de bulle ont été ainsi déterminées pour différents hydrocarbures purs allant de l'hexane à l'hexadécane, susceptibles de jouer le rôle d'extractant de l'eau (tableau IV.1) [29].

**Tab. IV.1 : Evaluation comparative des températures d'ébullition et taux d'extraction molaire et volumique selon la nature d'hydrocarbure extractant utilisé [29]**

Extractant	Masse molaire g/mole	Température °C d'extraction	$Y_H$ molaire	$Y_H$ volumique
$C_6 H_{14}$	86	61.6	0.209	0.0351
$C_7 H_{16}$	100	79.2	0.452	0.0922
$C_8 H_{18}$	114	89.5	0.676	0.188
$C_9 H_{20}$	128	94.8	0.827	0.3255
$C_{10} H_{22}$	142	97.6	0.914	0.495
$C_{11} H_{24}$	156	98.9	0.959	0.6663
<b><math>C_{12} H_{26}</math></b>	<b>170</b>	<b>99.5</b>	<b>0.980</b>	<b>0.7953</b>
$C_{13} H_{28}$	184	99.8	0.991	0.890
$C_{14} H_{30}$	198	99.95	0.996	0.9452
$C_{15} H_{32}$	212	99.999	0.998	0.9702
$C_{16} H_{34}$	226	≈100	0.999	0.9840

On constate que ces températures d'extraction dépendent de la volatilité des hydrocarbures considérés et varient de 61,6 °C pour l'hexane à environ 100 °C pour les hydrocarbures lourds du type hexadécane.

#### IV-2-5- Mise en équation des deux courbes de rosée [29]

Ces courbes correspondent respectivement à la courbe de condensation de A et de B. Sachant qu'un corps pur se condense quand sa tension de vapeur à la température de rosée devient égale à sa pression partielle dans la phase vapeur ( $p_A, p_B$ ), on peut ainsi mettre en équation les deux courbes de condensation du mélange binaire A + B. La loi de Dalton nous permettant d'écrire que :

$$p_A = y_A * P \quad \text{et que} \quad p_B = y_B * P$$

*Courbe 1 : condensation de A*

$$p_A = y_A * P = \Pi_A^{\theta_r} \quad \rightarrow \quad y_A = \frac{\Pi_A^{\theta_r}}{P} \quad \dots\dots\dots (IV.3)$$

*Courbe 2 : condensation de B*

$$p_B = y_B * P = \Pi_B^{\theta_r} \quad \rightarrow \quad y_B = \frac{\Pi_B^{\theta_r}}{P} \quad \dots\dots\dots (IV.4)$$

Les courbes de rosée sont en fait très facilement déterminées. Il suffit de se fixer une température de rosée comprise entre la température de bulle du mélange précédemment calculée et la température d'ébullition du corps pur considéré, et de déterminer graphiquement sur la courbe de tension de vapeur en fonction de la température, la tension de vapeur  $\Pi_A^{\theta_r}$  ou  $\Pi_B^{\theta_r}$  pour la température  $\Theta$  de rosée fixée.

Les équation IV.3 et IV.4 permettent de déterminer alors la fraction molaire vapeur  $y_A$  ou  $y_B$  donc un point de la courbe de rosée.

#### IV-2-6- Application de la distillation hétéro azéotropique dans l'industrie Chimique

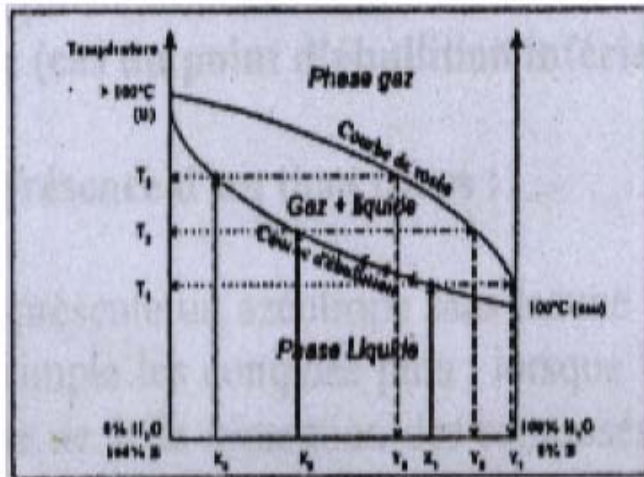
Il est également important de noter que ce procédé permet la valorisation des slops des raffineries pétrolières qui sont des résidus issus de différentes opérations de raffinage qui se présentent sous formes de rejets aqueux très chargés en hydrocarbures et contenant des matières en suspensions (MES). Il s'agit d'émulsions directes huile dans l'eau ou à l'inverse eau dans l'huile, d'aspect noirâtre relativement visqueux.

Son principe de distillation consiste à rajouter au slop à traiter un extractant d'eau optimale, non miscible avec cette dernière, susceptible de former avec l'eau du slop une vapeur hétéro azéotropique et ainsi par distillation extraire en continue l'eau du slop sous forme de vapeur et récupérer la phase hydrocarbure déshydratée au niveau du bouilleur de l'unité de distillation.

La vapeur hétéro-azéotropique composée d'eau et d'extractants après condensation donne naissance à un distillat liquide diphasique composé de l'eau du slop de l'extractant non miscible qui peut être ainsi recyclé en continue [29].

### IV-2-7- La distillation Non azéotropique

Ce type de distillation concerne les composés B totalement miscibles avec l'eau. Le diagramme d'équilibre de phase est illustré sur les figures IV-2 et IV-3 selon que le point d'équilibre du composé B est inférieur ou supérieur à celui d'eau.

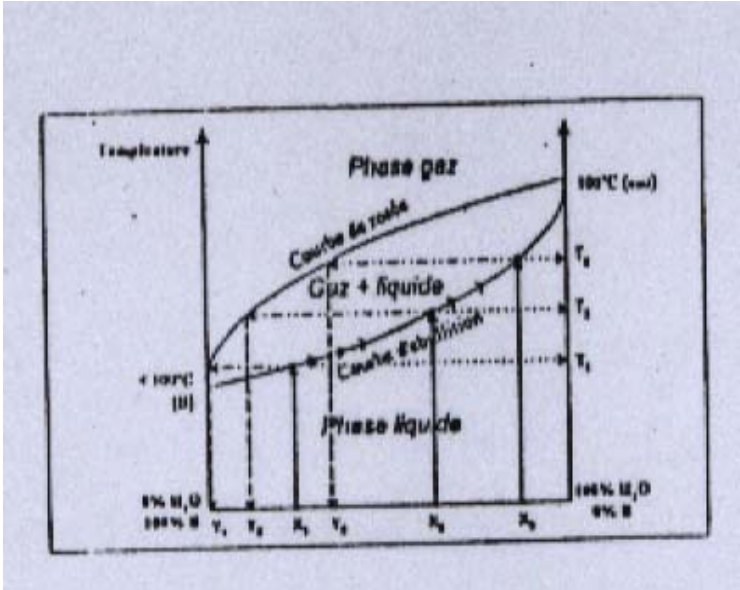


**Fig.IV.2 : Diagramme de phase sans azéotrope du binaire eau- hydrocarbure à pression atmosphérique (cas de point d'ébullition supérieur à celui de l'eau) [28].**

Soit à  $p = 1$  atmosphérique, un mélange dont la fraction molaire en eau est  $X_1$ . Ce mélange entre en ébullition à la température  $T_1$  en émettant une vapeur de titre  $Y_1$  en eau, titre inférieur à celui du liquide B qui le mélange le plus volatile. Au cours de la vaporisation la teneur en eau en liquide augmente (point  $X_2, X_3, \dots$ ) tandis que la température d'ébullition s'élève (valeur  $T_1, T_2, \dots$ ). Dans une colonne à distiller, la rectification d'un tel binaire donnerait le composé B en tête et l'eau en bas de la colonne.

A l'inverse, si c'est l'eau qui est le constituant le plus volatile, ce sera le composé B qui se concentrera dans le bouilleur tandis que l'eau sera recueillie en tête de la colonne. Au cours de la distillation la température sera supérieure à celle de l'eau, soit  $100^\circ\text{C}$  si l'on opère à pression atmosphérique.

Normalement les tensioactifs et les co-tensioactifs utilisés dans les fluides de coupe sont solubles dans l'eau et ont un point d'ébullition supérieur à celui de cette dernière. De ce fait, la distillation sera de type non-azéotrope pour ces composés [26].



**Fig.IV.3 : Diagramme de phase sans azéotrope du binaire eau- hydrocarbure à pression atmosphérique (cas de point d'ébullition inférieure à celui de l'eau) [28].**

Partie

Expérimentale

## Chapitre : V

# Objectifs et moyens



## V- Objectifs et moyens

### V-1- Introduction

L'objectif du présent travail, est le traitement par distillation hétéroazéotropique des systèmes hydrocarbure-eau sous forme d'émulsions. Notre intérêt s'est porté en particulier sur les émulsions d'huiles de coupe couramment utilisées dans l'industrie mécanique.

Ces effluents sitôt déversés, sans aucun traitement dans l'environnement sont susceptibles de provoquer des nuisances graves.

Les huiles de coupes utilisées pour la préparation au laboratoire de macro-émulsion et micro-émulsion et faisant l'objet de notre étude sont présentées ci-après :

### V-2- Huiles de coupes

Les émulsions utilisées au cours des divers essais ont été préparées à l'aide des huiles commercialisées sous les noms Windolin et Docinol.

#### V-2-1- Windolin

C'est une huile minérale émulsionnante destinée à l'usinage des métaux. Cette huile protège contre la corrosion et l'oxydation et offre une résistance au développement des bactéries. Il est à noter que cette huile dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau V.1 permet d'obtenir une émulsion stable même avec l'eau dure et elle est utilisée avec une concentration de 4 à 5 %, comme c'est le cas au niveau de l'unité SNVI de Rouiba comme le montre la figure V.1.

**Tab.V.1 : Quelques caractéristiques de l'huile Windolin**

Caractéristiques	Normes	Valeurs
Densité à 15°C	D.1898	0.882
Viscosité à 40°C	D.445	40cst
Point d'écoulement	D.97	-30
T B N	D.2896	10mgKOH/g
T A N	D.664	2mgKOH/g
pH 5% émulsion	-	10
stabilité 5% émulsion	D.1401	24 heures



**Fig.V.1 : émulsion windoline-eau en cours d'utilisation au niveau des ateliers SNVI.**

### V-2-2- Docinol :

C'est une huile utilisée pour la rectification uniquement et pour toutes les nuances d'aciers.

Type de produit : Solution de rectification.

Composition sommaire : Solution d'alcools aminés et nitrites.

Densité moyenne 15°C : 1,125.

Point d'ébullition : 118°C.

pH en solution à 3% : 9,4.

Utilisation : diluer de 1,5% à 3% dans l'eau pour rectification sur centerless.

Incompatibilité : métaux non ferreux, meules types magnésie

La solution du docinol prévient l'encrassement des meules et possède un très bon pouvoir anti-rouille des pièces rectifiées.

La nature non grasse du Docinol permet une filtration facile des particules.

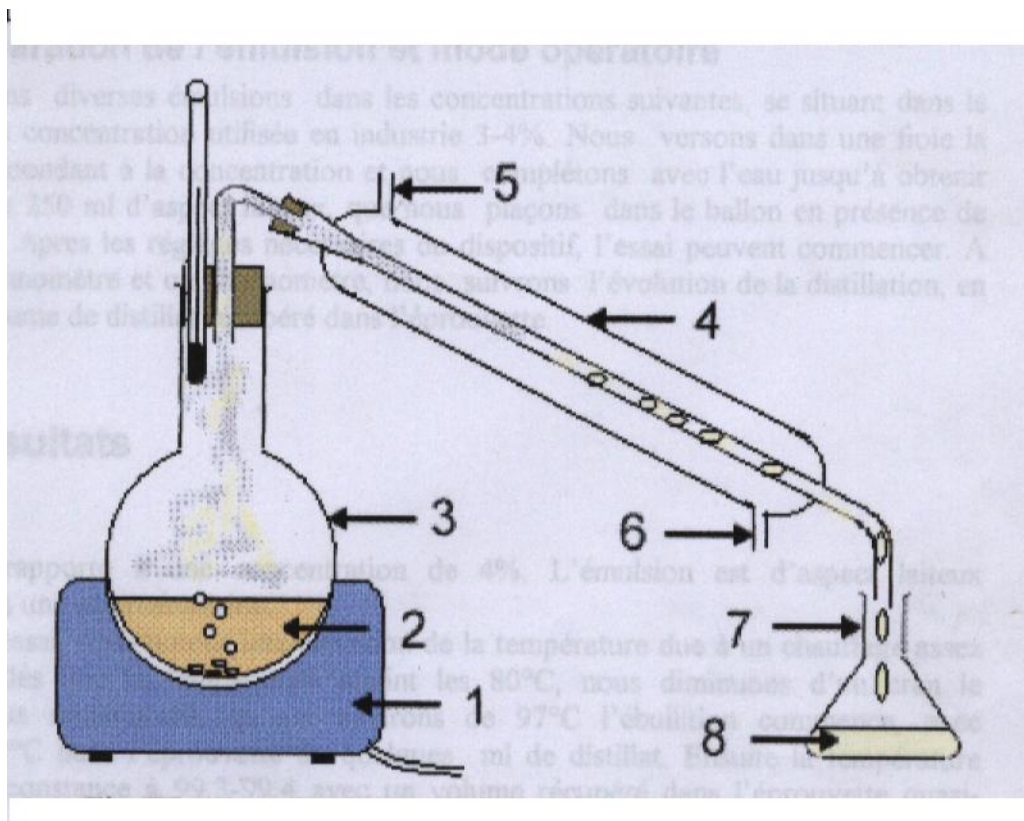
Les solutions du Docinol possèdent une très bonne tenue dans le temps.

De même que windolin, cette huile est également utilisée dans les ateliers SNVI de Rouiba.

### V-3- Dispositif :

Le traitement des différentes émulsions s'est fait à l'aide de l'installation de distillation présenté sur la figure V.2 :

1. Chauffe -ballon
2. Mélange à distiller
3. Ballon
4. Réfrigérant
5. Sortie de l'eau de refroidissement
6. Entée de l'eau de refroidissement
7. Erlenmeyer/éprouvette
8. Distillat



**Fig.V.2 : installation de distillation**

### V-4- Moyens analytiques

Afin de permettre le déroulement des divers essais et d'avoir également un aperçu sur les paramètres environnementaux du distillat obtenu, nous avons eu recours aux appareils suivants :

- Accessoires d'agitation : agitateur magnétique et agitateur mécanique pour la préparation des émulsions
- Installation de mesure de la DCO
- Installation de mesure de la DBO<sub>5</sub> (voir annexe)
- pH mètre

- Conductimètre
- Turbidimètre
- Spectrophotomètre Infra-rouge à Transformé de fourrier FTIR,

### V-4-1- Mesure de la DCO

#### Définition

La demande chimique en oxygène (DCO) est la concentration en poids d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies.

#### Principe

Ebullition à reflux, en présence de sulfate de mercure(II), d'une prise d'essai en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium et d'un catalyseur à l'argent en milieu fortement acidifié par l'acide sulfurique. Pendant une période de temps donnée durant laquelle une partie du dichromate est réduite par les matières oxydables présentes.

Titration de l'excès de dichromate avec une solution titrée de fer (II) et d'ammonium.

Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate réduite.

1 mole de dichromate ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) est équivalente à 1,5 mole d'oxygène ( $O_2$ ).

