الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا محمد بوضياف

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présenté par : BENDERRAG Abdelkader

Intitulé

« Contribution à l'étude de la stabilité des émulsions de bitume et extraction par membrane liquide émulsionnée ».

Faculté	***Chimie***
Département	***Génie des Matériaux***
Domaine	***Sciences et Technologies***
Filière	***Génie des Procèdes***
Intitulé de la Formation	***Génie des Matériaux***

Devant le Jury Composé de :

Membres de Jury	*Grade*	*Qualité*	*Domiciliation*
Mme. BOUBERKA Zohra	Prof	Président	USTO-MB
Mr. HADDOU Boumediene	Prof	Encadrant	USTO-MB
Mr. DAAOU Mortada	Prof	Co-Encadrant	USTO-MB
Mr. BENHAMOU Abdellah	MCA		USTO-MB
Mme. SEBBA Fatima Zohra	Prof	Examinateurs	Université d'Oran 1- Ahmed Ben Bella
Mr. MASCHKE Ultrich	*DDR*		Lille1– France

Année Universitaire : 2016/2017

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH pour la force qu'il m'a donné pour surmonter toutes les épreuves vécues au cours de cette thèse. Je remercie spécialement toute ma famille qui m'a toujours soutenue dans tous mes objectifs. Merci maman, mes amis et mes enseignants. Tout ce que je suis est grâce à tout l'amour et le soutien que vous m'avez donné.

Ce travail de thèse s'est déroulé au laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement de l'U.S.T.O-MB sous la direction de Madame Zohra BOUBERKA que je remercie vivement pour avoir largement contribué, par la qualité de ses conseils et encouragements, à l'aboutissement de ce travail. Je le remercie également Monsieur Boumediene HADDOU directeur de thèse, pour m'avoir confié ce travail et guidé tout au long de ces années.

Je tiens également à remercier Monsieur Mortada DAAOU, pour avoir co-encadré avec justesse et exigence ce travail. Je tiens aussi à lui adresser un merci tout particulier pour sa disponibilité et ses conseils lors son apport scientifique. De la même manière, je tiens à remercier notamment Monsieur Christoph DICHARRY pour ses précieux conseils scientifiques et son intérêt à me guider.

Merci à tous les permanents du LPCM-CE pour leur soutien et leurs encouragements. Je remercie Madame Zohra BOUBERKA, Monsieur Mustapha KAMECHE et Madame Aicha KHENIFI pour leurs orientations et discussions partagées pendant les pauses café. Un grand merci aussi à Monsieur Abdellah BENHAMOU pour avoir été toujours disponible dans toutes mes démarches administratives.

Plus généralement, je tiens à dire combien j'ai apprécié de travailler en compagnie de toutes les personnes du laboratoire: Houaria, Hamida, Kahina, Amel, Fatima, Hanane, Amina, Asmaa, Notamment à Vincent, Karima, Imene, kheira, Meriem, Nesrine, Hanaa, Aicha et Amira qui m'ont accordé leur amitié tout au long de cette aventure.

Je suis très honoré par la présence dans le jury de Mr Abdellah BENHAMOU, Membre au Laboratoire des procèdes et environnement (LCMCA) à et vise doyen de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, de Mr Ulrich MASCHKE Directeur de recherches au sein du Unité Matériaux et Transformations

(UMET) à Lille et de Mme Fatima Zohra SEBBA, Membre au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire Université d'Oran 1- Ahmed Ben Bella. Je les remercie pour leur disponibilité. Je remercie également Mme Zohra BOUBERKA, Directrice de laboratoire à " Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement de l'U.S.T.O-MB (LPCM-CE)", qui a accepté de présider ce jury de thèse.

Je tiens à remercier également le financement qui m'a été accordé par Faculté de Chimie dirigé aux Doctorant de l'université de l'U.S.T.O.