Si la prise d'essai contient plus de 1000 mg/l de chlorures, un mode opératoire modifié doit être appliqué.

#### Appareillage

Le dispositif utilisé est conforme à la norme internationale ISO 6060 :1989(F)

### V-4-2- Mesure de la DBO

Demande biochimique en oxygène ( $DBO_5$ )

#### Principe

En fonction de la valeur de la DCO mesurée et de la  $DBO_5$  suspectée, il est introduit une quantité connue d'eau (échantillon) dans un flacon de mesure qui est relié au système manométrique ; l'oxygène qui est absorbé par les micro-organismes pour dégrader la matière organique, est remplacé par l'air au dessus de l'échantillon dans le flacon. Le  $CO_2$  produit est absorbé par la soude, la dépression engendrée est enregistrée. Elle est exprimé en  $mgO_2 / l$ .

### V-4-3- Mesure du pH

#### Principe et appareillage

La différence de potentiel existant entre une électrode de Référence (calomel -KCL saturée) plongeant dans même solution est une fonction linéaire du pH ; la détermination du pH consiste en la mesure d'une différence de potentiel.

L'appareil utilisé est un pH-mètre de marque :  $\Omega$  METROHM 713.

#### V-4-4- Mesure de la conductivité

##### Principe

La conductivité est liée à la présence d'ions en solution. Elle augmente avec la température et la concentration en sels dissous.

La conductivité des eaux s'exprime en microsiemens par centimètre ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

##### Mode opératoire

L'analyse s'effectue sur un prélèvement d'eau dont le volume doit être suffisant pour plonger la sonde du conductimètre.

L'appareil utilisé est de marque : HACH .SENS IONI.

#### V-4-5- Mesure de la turbidité

##### Principe

La turbidité est un paramètre important pour la qualité de l'eau. Une eau trouble réduit le passage de la lumière et perturbe ainsi la vie de la faune et la flore aquatique. Les unités de mesure sont les UTN (unités de turbidité néphélométriques). Bien qu'aucun critère ne soit fixé, une valeur repère a été établie à 5 UTN.

##### Mode opératoire

1. L'échantillon est bien agité avant l'emploi puis versée dans vial.
2. Le vial placé dans le turbidimètre dans le passage d'un faisceau lumineux, et la lumière diffusée est mesurée.
3. La valeur mesurée est directement donnée en UTN (unités de turbidité néphélométriques).

#### V-4-6- Spectroscopie d'absorption IR

##### Principe et appareillage

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode utilisée pour l'étude de la structure moléculaire d'une substance.

Les molécules organiques interagissent avec les rayonnements électromagnétiques.

Irradiées par la lumière infrarouge longueur d'onde ou fréquence de  $4000$  à  $500\text{ cm}^{-1}$  la molécule organique subit une excitation qui se traduit par des vibrations de valence et de déformation.

L'absorption de radiations IR d'une certaine longueur d'onde  $\lambda$  se traduit sur le spectre par des pics d'absorption caractéristique de la présence dans la molécule de fonctions chimiques précises. Pour cette raison, cette méthode a été utilisée dans le but d'essayer d'identifier la nature des huiles en suspension [30].

L'appareil de mesure est de marque Shimadzu, type FTIR-840.

## V-5- préparations des émulsions

### Emulsion Windolin-eau et Docinol-eau

#### Mode opératoire

On prépare pour les deux huiles, des émulsions de 250 ml pour les concentrations de 2%, 3% et 4% ; ces concentrations étant les plus utilisés dans l'industrie mécanique.

Pour la préparation des échantillons de 250 ml d'émulsion les instructions suivantes ont été appliquées :

On verse le volume de notre huile correspondant à la concentration indiquée, à l'aide d'une pipete graduée, dans une fiole de 250 ml et on complète le volume avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

L'ensemble des solutions subit une forte agitation mécanique pendant 15mn

Les émulsions à traiter sont distillées.

Au cours de la distillation le volume du distillat recueilli est mesuré en fonction du temps à l'aide d'un chronomètre.

## Chapitre VI

# Distillation des deux types d'Emulsions

## VI- Distillation des deux types d'émulsions

### VI-1- Introduction

Les émulsions à traiter par distillation hétéroazéotropique, sont mises dans un ballon De 500 ml. La température de la phase vapeur du mélange est constamment mesurée à l'aide du thermomètre. Le volume du distillat est recueilli dans une éprouvette graduée.

### VI-2- Distillation hétéroazéotropique de la macro-émulsion Windolin-eau

Les essais effectués sur les échantillons windolin-eau 2, 3 et 4% ont permis d'observer un début d'ébullition à 80°C, puis la température se stabilise à 99,5°C tout au long de la distillation. Cette température (99,5°C) correspondant donc à la température de bulle du mélange huile-eau et qui restera constante tout le long de l'opération de la distillation hétéroazéotropique proprement dite.

Les distillats recueillis sont montrés dans la photo de la figure VI.1.

On distingue de gauche à droite de cette photographie :

- Ballon 1 : Résidu de distillation
- Flacon 2 : Distillat
- Flacon 3 : Emulsion de départ windoline-eau
- Flacon 4 : Huile de base pure Windolin



**Fig.VI.1 : différentes étapes conduisant au distillat**



### VI-2-1- Résultats

Pour les divers essais, l'évolution des volumes de distillat recueillis en fonction du temps sont repris dans les figures VI.2, VI.3 et VI.4 ci-dessous :

- **Emulsion windolin-eau 2%**

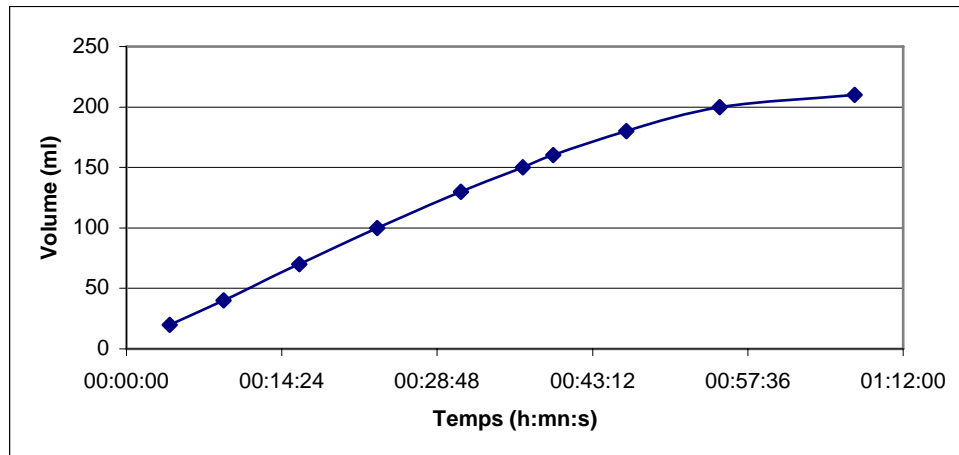


Fig.VI.2 : Volume du distillat en fonction du temps pour l'émulsion Windolin-eau 2%

- **Emulsion windolin-eau 3%**

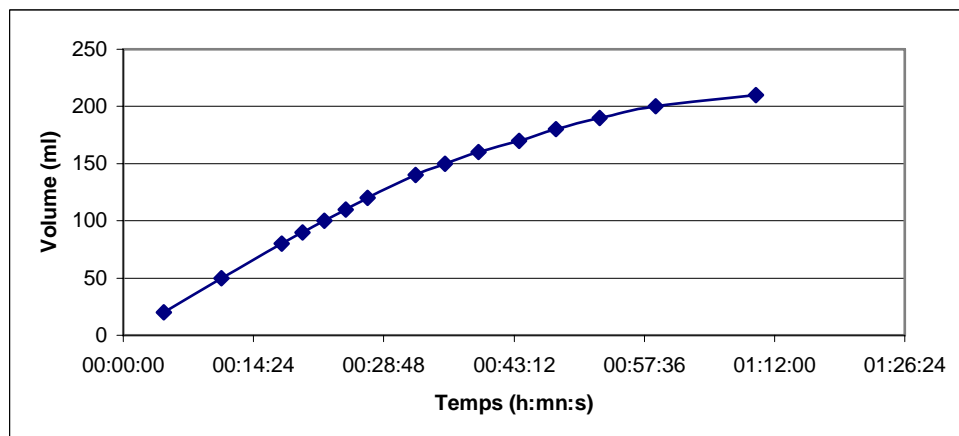
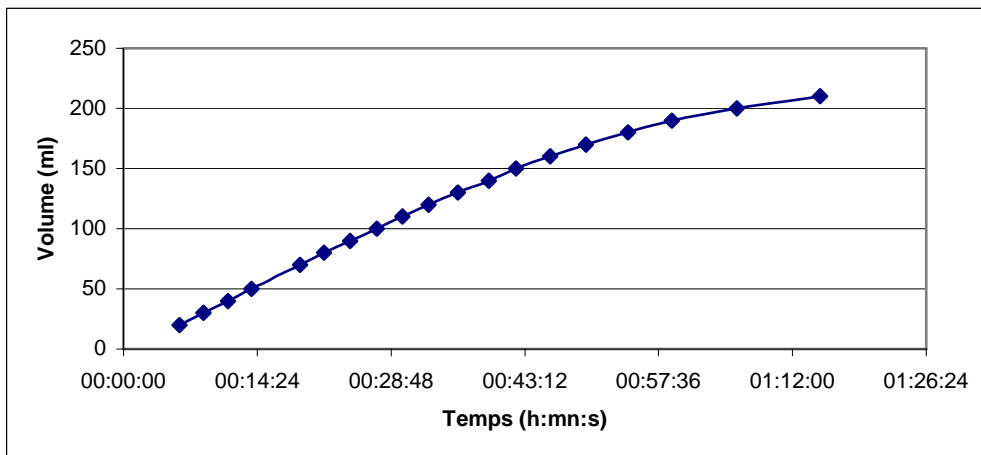


Fig.VI.3 : Volume du distillat en fonction du temps pour l'émulsion Windolin-eau 3%

• **Emulsion windolin-eau 4%**



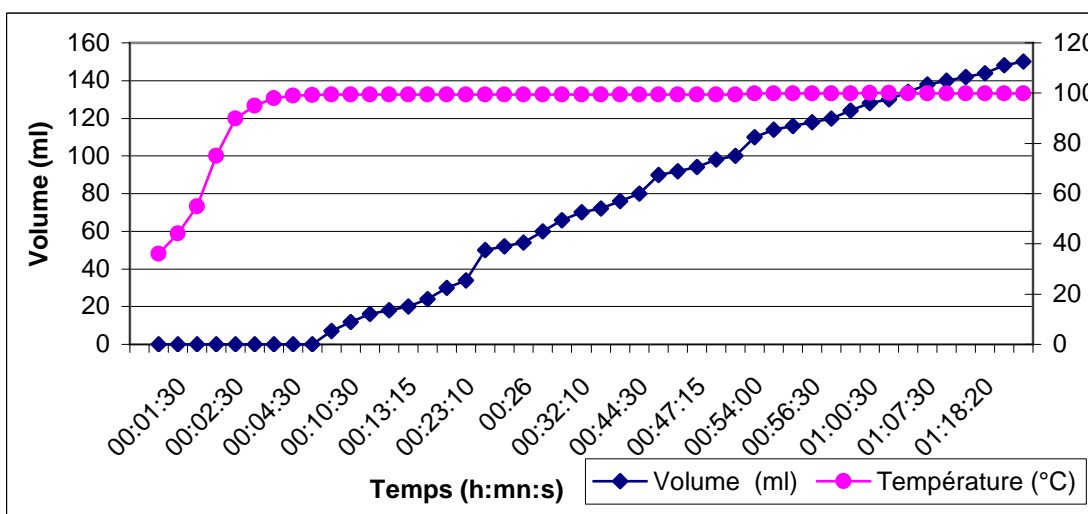
**Fig.VI.4 : Volume du distillat en fonction du temps pour l'émulsion Windolin-eau 4%**

**VI-2-2- Interprétation des résultats**

On note une augmentation linéaire du volume du distillat recueilli en fonction du temps.

La température suit une évolution constante de sorte que dès que notre solution est en ébullition un palier est atteint à 99,5-99,9°C, celui-ci correspond à la température de bulle pour laquelle le mélange HC-eau se vaporise, phase vapeur qui se retrouvera ensuite en distillat.

Cette évolution de la température en relation avec le volume recueilli a été obtenue sur l'émulsion relative à Windolin 4% (figure VI.5) ; nous y remarquons une évolution linéaire au cours de laquelle le volume de distillat recueilli est nul ; on ne commence à recueillir celui-ci que lors de l'obtention du palier de température 99,5~99,8°C. Le même phénomène a été observé pour toutes les émulsions étudiées, que ce soit la macro-émulsion (avec Windolin) ou la micro-émulsion (avec Docinol).



**Fig.VI.5 : Evolution de la température et du volume du distillat en fonction du temps Pour l'émulsion windolin-eau 4%**

### VI-3- Distillation hétéroazéotrope de la micro-émulsion Docinol-eau

Les essais effectués sur la micro-émulsion docinol-eau à des concentrations de 2,3 et 4% ont donné :

#### II-3-1- résultats

Les évolutions du volume du distillat recueilli en fonction du temps sont représentées dans les figures VI.6, VI.7 et VI.8 ci-dessous :

- **Emulsion Docinol-eau 2%**

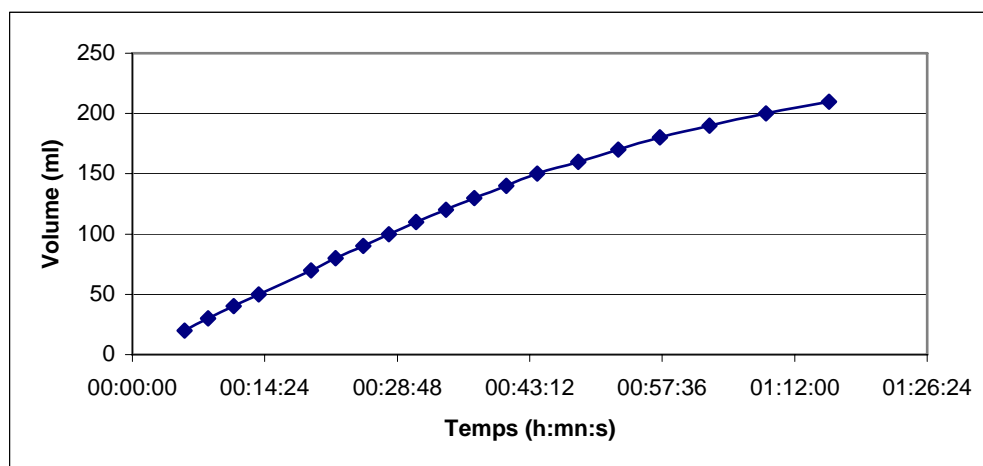


Fig.VI.6 : Volume du distillat en fonction du temps pour l'émulsion Docinol-eau 2%

- **Emulsion Docinol-eau 3%**

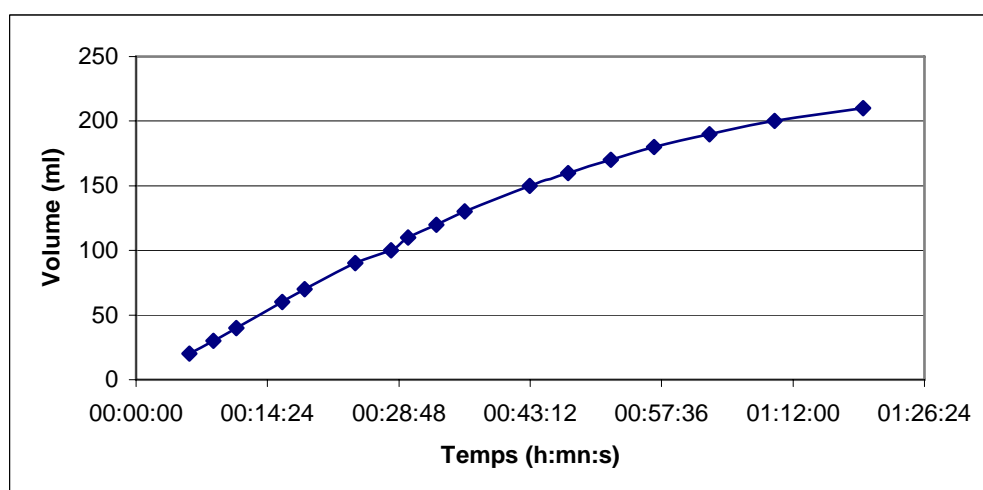
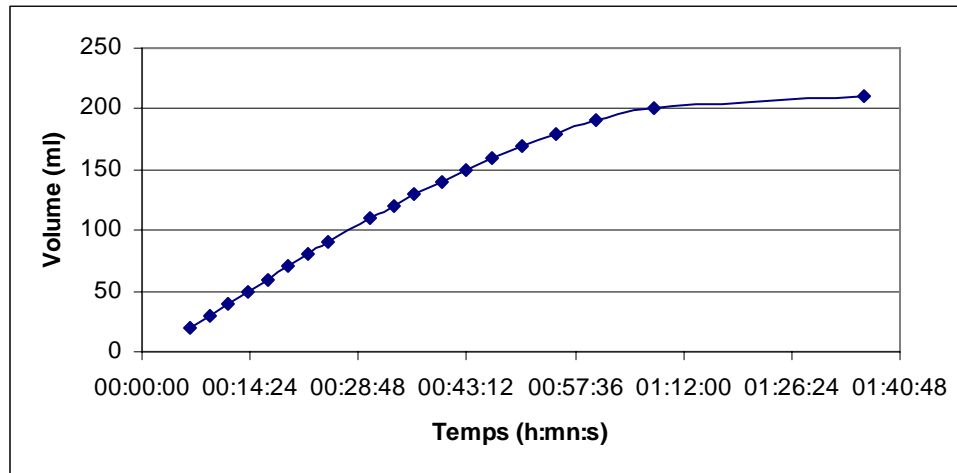


Fig.VI.7 : Volume du distillat en fonction du temps pour l'émulsion Docinol-eau 3%

- **Emulsion Docinol-eau 4%**



**Fig.VI.8 : Volume du distillat en fonction du temps Docinol-eau 4%**

### VI-3-2- Interprétation des résultats

De même que cela a été observé pour la macro-émulsion, nous notons une augmentation linéaire du volume du distillat recueilli en fonction du temps jusqu'à la fin où la pente de la courbe diminue (apparition d'un palier).

La température de distillation est de 99,5-99,9°C elle est pratiquement constante tout au long de la distillation. Cette valeur correspond à la température de bulle de l'émulsion traitée.

### VI-4- Etude de la variation du débit de distillation

L'utilisation des données précédentes concernant le volume du distillat recueilli en fonction du temps nous a permis le calcul du débit et cela durant la même opération de distillation et pour les différentes concentrations étudiées et les deux types d'huiles utilisées.

#### VI-4-1- Macro-émulsion Windolin-eau

Les résultats du débit obtenus pour cette émulsion et ses différentes concentrations sont représentés par les figures VI.9, VI.10 et VI.11.

- **Emulsion Windolin-eau 2%**

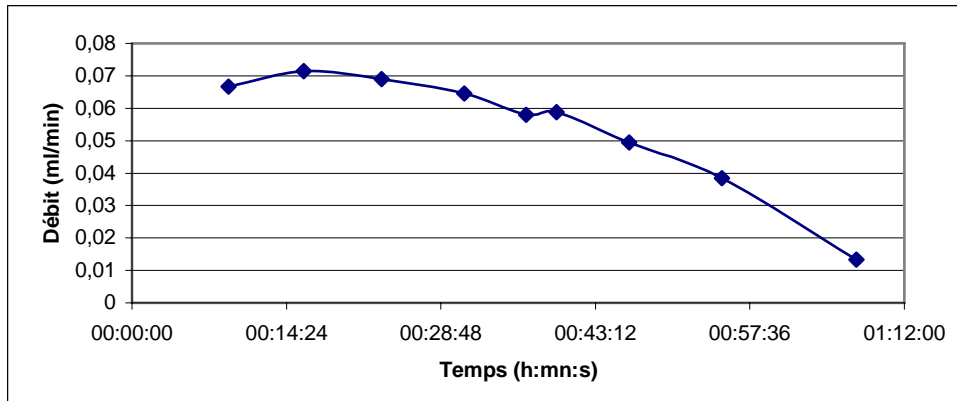


Fig.VI.9 : Variation du débit en fonction du temps pour l'émulsion Windolin-eau 2%

- **Emulsion Windolin-eau 3%**

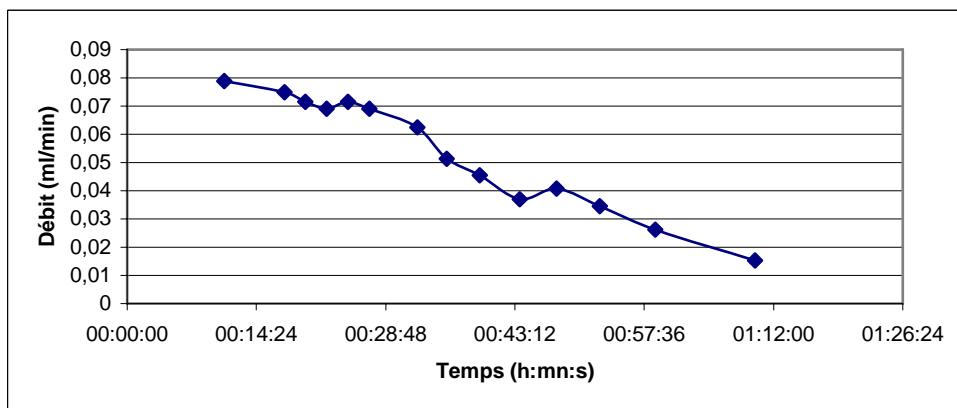


Fig.VI.10 : Variation du débit en fonction du temps pour l'émulsion Windolin-eau 3%

- **Emulsion Windolin-eau 4%**

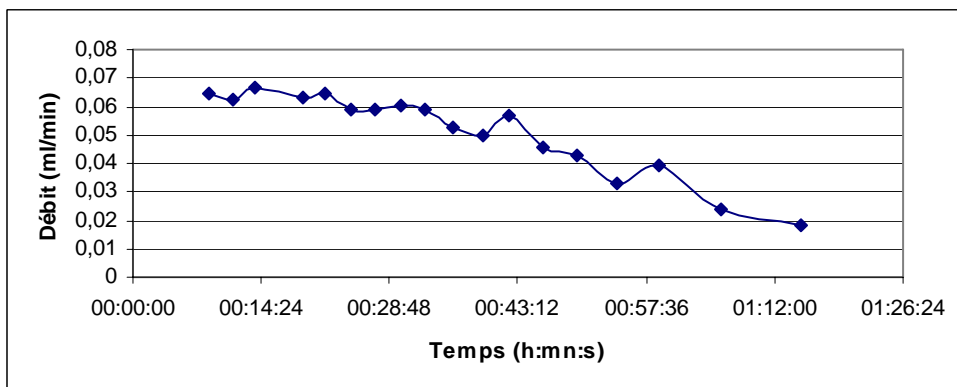


Fig.VI.11 : Variation du débit en fonction du temps pour l'émulsion Windolin-eau 4%

### VI-4-2- Microémulsion Docinol-eau :

Les résultats du débit obtenus pour cette émulsion et ces différentes concentrations sont reprises dans les figures VI.12, VI.13 et VI.14.

- **Emulsion Docinol-eau 2%**

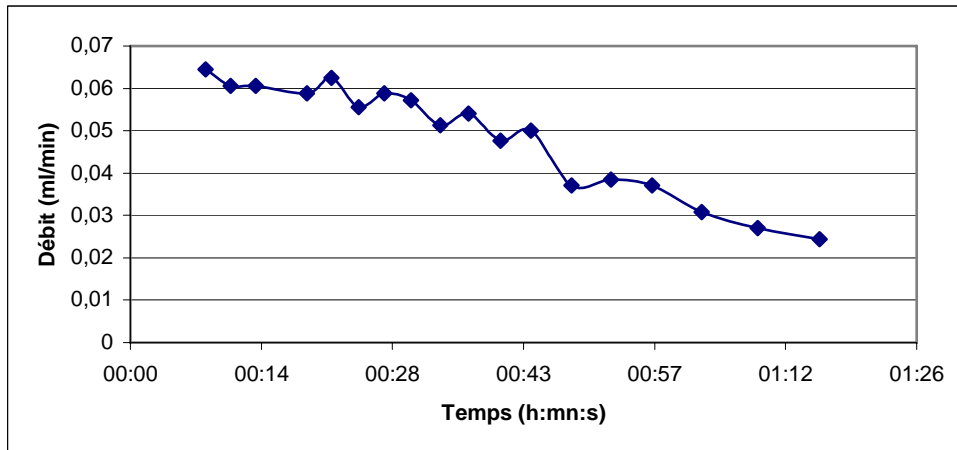


Fig.VI.12 : Débit en fonction du temps pour l'émulsion Windolin-eau 4%

- **Emulsion Docinol-eau 3%**

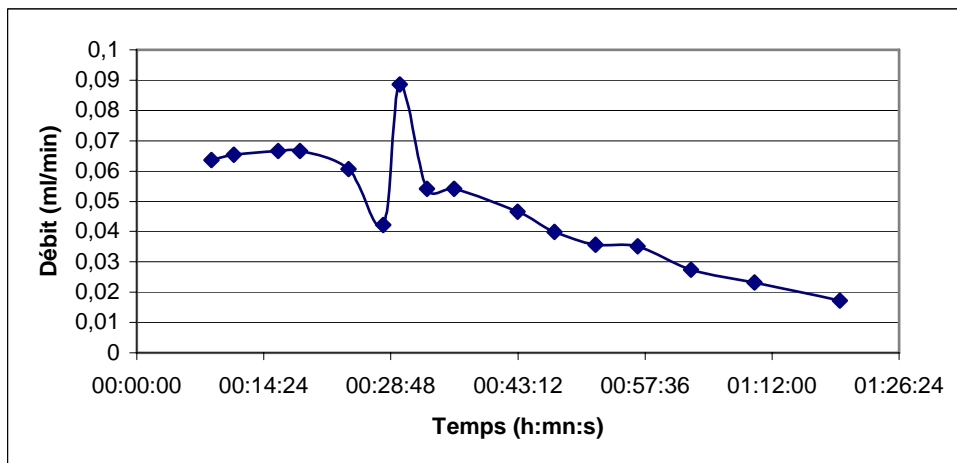
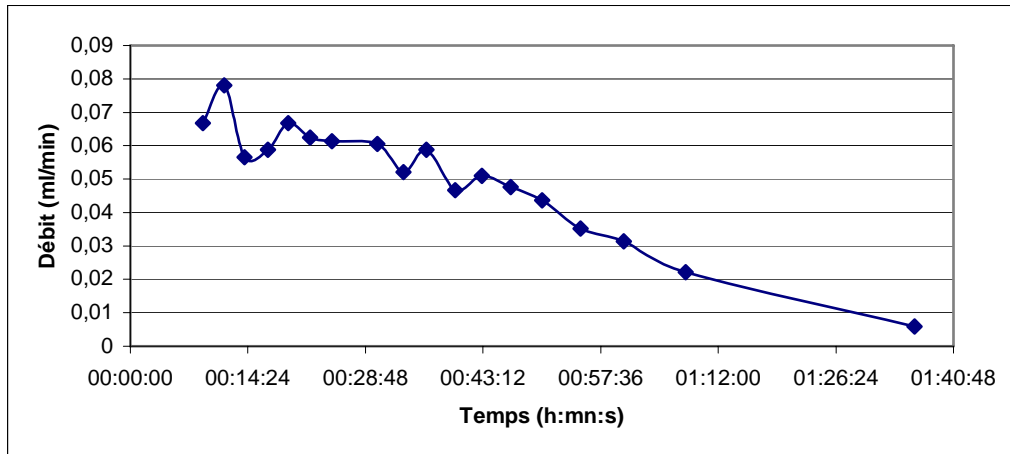


Fig.VI.13 : Débit en fonction du temps pour l'émulsion Docinol-eau 4%

- **Emulsion Docinol-eau 4%**



**Fig.VI.14 : Débit en fonction du temps pour l'émulsion Windolin-eau 4%**

### VI-4-3- Interprétations des résultats

Durant la distillation le débit n'a pas une valeur constante au cours d'une même distillation.

Il varie de manière décroissante, en relation avec la pauvreté croissante en eau et en hydrocarbures du mélange dans le bouilleur, du début jusqu'à la fin de la distillation.

Chapitre : VII

Etude  
Analytique



## VII- Etude analytique

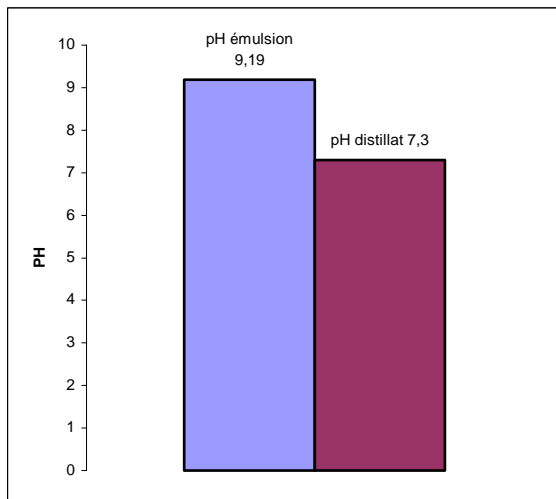
A l'issue des différents essais de distillation sur les deux types d'émulsions ( Windolin et Docinol ), nous avons procédé à la détermination de certains paramètres physico-chimiques de pollution et à une étude des spectres IR des différents échantillons.