LISTE DES ABREVIATIONS

a : coefficient de regression

A : Absorbance

$\mathbf{A_E}$: surface totale des globules d'émulsion

$\mathbf{a_{ijk}\ X_i\ X_j\ X_k}$: interactions d'ordre trois

$\mathbf{a_{ij}\ X_i\ X_j}$: interactions d'ordre deux

ANOVA: analyse de la variance

$\mathbf{A_q}$: en phase aqueuse

β: Facteur de séparation.

BBD : plan de Box-Behnken

BIPY : 2,2'-bipyridine

C : Concentration de la solution à analyser : $mol.l^{-1}$

$\mathbf{C_{i0}}$: concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation

$\mathbf{C_{iép}}$: concentration d'ion métallique dans la phase d'épuration

$\mathbf{C_{if}}$: concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation après extraction

CMC : concentration micellaire critique

ΔC : gradient de concentration de M sur l'épaisseur de la membrane.

D : coefficient de diffusion dans la membrane.

D2EHPA : Acide di-2-éthylhexylphosphorique

DBP : l'acide dibutylphosphorique

DTPA : L'acide diéthylène triamine penta acétique

ELL-SFI : extraction liquid–liquid dans un système de flux d'injection

ES : Extraction par solvant

F: Test de Fisher

HEHEHP : 2-ethylhexylphosphonique mono- acide (2-éthylhexyl) ester

НЕНΦР : Acide : 2-ethyl- hexyl phenylphosphonique

HDNNS : Acide sulfonique dinonylnaphtalène

HPA : Les hétéropolyanion

$\mathbf{I_0}$: Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau émergeant de la solution

$\mathbf{J_M}$: flux molaire ($mol.m^{-2}.s^{-1}$).

l: épaisseur de la membrane.

L : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuvette) : cm

LIX84 : 2-hydroxy-5-nonyl acetophenone oxime

LIX 860 : dodecylsalicylaldoxime

ML : Membrane liquide

MLE : Membrane liquide émulsionnée

MLS : Membrane liquide supportée

M2EHPA : Acide mono-2-éthylhéxyl phosphorique MSR : méthode de surface de réponse

$\mathbf{n_i}$: nombre de mole initial de métal dans la phase aqueuse

$\mathbf{n_f}$: nombre de mole de métal restant dans la phase aqueuse après extraction

N235 : tri- alkyl amine

$\Delta\mathbf{n_M}/\Delta\mathbf{t}$: nombre de moles de soluté « i » qui traversent par unité de temps la surface S de la membrane.

Ogs : Organophosphorés

P : coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane ($m.s^{-1}$).

PAR : (4-(2-pyridylazo)-résorcinol

PC88A : Acide phosphonique; 2- ethylhexyl; mono(2- ethylhexyl) ester

P50 : (5-nonyl-2-hydroxy- benzaldoxime)

ppm : Particule par million (mg/l)

R : rendement d'extraction,%

S : surface de la membrane (cm^2).

DS : deviation de Student

T : Transmittance

t : temps

t : variable codée

$\mathbf{T_o}$**:** valeur moyenne

TOPO : Oxyde de trioctylphosphine

tpm : Tour par minute

TritonX-100 : 4-octylphénol polyéthoxylaté

TPA : Chlorure tétraphénylarsonium

TBP : Le tributylphosphate

Vép : Volume de la phase d'épuration

Vm : Volume de la phase membranaire

K_a, k_b: Constantes de dissociation des sites superficiels du Sable de Fontainebleau.

D_0 : Densité superficiel des sites du sable de Fontainebleau.

pH: Les cologarithmes décimale de la concentration en ion H^+

e : La charge élémentaire d'un proton ($1,6x10^{-19}$ C).

C_i : Concentration d'un ion d'espèce i en solution.

Z_{ie} : Charge opposée d'un ion d'espèce i.

Z_i : Valence de l'ion d'espèce i.