### VII-1- Paramètres physico-chimiques

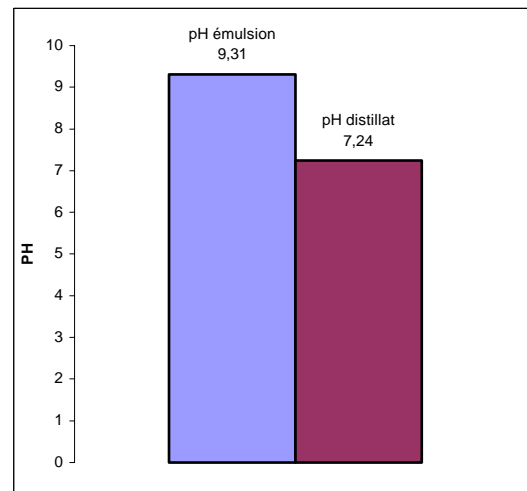
Les mesures de grandeurs tels le pH, la conductivité, la turbidité, la DCO, et la DBO, des divers échantillons d'émulsions et de distillats sont repris sur les schémas ci-après :

#### VII-1-1- Cas de la macro-émulsion windolin-eau

a- pH

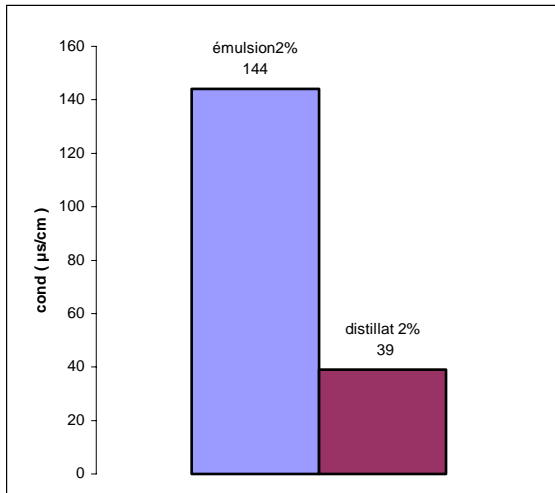


**Fig.VII.1 : pH émulsion et distillat 2%**



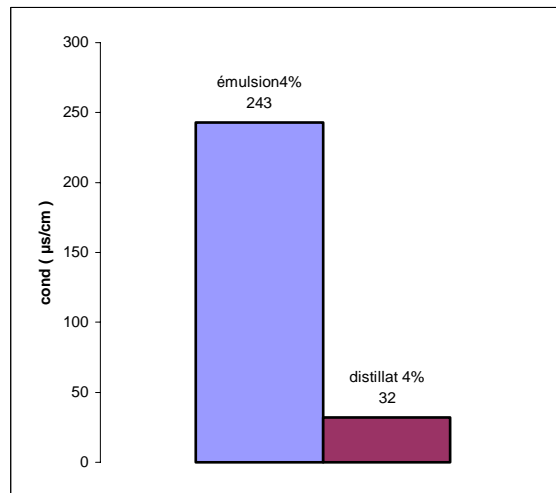
**Fig.VII.2 : pH émulsion et distillat 4%**

**b- Conductivité**



**Fig.VII.3 : Conductivité de l'émulsion et du distillat 2%**

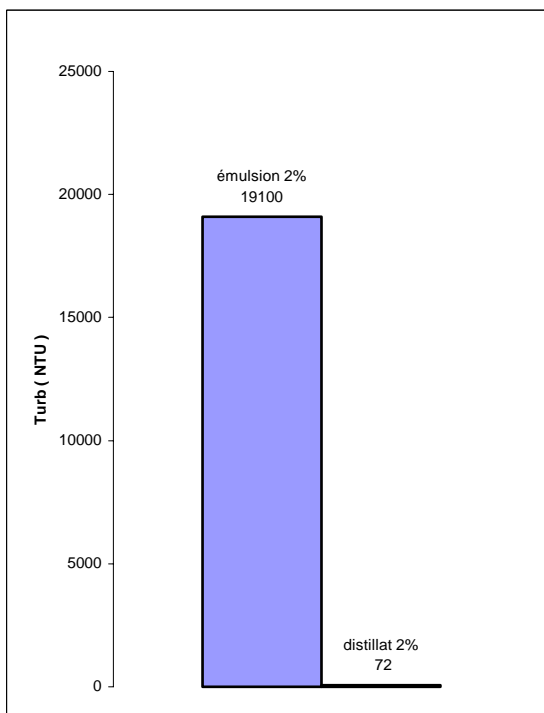
Abattement : 72,9%



**Fig.VII.4 : Conductivité de l'émulsion et du Distillat 4%**

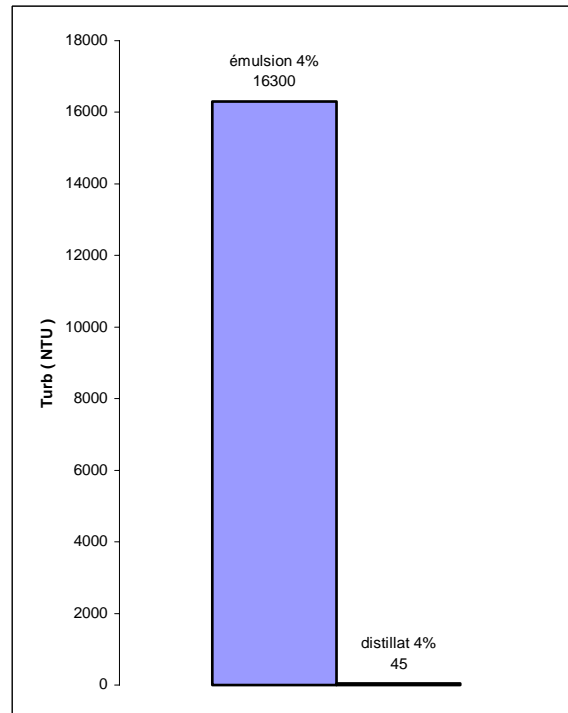
Abattement : 86,8%

**c- Turbidité :**



**Fig.VII.5: Turbidité de l'émulsion et du distillat 2%**

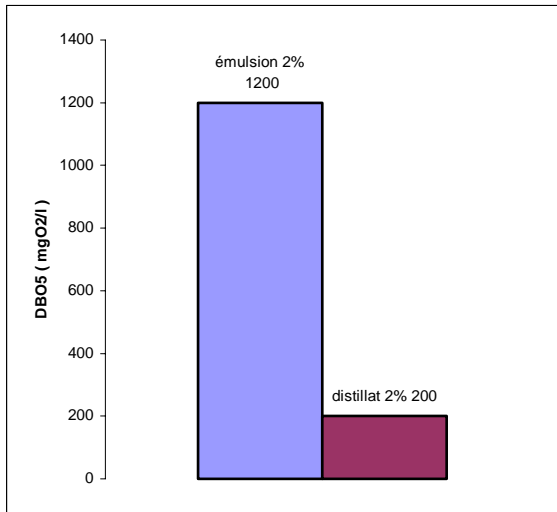
Abattement : 99,6%



**Fig.VII.6: Turbidité de l'émulsion et du distillat 4%**

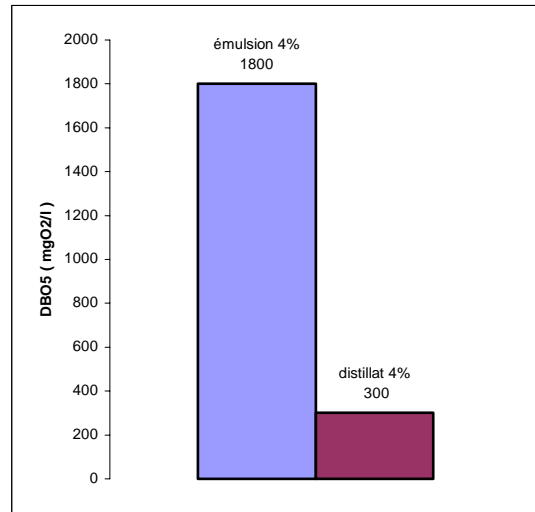
Abattement : 99,7%

d- DBO5 :



**Fig.VII.7: DBO5 de l'émulsion et du distillat 2%**

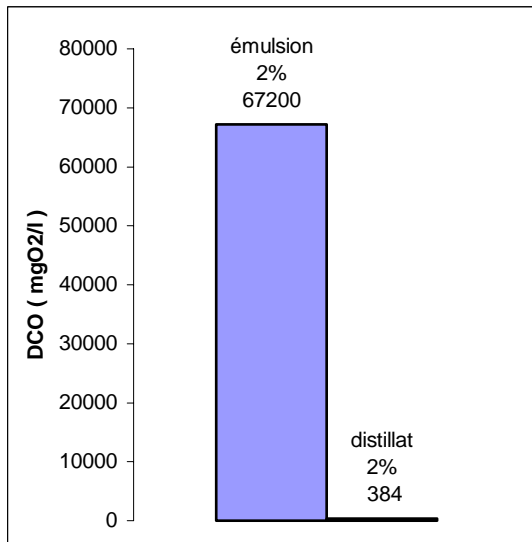
Abattement : 83,3%



**Fig.VII.8: DBO5 de l'émulsion et du distillat 4%**

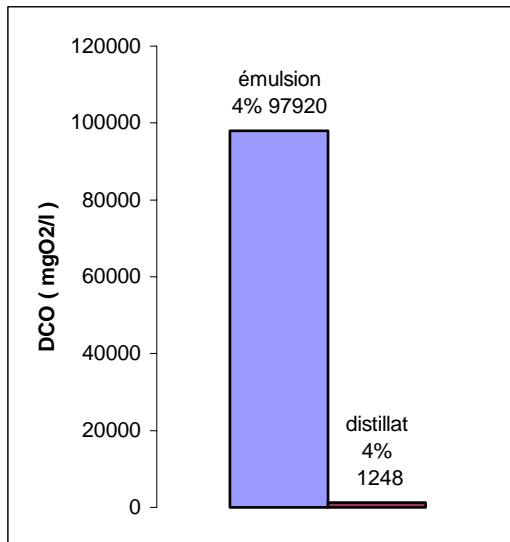
Abattement : 83,3%

e- DCO :



**Fig.VII.9 : DCO de l'émulsion et du distillat 2%**

Abattement : 99,4%



**Fig.VII.10 : DCO de l'émulsion et du distillat 4%.**

Abattement : 98,7%

## Interprétation des résultats pour l'émulsion Windolin-eau et du distillat

L'examen des résultats obtenus montre que, d'un point de vu environnemental, la technique de traitement adoptée est très efficace.

Le pH montre une évolution d'un milieu basique de l'émulsion, à la neutralité pour le distillat.

Les autres paramètres indiquent, un abattement quantitatif très important ; celui-ci est pour nos deux émulsion windolin-eau de concentration 2% et 4% respectivement de l'ordre de :

- 72,9% et 86,8% pour la conductivité
- 99,6% et 99,7% pour la turbidité
- 83,3% et 83,3% pour la DBO5
- 99,4% et 98,7% pour la DCO.

### VII-1-2- Cas de la micro-émulsion Docinol-eau

a- pH :

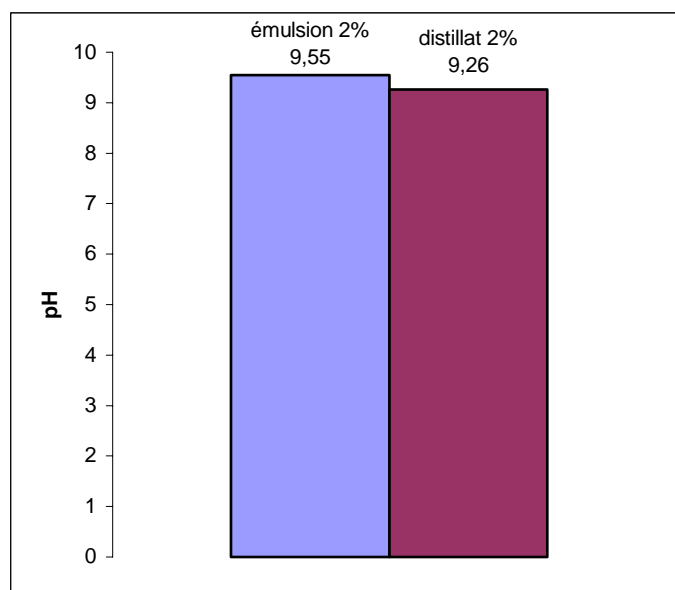


Fig.VII.11 : pH de l'émulsion et du distillat 2%.

## b- Conductivité :

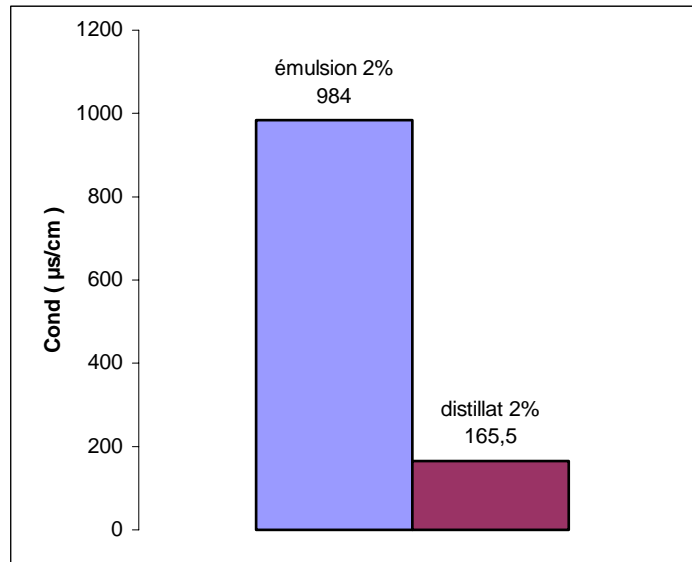


Fig.VII.12 : Conductivité de l'émulsion et du distillat 2%.

Abattement : 83,2%

## c- DCO :

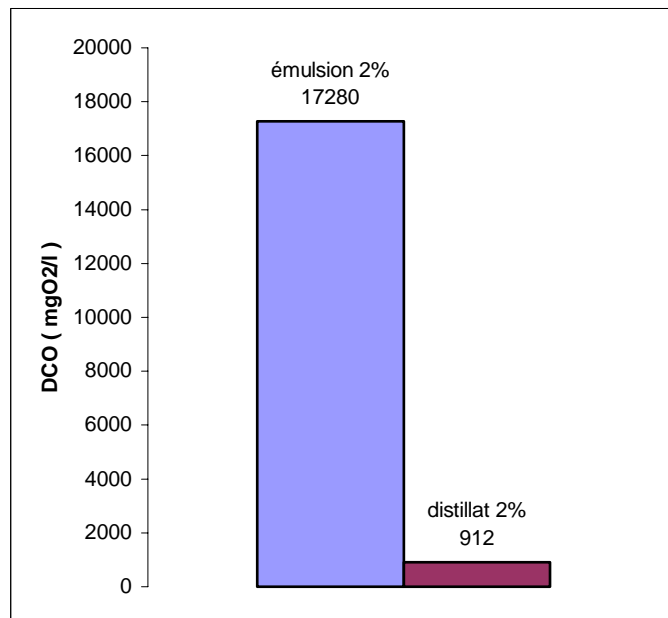


Fig.VII.13 : la DCO de l'émulsion et du distillat 2%

Abattement : 94,7%

## Interprétations des résultats pour l'émulsion Docinol-eau et distillat

On constate à nouveau que pour les mélanges Docinol-eau on a, entre l'émulsion et le distillat :

- une diminution importante de la conductivité : de 83,2%
- une diminution très importante de la DCO de 94,7%.

## VII-2- Spectroscopie d'absorption IR

Les analyses IR ont été effectuées dans le but principal de suivre la distillation hétéroazéotropique par la détection d'hydrocarbure dans les coupes de distillation.

Par ailleurs, les spectres permettront de cerner la structure chimique de l'huile présentée sous une dénomination commerciale.

### VII-2-1- Analyses Infra Rouge des échantillons

La distillation d'un volume de 500 ml d'émulsion huile Windolin-eau à une concentration de 4% a permis de recueillir 10 fractions successives de 50 ml de distillat.

Le spectre IR a été prélevé pour chaque fraction de distillat.

A cette effet, pour chaque coupe de 50 ml, il a été effectué une extraction de la phase organique avec le tétrachlorure du carbone ( $CCl_4$ ). Les phases extraites sont ensuite séchées au sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ) avant irradiation à IR.

Les différents spectres d'absorption IR sont donnés par les figures VII.14 à VII.26.

La figure VII.14 est le spectre de l'huile de coupe windolin pure.

Les dix figures, de VII.15 à VII.24 sont respectivement les spectres IR de la première à la dixième coupe de distillation.

La figure VII.25 est le spectre IR du solvant  $CCl_4$  utilisé.

La figure VII.26 est le spectre du résidu dans le ballon de distillation.

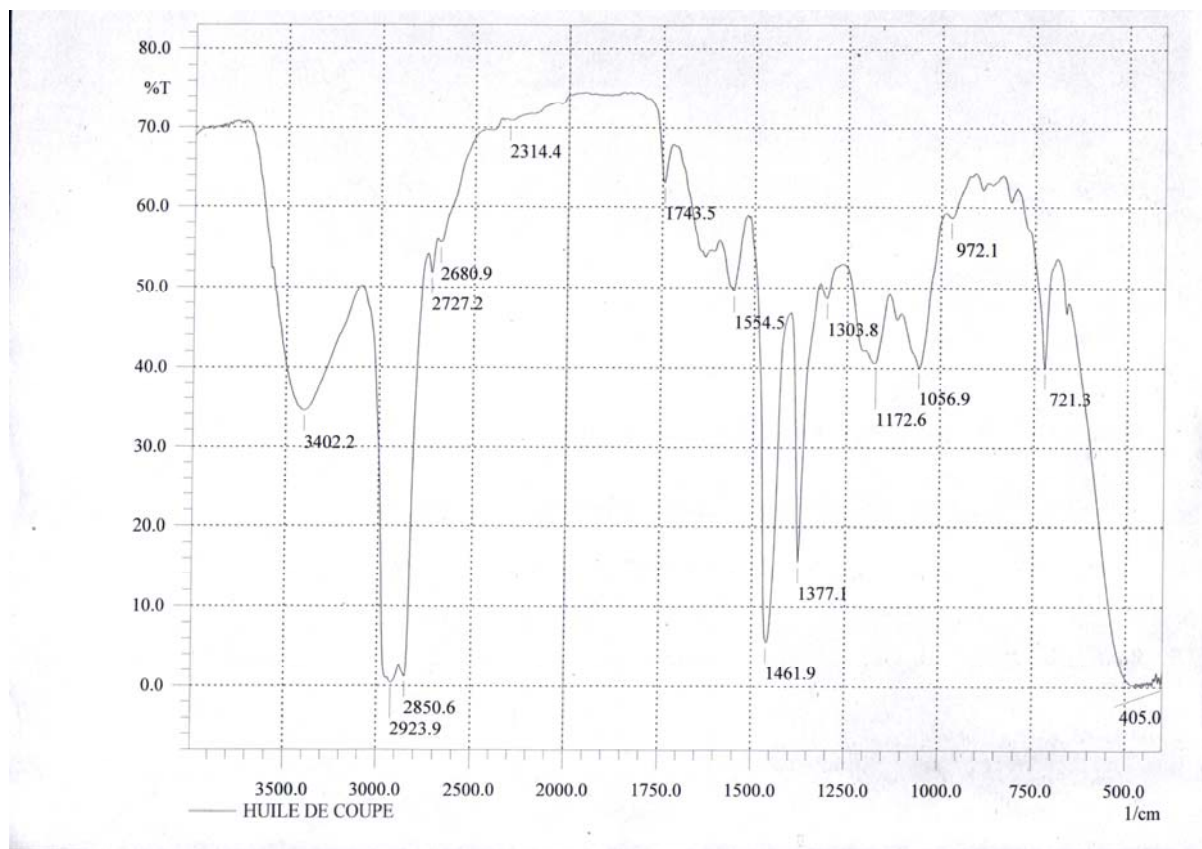


Fig.VII.14: spectre d'absorption IR de l'huile de coupe windolin pur.

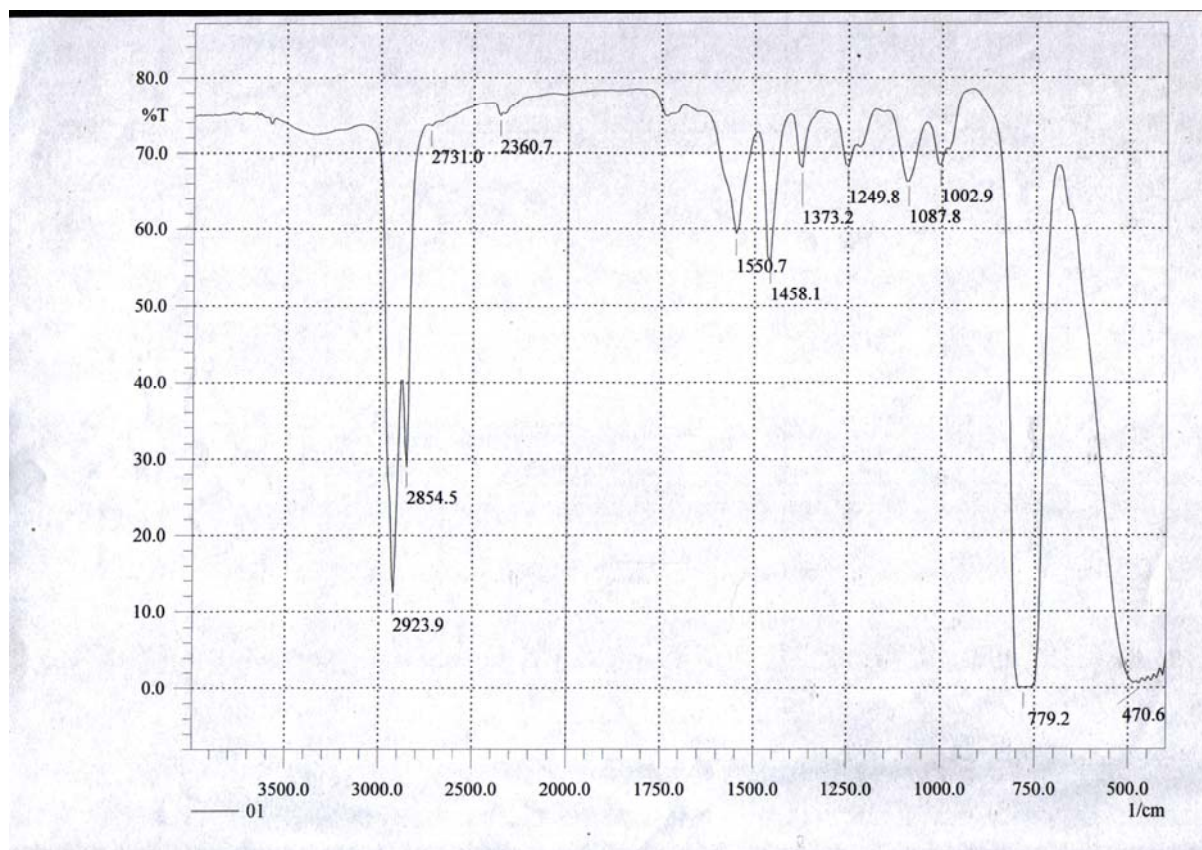


Fig.VII.15 : spectre d'absorption IR de la fraction 1 de la distillation.

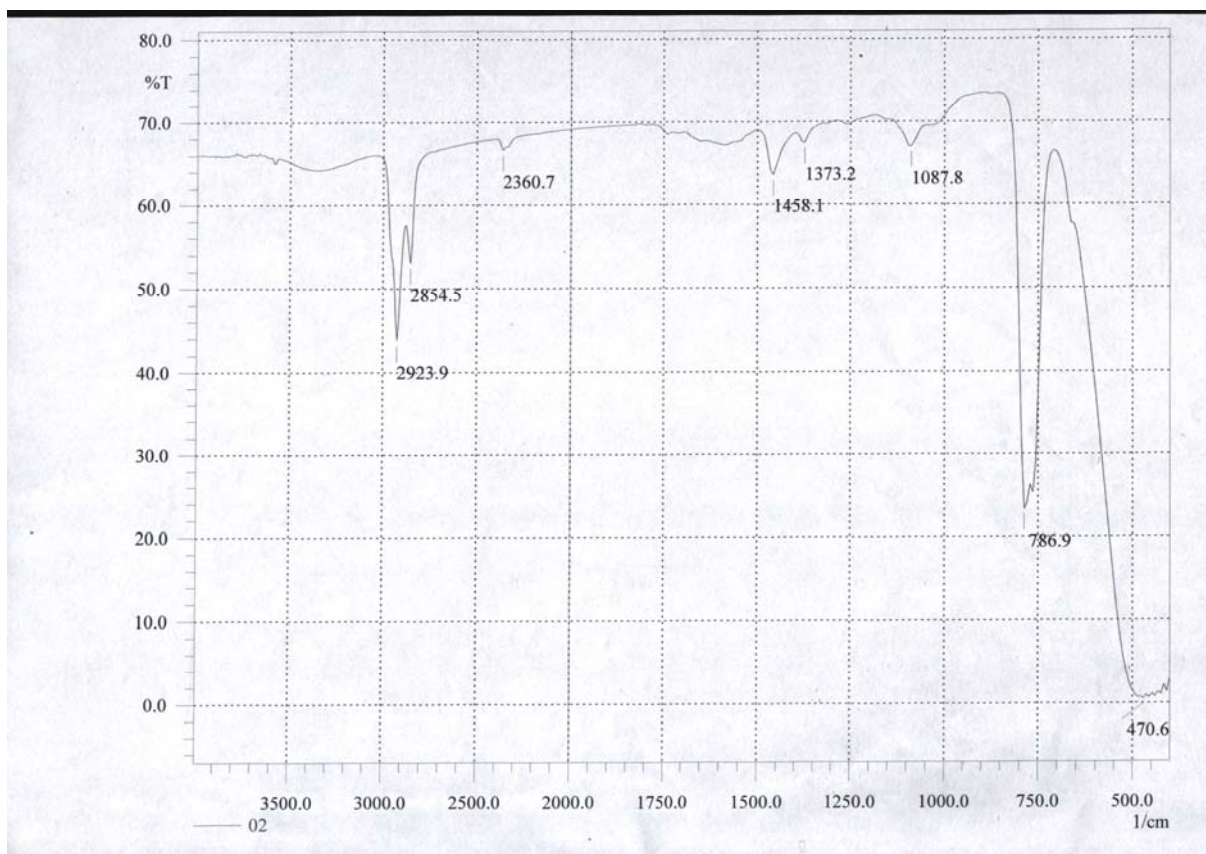


Fig.VII.16 : spectre d'absorption IR de la fraction 2 de la distillation.

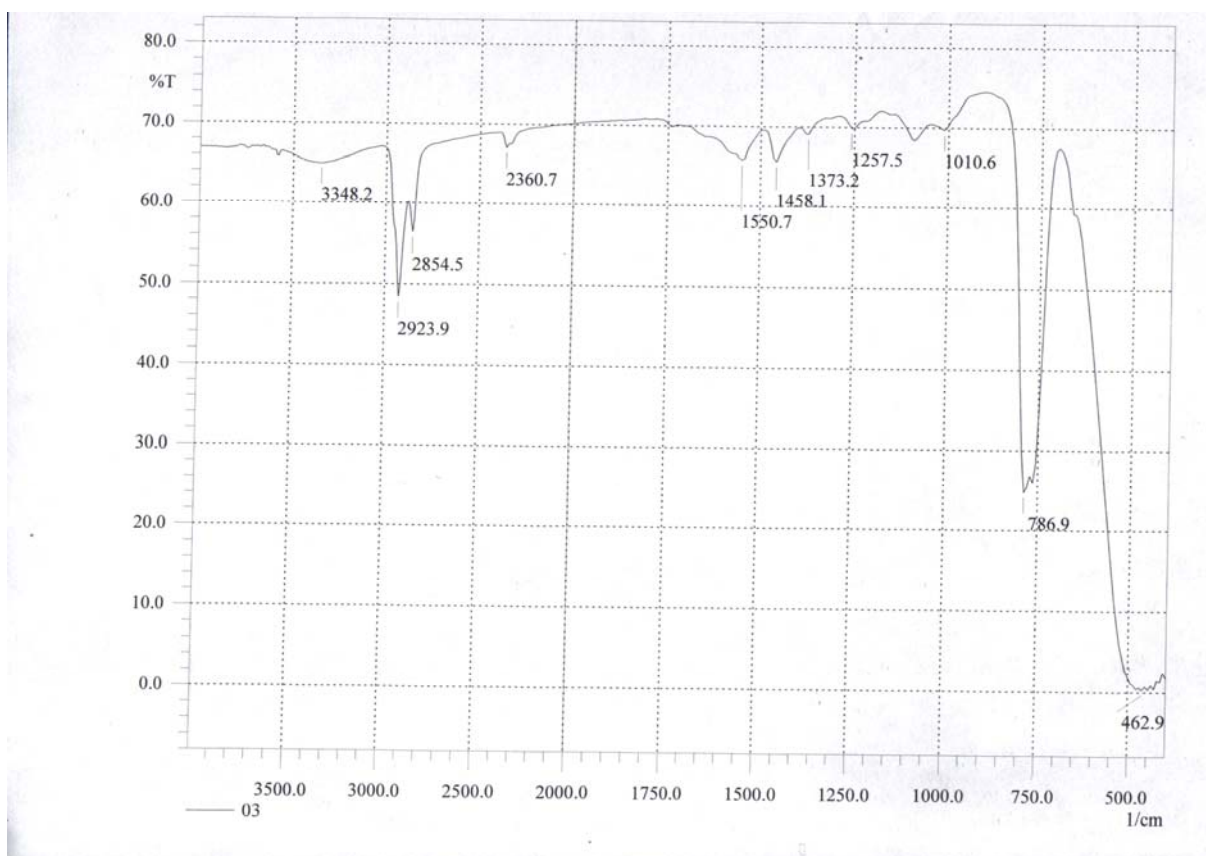


Fig.VII.17 : spectre d'absorption IR de la fraction 3 de la distillation.