T: Température absolue.

CHAPITRE I

Figure I.1: Représentation schématique d'émulsion: phase dispersée et phase dispersante.

Figure I.2: Représentation schématique d'une émulsion avec émulsifiant

Figure I.3: Représentation schématique les 2 types d'émulsions simples**.**

Figure I.4: Représentation schématique les 2 types d'émulsions doubles.

Figure I.5 : Émulsion W/O/W observée au microscope optique à contraste de phase.

Figure I.6 : Structure bicontinue des microémulsions.

Figure I.7 : Représentation schématique la Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion conventionnelle.

Figure I.8 : Fraction de volume séparé en fonction du temps.

Figure I.9 : Mécanismes de déstabilisation des émulsions.

Figure I.10 : Représentation schématique de la coalescence.

Figure I.11. Balayage de formulation qui montre les propriétés des émulsions au voisinage de la formulation optimale, adapté**.**

Figure I.12 : Désorption du tensioactif de l'interface bitume-eau suivie par la coalescence des gouttes et adhésion du bitume sur les solides.

Figure I.13 : Adsorption directe des gouttes sur la surface partiellement hydrophobisée suivi par la coalescence des gouttes.

Figure I.14 : Rupture de l'émulsion par la remontée de pH.

Figure I.15 : Rupture de l'émulsion par évacuation de l'eau. Formation d'une émulsion gel.

Figure I.16 : Schéma d'une membrane solide sélective.

Figure I.17 : Les principaux types de membranes.

Figure I.18 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).

Figure I.19 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique moins dense que la phase aqueuse).

Figure I.20 : Schéma d'une membrane liquide supportée.

Figure I.21 : Schéma de la technique de la membrane liquide émulsionnée

Figure I.22 : Système de membrane liquide émulsionnée.

Figure I.23: Mécanisme de transport de type I (transport non facilité)

Figure I.24 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).

Figure I.25 : Méthode des essais–erreurs.

Figure I.26 : Plan de Doehlert pour 2 facteurs

Figure I.27 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Figure I.28 : Courbe d'iso-réponses et surface de réponses

CHAPITRE II

Figure II.1 : Homogénéiseur-disperseur IKA Ultra-Turrax T25 Digital.

Figure II.2 : Microscope optique type 101M.

Figure II.3 : Granulométrie à diffraction laser Malvern Mastersizer 2000.

Figure II.4 : schéma de principe du tensiomètre à goutte

Figure II.5 : procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

CHAPITRE III

Figure. III.1 : Stabilité de l'émulsion de bitume à différents pH d'eau en fonction du temps, exprimée en pourcentage en volume d'eau séparée en l'absence d'agent tensioactif cationique.

Figure. III.2 : Pourcentage en volume d'eau séparée après un temps d'équilibre (250 min) à divers pH et en l'absence du tensioactif cationique.

Figure. III.3 : pH de l'eau séparée par rapport au pH correspondant de l'eau émulsionnée initiale.

Figure. III.4 : Tension interfaciale eau-bitume en l'absence d'agent tensioactif à l'équilibre en fonction du pH (a) et en fonction du temps pour différents pH (b).

Figure. III.5 : Variation du volume d'eau séparé **(a)** et de la taille des gouttelettes d'eau dispersée **(b)** en fonction du pH acide en phase aqueuse en présence d'un tensioactif cationique (17 mmol L^{-1}).

Figure. III.6 : Image microscopique de l'échantillon le plus stable d'eau dans le bitume (17 mmol L^{-1} de Dinoram, pH 2).

Figure. III.7 : Tension interfaciale eau-bitume en présence d'agent tensioactif (17 mmol L^{-1}) à l'équilibre en fonction du pH **(a)** et en fonction du temps pour différentes valeurs de pH acide **(b).**

Figure III-8. Répartition des molécules de Dinoram S et de l'ion R-NH_3 avant l'émulsification

Figure III-9. Répartition des molécules de Dinoram S et de l'ion R-NH_3 dans les phases de l'émulsion.