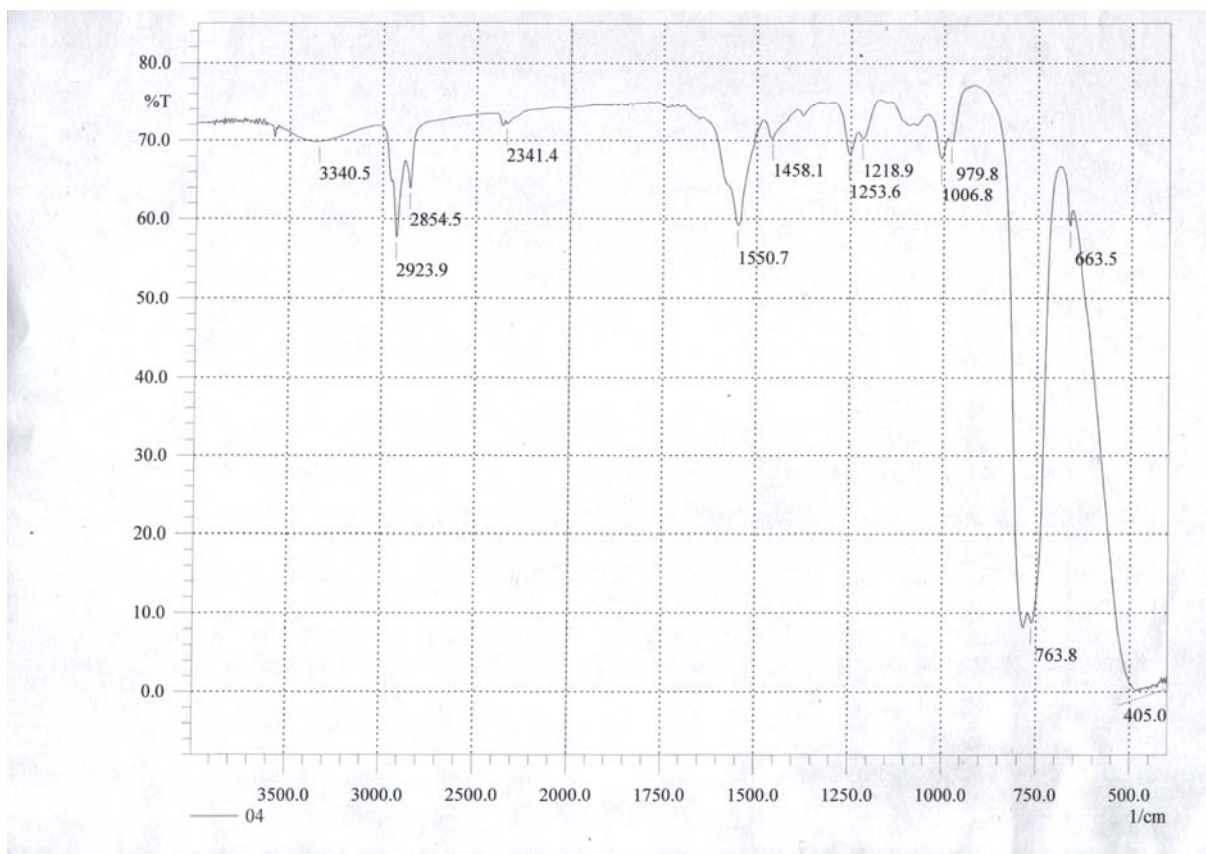


Fig.VII.18 : spectre d'absorption IR de la fraction 4 de la distillation.

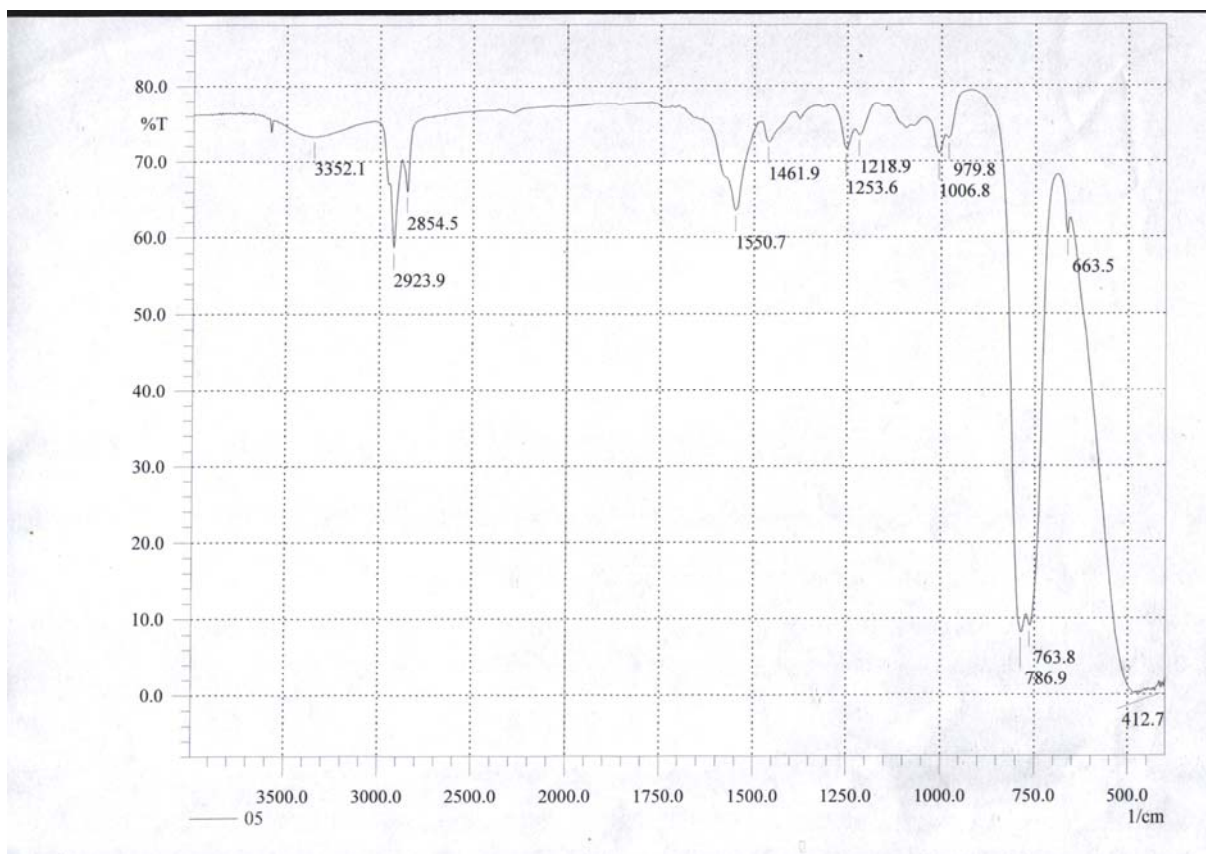


Fig.VII.19 : spectre d'absorption IR de la fraction 5 de la distillation.

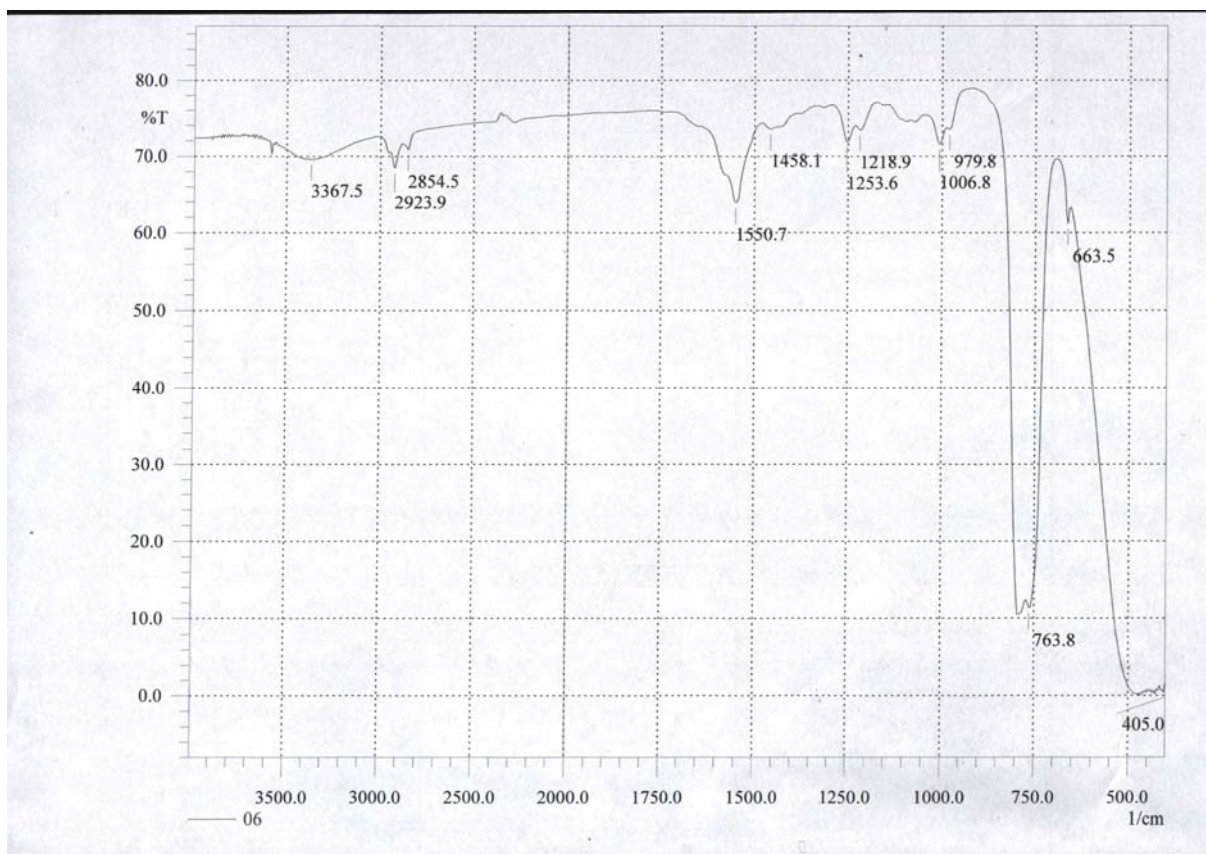


Fig.VII.20 : spectre d'absorption IR de la fraction 6 de la distillation.

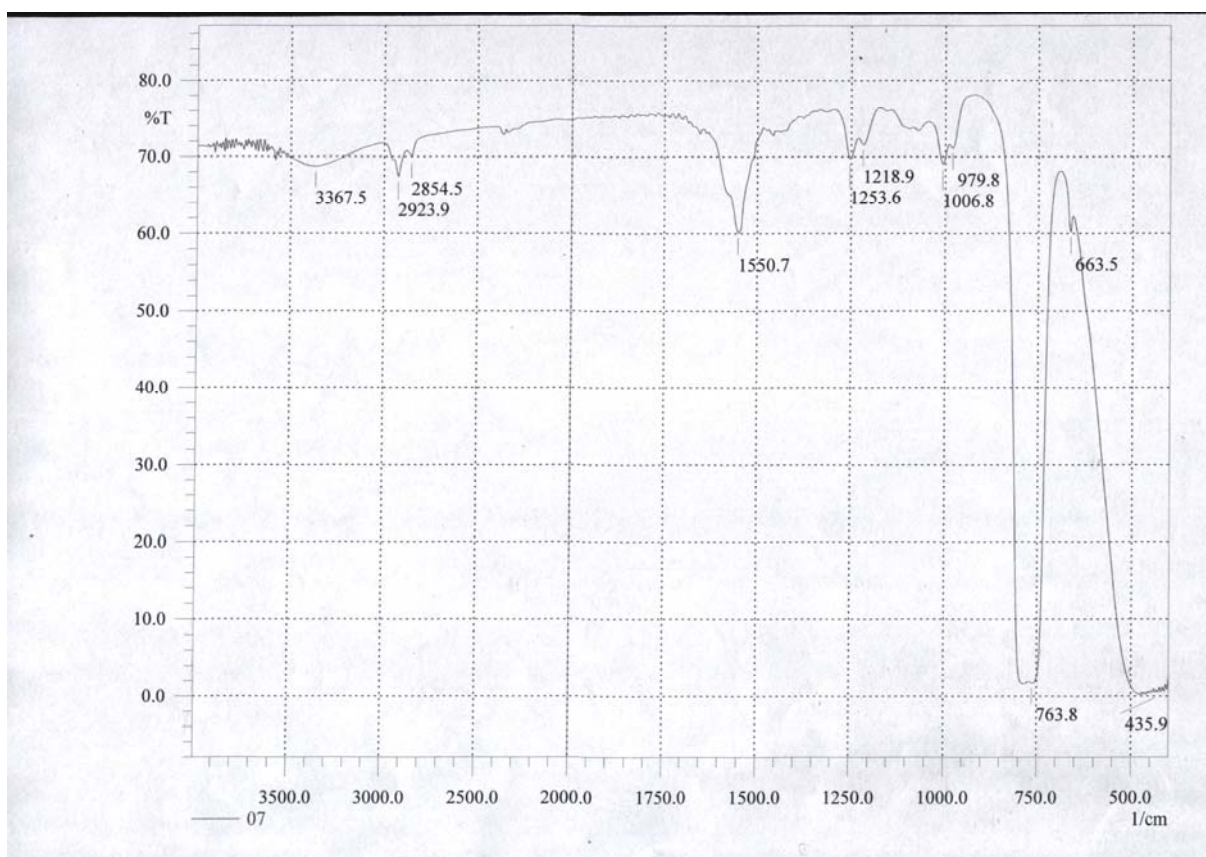


Fig.VII.21 : spectre d'absorption IR de la fraction 7 de la distillation.

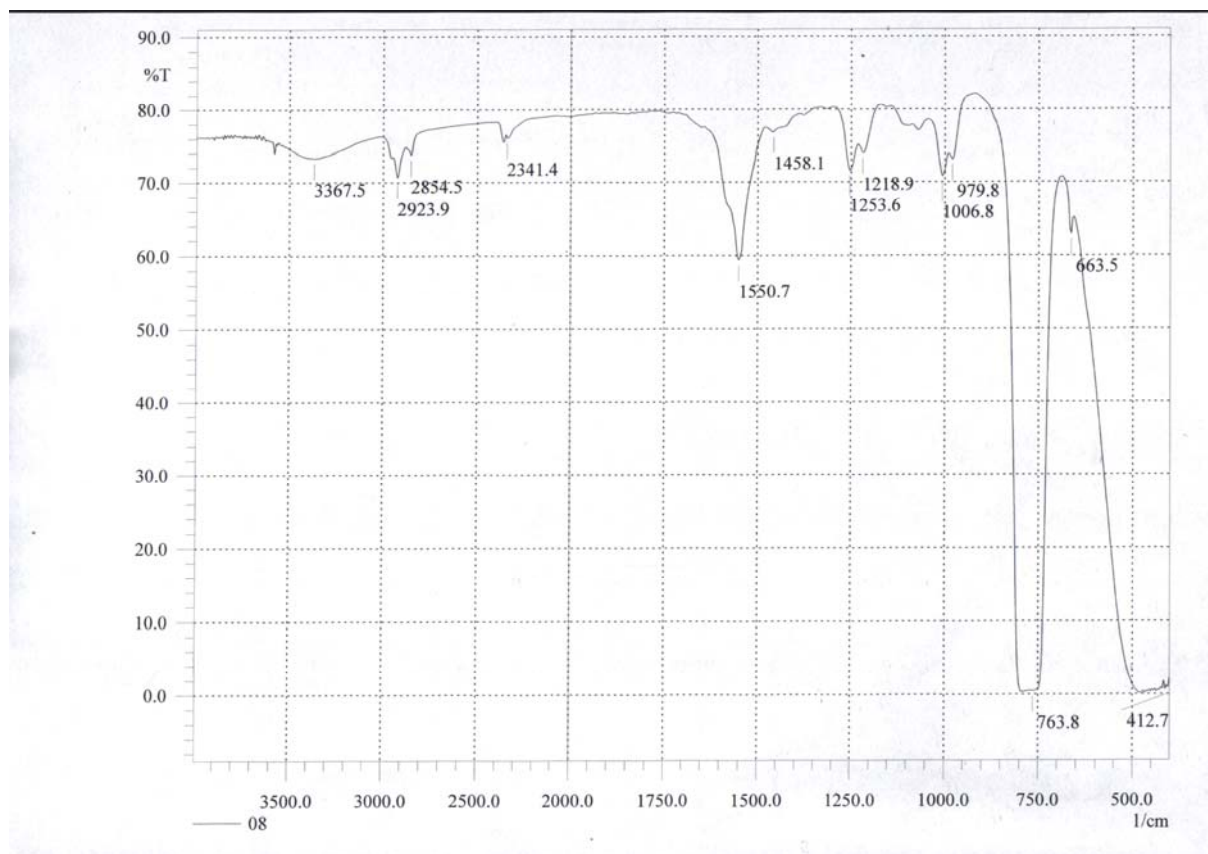


Fig.VII.22 : spectre d'absorption IR de la fraction 8 de la distillation.

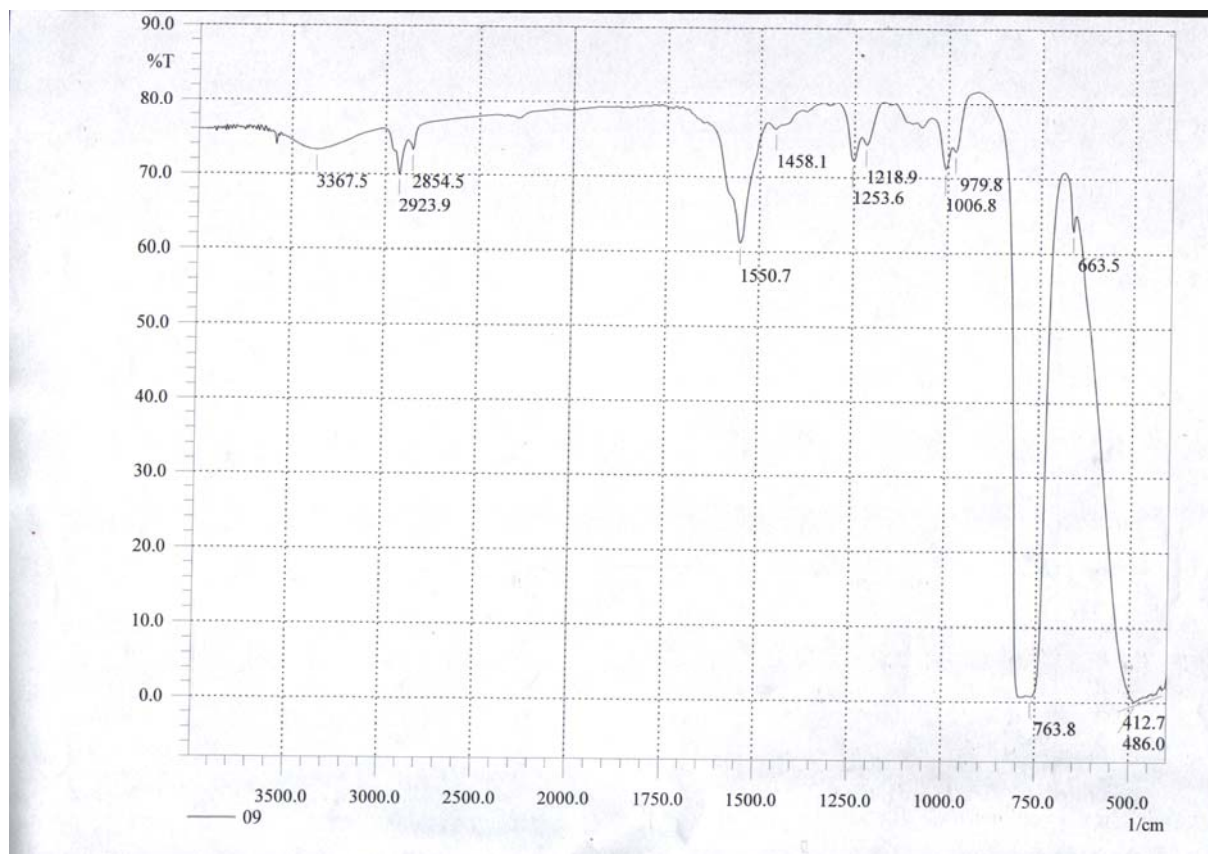


Fig.VII.23 : spectre d'absorption IR de la fraction 9 de la distillation.

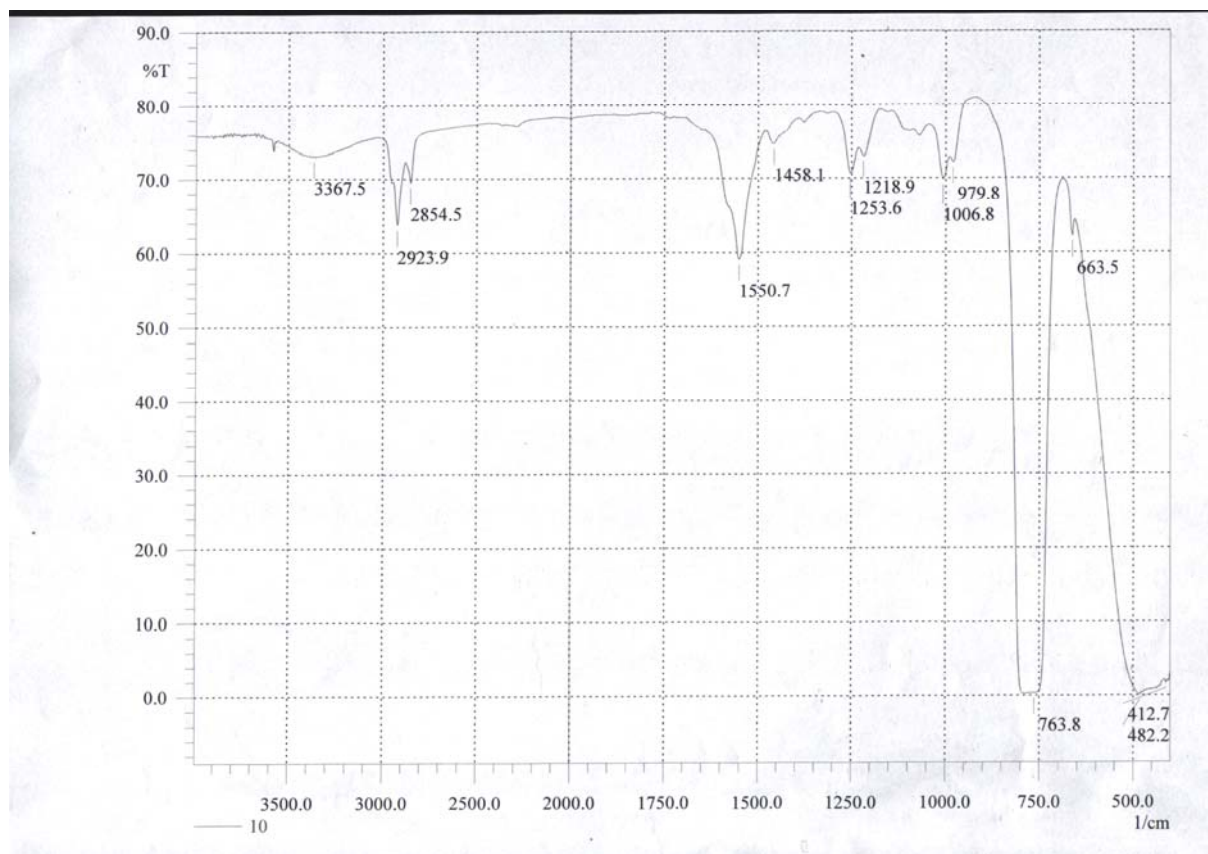


Fig.VII.24 : spectre d'absorption IR de la fraction 10 de la distillation.

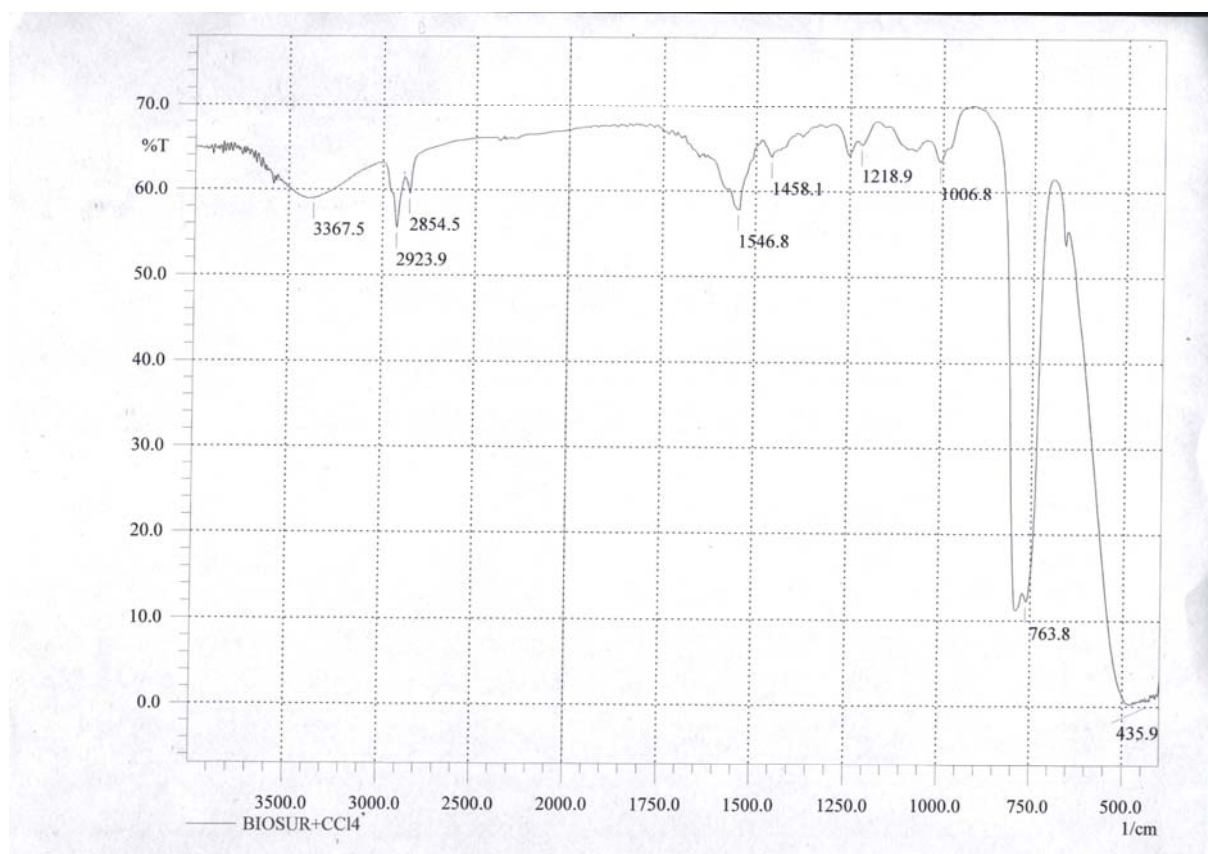
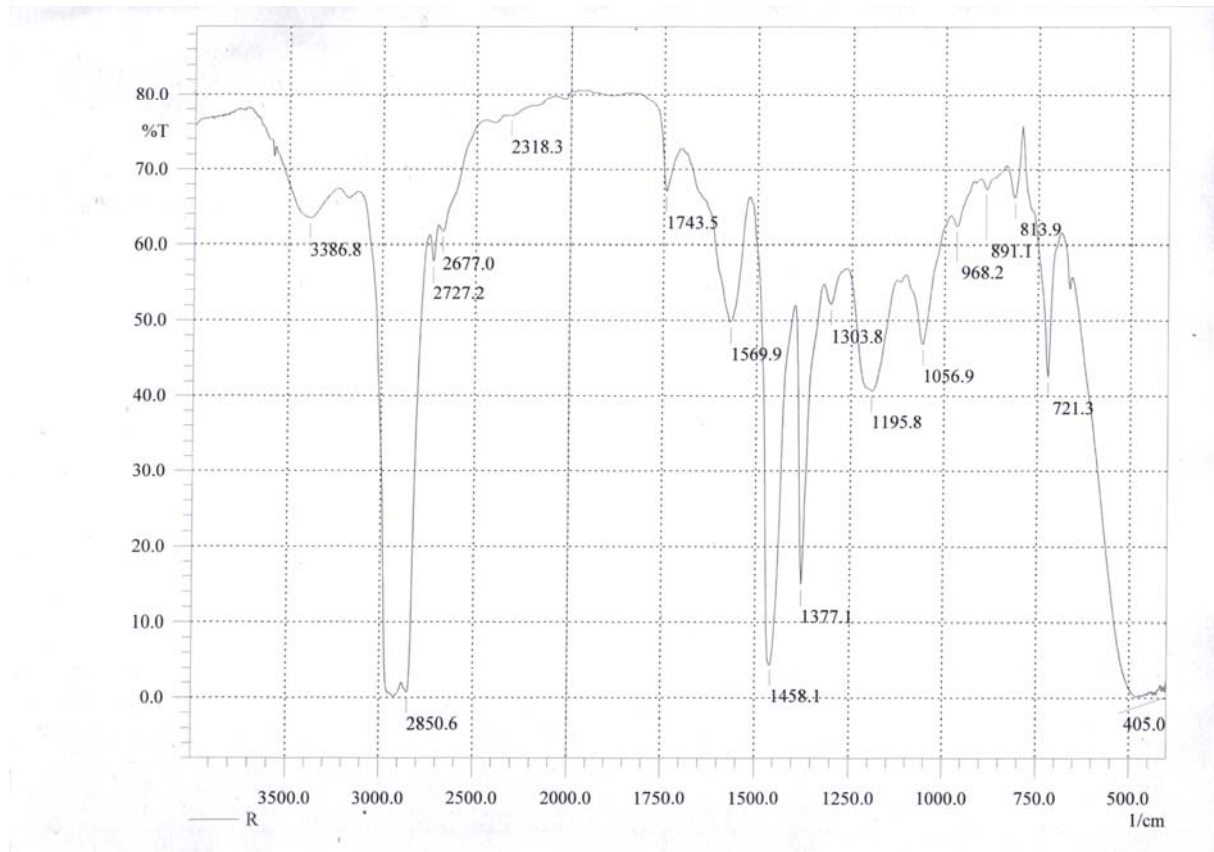


Fig.VII.25 : spectre d'absorption du solvant tétrachlorure de carbone.



**Fig.VII.26 : spectre d'absorption IR du résidu dans le ballon.**

### VII-2-2- Interprétations des résultats

L'étude des spectres d'absorption IR obtenus par spectrophotométrie à l'issue de la distillation d'une émulsion Windolin-eau à 4% a permis de faire les constatations suivantes.

Les pics d'absorptions IR à  $2923,9 \text{ cm}^{-1}$  et  $2854,5 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration de valence  $\gamma(C-H)$ .

Les pics d'absorption à  $1461,9$  et  $1377,7 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibration de déformations du groupement méthyle  $\delta(CH_3)$ .

Ces absorptions sont caractéristiques d'un hydrocarbure saturé.

L'amplitude de ces pics permettra de suivre et d'estimer la teneur en hydrocarbure dans les coupes de distillat.

De cette manière on constate que la majeure partie de l'huile distillée se trouve dans les premières fractions de distillat (surtout dans la première fraction). En effet le pic  $\delta(CH_3)$  dans le spectre de cette première fraction (figure VII.15) est au maximum d'amplitude.

Au fur et à mesure que la distillation avance, cette amplitude de vibrations caractéristiques de l'hydrocarbure diminue fortement.

A partir de la cinquième fraction, la phase hydrocarbure dans le distillat est relativement négligeable.

Ces observations permettent d'affirmer que la distillation hétéroazéotropique a bien eu lieu.

Par ailleurs, les températures d'ébullition données au tableau IV-1, associées à l'analyse des spectres IR laisse croire que l'hydrocarbure distillé serait proche des familles  $C_{12}H_{26}$  à  $C_{14}H_{30}$ .

Le spectre du résidu est pratiquement identique a celui de l'huile de coupe.

## Conclusion

Cette étude a permis d'effectuer la distillation hétéroazéotrope aux émulsions hydrocarbures-eau et d'examiner son effet sur les paramètres de pollution.

L'idée de départ est de diminuer la charge polluante des effluents aqueux par distillation hétéroazéotrope.

L'utilisation de diverses techniques analytiques en amont et en aval du traitement nous a permis d'estimer l'efficacité du procédé.

La charge initiale de ce type de rejet telle que nous l'avons déterminée se situe à  $17280 \text{ mgO}_2 / \text{l}$  de DCO pour la micro émulsion à 2% alors que pour la macro émulsion elle est de  $67200 \text{ mgO}_2 / \text{l}$  et de  $97920 \text{ mgO}_2 / \text{l}$  DCO respectivement pour les concentrations à 2% et à 4%.

Il apparaît ainsi que le rejet de ce type d'effluent, sans traitement préalable, est porteur de graves préjudices à l'environnement.

Après distillation des émulsions, on observe un abattement très important, le plus souvent supérieur à 80% des divers paramètres de pollution tels que la DCO, la  $\text{DBO}_5$ , la turbidité et la conductivité.

Lors de chaque essai, le distillat obtenu se caractérise par la présence de deux phases non miscibles, avec absence des tensioactifs responsables de l'émulsification. La distillation hétéroazéotrope a donc permis la séparation des hydrocarbures de l'eau et du reste des constituants de départ, tels les tensioactifs, les co-tensioactifs et additifs divers, restés dans le bouilleur.

Le traitement que nous avons appliqué aux émulsions d'huile de coupe utilisées en milieu industriel (SNVI), s'est avéré efficace. S'il est d'un intérêt certain, du point de vue environnemental, il permet aussi, par un traitement secondaire, de récupérer les huiles surnageantes du distillat.

## Bibliographie

- [1]-**DEGREMENT. M**, *mémento technique de l'eau*, tome 1, 9<sup>e</sup> Edition, France 1980.
- [2]-**DESJARDIN. R**, *Traitement des eaux*, édition de l'école polytechnique, Montréal, 1988.
- [3]-**BAKER. R**, *Trating Oilfield Emulsion*, Fourth Edition. Petroleum Extension Service. The University of Texas, Austin, Texas, 1990.
- [4]-**BERNE. F & CORRDONNIER. J**, *Traitement des eaux*, Ecole Nationale Supérieure de Pétrole et des Moteurs, Edition Technip, 1991.
- [5]-**BOUCHTAOUI. S**, *Cours de chimie-physique 2002/2003*, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [6]-**BENRACHDI. K**, *Valorisation d'un copolymère d'éthylène-vinyl-acétate par ozonisation*, Emulsion adhésives et applications, thèse de doctorat, INP Toulouse, 1993.
- [7]-**ANTOR. R**, *Effect of hydrophobic clay particules on the Formulation and properties of an Emulsion*, Third world Congress on Emulsion, Emulsion :From Fundamentals To industrial appications, Lyon, France, Septemre 2002.
- [8]-**LAURIER. L & SCHARM. M**, *Suspension Fundamentals and application in the petroleum industry*, édition American chemical society, washington, DC, 1996.
- [9]-**PUISIEUX. F & MSSEILLER**, *Les Systèmes Dispersés Agent de Surface et Emulsion*, Galenica 5, 1983.
- [10]-**LAURIER. L & SCHARM. M**, *Emulsion Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, édition American Chirical Society, Washington DC, 1992.
- [11]-**SDOROV. N**, *Forage et Exploitation des Puits de Pétrole et de Gaz*, édition MIR, Moscou, 1986.
- [12]-**NOUGORO. J**, *Forage Rotary*, IFP Edition Technip, France, 1972.
- [13]-**KHODJAM. M**, *Evaluation de performance des émulsifiants locaux*, Rapport interne de CRD, Boumérdes 1996.
- [14]-**GARCIA & PARIGOT**, *Boues de Forage*, Edition Technip, France, 1974.
- [15]-**MAYSOUNABE. T**, *Notions Générales sur la physico Chimique des interfaces*, Notions de Tensioactifs, [perso.wanadoo.fr].
- [16]-**BROCHETTE. P**, *Emulsification, Elaboration et Etude des Emulsions*. Technique de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés, j 2 150, 1999.



- [17]-Publication de l'IFP, Le forage d'aujourd'hui, Tome1, Méthodes de Forage, Edition Technip, France, 1970.
- [18]-**DARLEY. H. C. H & GEORGER. G**, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, gulf publishing company, 5° Edition Texas,USA,1994.
- [19]-**CHITOUR. C. E**, *Physico Chimique des Surfaces. Les Interfaces Liquides-Liquides, Gaz-Liquides*, Volume1, édition OPU,1979.
- [20]- **DEKKER. M**, *INDUSTRIAL APPLICATIONS OF MICRIEMULSIONS*.  
Edited by: Conxista Solans.  
Hironobu Kunieda.  
New York. Basel. HongKong.
- [21]-**LAMBALLERIE. G**, *Les fluides de Forage*, collection colloques et séminaires 9, Les fluides de Forage, page 70-79, édition Technip,Paris,1968.
- [22]-**ROUANET. J & TREZAIN. C**, *Présentation des agents de surface*, L'actualité Chimique, mars 1996.
- [23]-**CHAUPART. J & GANIER. M & D'HOLLANDER. V**, *La Lubrification Industrielle, Travail des Métaux Graisse, Surveillance Pollution*, Edition Technip Paris 1984.
- [24]-**Collectif**, *GUIDE D'EMPLOI DES FLUIDES DE COUPE*. CETIM ,1979. VOLUME 1. ISBN 2-85400-018-8.
- [25]-**BERGEOT. V**, *Fluide de coupe et Environnement: Etat Actuel de Recherche*, édition CETIM Paris 1994.
- [26]-**TOUAIBIA. D**, *Procédé de Séparation par Membrane Appliqué au traitement des Eaux et des Effluents Liquides*, Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes 27-29 mai 2002.
- [27]-**PERRIN. R & SCHARFF. J. P**, *Chimie Industrielle*, tome1, Edition Masson .
- [28]-**WHITIER. R**, *Raffinage de Pétrole et Génie chimique*, tome1, Edition Technip 1972.
- [29]-**EUARDOS. J-LUCINA. M**, *Nouveau Procédé de Traitement des Slops de l'industrie Pétrolière par distillation Hétéroazéotropique*, Thèse de doctorat GPI, INSA, Toulouse 2004.
- [30]-**KERBACHI. R**, *Cours de Méthodes Physique d'Analyses 2003/2004*, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.

# ANNEXES

## ANNEXE

### 1- Mesure du PH:

- Principe :

La différence de potentiel existant entre une électrode de Référence (calomel -KCL saturée ) plongeant dans une même solution est une fonction linéaire du pH dont la détermination consiste en la mesure d'une différence de potentiel; elle s'effectue à l'aide d'un dispositif appelé potentiomètre.

- Mode opératoire :

- ❖ Prélèvement à l'aide d'une pipette une prise d'essai de 50 ml et l'introduire dans un bêcher propre.
- ❖ Rincer abondamment l'électrode avec de l'eau distillée.
- ❖ Mise en place du bêcher sous agitation magnétique.
- ❖ Introduction de l'électrode dans la solution à analyser.
- ❖ Mise en marche le potentiomètre.
- ❖ Lecture de la valeur affichée par le potentiomètre après stabilisation.



Fig.1.1. Photo 1 : 1- Conductimètre; 2- pH mètre

## 2- Demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) :

- Principe :

En fonction de la valeur de la DCO mesurée et de la DBO<sub>5</sub> suspectée, il est introduit une quantité connue d'eau dans un flacon de mesure qui est relié au système manométrique, l'oxygène qui est absorbé par les micro-organismes pour dégrader la matière organique, est remplacé par l'air au dessus de l'échantillon dans le flacon. Le CO<sub>2</sub> produit est absorbé par la soude, la différence de pression est enregistrée au niveau de la tête en mg/l.

- Réactifs :

Pastilles de soude caustique

- Appareillages de mesure :

- Incubateur.
- Agitateur.
- Bouteille en verre.
- Barreaux magnétiques.
- Bouchons munis d'une carte électronique.
- Télécommande.

- Mode opératoire :

- ❖ La valeur de prise d'essai est déterminée en fonction de la valeur de DCO

**Tab.2.1. La valeur de prise d'essai est déterminée en fonction de la valeur de DCO**

Marge de DCO ( $mgO_2 / l$ )	Volume d'échantillon en (ml)
0-40	432
0-80	365
0-200	250
0-400	164
0-800	97
0-2000	43.5
0-4000	22.7

- ❖ Mesure de la prise d'essai et l'introduire dans le flacon brun.
- ❖ Introduction d'un barreau aimanté dans le flacon.

- ❖ Placer dans le col de la bouteille le support en caoutchouc qui contiendra deux pastilles en NaOH.
- ❖ Mettre le bouchon, sans le serrer.
- ❖ Enclencher l'agitation et pour équilibrer la température [20, 25] °C, agiter pendant une heure.
- ❖ Fermeture de la tête du flacon.
- ❖ Lancement de l'analyse avec la télécommande.
- ❖ Noter le numéro de l'échantillon.
- ❖ Enregistrer quotidiennement la valeur de la DBO<sub>5</sub>.

Après le cinquième jour, lire la nouvelle valeur de la DBO<sub>5</sub>. Le résultat correspond à la consommation d'oxygène en mg/l (DBO<sub>5</sub> mg/l).



**Fig.2.1. Photo 3 : DBO mètre**

### 3- Valeur des volumes des distillats recueilli et des variations des débits en fonction du temps

Les différentes valeurs des volumes des distillats recueillis au cours des opérations de distillation ainsi que le calcul des différentes valeurs de variation du débit en fonction du temps pour les divers huiles de coupe et émulsions utilisées durant notre travail sont résumé dans les tableaux : 3.1 à 3.6 qui suivent :

#### 3-a- Windolin 2%

**Tab.3.1. Résultat pour windolin 2%**

Temps s	dif s	volume ml	dif V	Débit dif V/dif s
240		20		
540	300	40	20	0,0667
960	420	70	30	0,0714
1395	435	100	30	0,0690
1860	465	130	30	0,0645
2205	345	150	20	0,0580
2375	170	160	10	0,0588
2780	405	180	20	0,0494
3300	520	200	20	0,0385
4050	750	210	10	0,0133

#### 3-b- windolin 3%

**Tab.3.2. Résultat pour windolin 3%**

Temps s	dif s	ml	dif V	Débit dif V/dif s
270		20		
650	380	50	30	0,0789
1050	400	80	30	0,0750
1190	140	90	10	0,0714
1335	145	100	10	0,0690
1475	140	110	10	0,0714
1620	145	120	10	0,0690
1940	320	140	20	0,0625
2135	195	150	10	0,0513
2355	220	160	10	0,0455
2625	270	170	10	0,0370
2870	245	180	10	0,0408
3160	290	190	10	0,0345
3540	380	200	10	0,0263
4195	655	210	10	0,0153

## 3-c- windolin 4%

Tab.3.3. Résultat pour windolin 4%

Temps s	dif s	Volume ml	dif V	Débit dif V/dif s
360		20		
515	155	30	10	0,0645
675	160	40	10	0,0625
825	150	50	10	0,0667
1140	315	70	20	0,0635
1295	155	80	10	0,0645
1465	170	90	10	0,0588
1635	170	100	10	0,0588
1800	165	110	10	0,0606
1970	170	120	10	0,0588
2160	190	130	10	0,0526
2360	200	140	10	0,0500
2535	175	150	10	0,0571
2755	220	160	10	0,0455
2987	232	170	10	0,0431
3287	300	180	10	0,0333
3540	253	190	10	0,0395
3960	420	200	10	0,0238
4500	540	210	10	0,0185

## 3-d- docinol 2%

Tab.3.4 Résultat pour docinol 2%

Temps s	dif s	Volume ml	dif V	Débit ml/s
340		20		
495	155	30	10	0,065
660	165	40	10	0,061
825	165	50	10	0,061
1165	340	70	20	0,059
1325	160	80	10	0,063
1505	180	90	10	0,056
1675	170	100	10	0,059
1850	175	110	10	0,057
2045	195	120	10	0,051
2230	185	130	10	0,054
2440	210	140	10	0,048
2640	200	150	10	0,050
2910	270	160	10	0,037
3170	260	170	10	0,038
3440	270	180	10	0,037
3765	325	190	10	0,031
4135	370	200	10	0,027
4545	410	210	10	0,024

## 3-e- docinol 3%

Tab.3.5 Résultat pour docinol 3%

Temps s	dif s	Volume ml	dif V	Débit dif V/dif s
350		20		
507	157	30	10	0,0637
660	153	40	10	0,0654
960	300	60	20	0,0667
1110	150	70	10	0,0667
1440	330	90	20	0,0606
1677	237	100	10	0,0422
1790	113	110	10	0,0885
1975	185	120	10	0,0541
2160	185	130	10	0,0541
2589	429	150	20	0,0466
2840	251	160	10	0,0398
3120	280	170	10	0,0357
3405	285	180	10	0,0351
3770	365	190	10	0,0274
4200	430	200	10	0,0233
4780	580	210	10	0,0172

## 3-f- docinol 4%

Tab.3.6. Résultat pour docinol 4%

Temps s	dif s	Volume ml	dif V	Débit dif V/dif s
385		20		
535	150	30	10	0,0667
663	128	40	10	0,0781
840	177	50	10	0,0565
1010	170	60	10	0,0588
1160	150	70	10	0,0667
1320	160	80	10	0,0625
1483	163	90	10	0,0613
1813	330	110	20	0,0606
2005	192	120	10	0,0521
2175	170	130	10	0,0588
2389	214	140	10	0,0467
2585	196	150	10	0,0510
2795	210	160	10	0,0476
3024	229	170	10	0,0437
3308	284	180	10	0,0352
3627	319	190	10	0,0313
4080	453	200	10	0,0221
5760	1680	210	10	0,0060



#### 4-Résultats d'analyses physico-chimiques

- Pour l'huile de coupe windolin

<b>Echantillon</b>	<b>pH</b>	<b>Cond (<math>\mu\text{s}/\text{cm}</math>)</b>	<b><math>DBO_5</math> (<math>\text{mgO}_2/\text{l}</math>)</b>	<b>DCO (<math>\text{mgO}_2/\text{l}</math>)</b>	<b>Turb (NTU)</b>
Windolin 2% émulsion	9.19	144	1200	67200	19100
Windolin 4% émulsion	9.31	243	1800	97920	16300
Windolin 2% distillée	7.30	39	200	384	72
Windolin 3% distillée	7.18	32	300	1056	101.5
Windolin 4% distillée	7.24	32	300	1248	45

- Pour l'huile de coupe Docinol

<b>Echantillon</b>	<b>pH</b>	<b>Cond (<math>\mu\text{s}/\text{cm}</math>)</b>	<b><math>DBO_5</math> (<math>\text{mgO}_2/\text{l}</math>)</b>	<b>DCO (<math>\text{mgO}_2/\text{l}</math>)</b>	<b>Turb (NTU)</b>
Docinol 2% émulsion	9.55	984	0.0	17280	3.39
Docinol 2% distillée	9.26	165.5	300	912	-
Docinol 3% distillée	9.37	370	600	2400	-
Docinol 4% distillée	9.42	310	700	2496	-