Figure. III.10 : Variation en pourcentage du volume d'eau séparé (a) et de la taille moyenne des gouttelettes d'eau de l'émulsion de bitume (b) en fonction de la concentration en tensioactif cationique, à pH 2.

Figure. III.11 : Tensions interfaciales eau-bitume vs concentration d'agent tensioactif cationique à pH 2.

Figure III-12. Effet de la vitesse de dispersion de l'Ultra-Turrax sur la taille de goutte de l'émulsion.

Figure III-13. Effet de la température d'émulsification sur la taille de goutte de l'émulsion.

Figure III-15. Effet du temps d'émulsification sur la taille de goutte de l'émulsion.

CHAPITRE IV

Figure IV.1: Fraction **(a)** et logarithme de concentration **(b)** d'espèces métalliques en fonction du pH. [Cd^{2+}]=300 ppm

Figure IV.2: Fraction **(a)** et logarithme de concentration **(b)** d'espèces métalliques en fonction du pH. [Cd^{2+}]=500ppm

Figure IV.3: Fraction **(a)** et logarithme de concentration **(b)** d'espèces métalliques en fonction du pH. [Cd^{2+}]=700 ppm

Figure IV.4 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de Cd^{+2} ; [Cd^{2+}]=500ppm.

Figure IV.5 : Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de Cd^{+2} [Cd^{2+}]=500ppm

Figure IV.6: Influence de la nature de solvant sur l'extraction de Cd^{+2} [Cd^{2+}]=500ppm ; [D2EHPA/Triton X-100=2]

Figure IV.7: Effet de la vitesse d'agitation sur la formation de l'émulsion Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2]

Figure IV.8: Effet de temps d'agitation sur la formation d'émulsion : Cd^{+2} [Cd^{2+}]=500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2].

Figure IV.9: Effet de la concentration d'acide sur l'extraction de Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2]

Figure IV.10: Effets de la vitesse d'agitation et du temps de contact sur l'extraction de Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500ppm ; [D2EHPA/Triton X-100=2]

Figure IV.11 : Effet de la concentration de la phase d'alimentation de Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500ppm; [D2EHPA/Triton X-100=2]

Figure IV.12 : Effet du pH initiale de la solution d'alimentation sur l'extraction Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2]

CHAPITRE V

Figure V.1 : Rendement d'extraction du Cd(II), prévu par rapport aux valeurs réelles et expérimentales.

Figure V.2 : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre l'effet quadratique du rapport D2EHPA/Triton X-100 (X_1) et la concentration de la phase d'alimentation (X_2).

Figure V.3 : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre l'effet quadratique du rapport D2EHPA/Triton X-100 (X_1) et l'effet du pH initial (X_3)

Figure V.4 : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre l'effet quadratique du l'effet du pH initial (X_3) et la concentration de la phase d'alimentation (X_2).

Liste des Tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Place des émulsions au sein des systèmes dispersés

Tableau I.2: les symboles utilisés pour désigner chacune des phases.

Tableau I.3: Exemples d'ingrédients de la phase huileuse

Tableau I.4: Les deux types d'émulsions simples

Tableau I.5 : émulsions ou macroémulsions et des émulsions plus fines

Tableau I.6 : Aspect des émulsions.

Tableau I.7: les valeurs seuils communément admises**.**

Tableau I.8: d_{min} et d_{max} représentent la borne inférieure et supérieure de chaque catégorie de taille, di le diamètre médian des gouttelettes d'une catégorie de taille. Par exemple, pour la catégorie des gouttelettes de 0,041 à 0,054 µm, $d_i = (0,041 + 0,054)/2 = 0,48$ µm.

Tableau I.9 : Récapitulatif du Test "1"

Tableau I.10 : Récapitulatif du Test "2"

CHAPITRE II

Tableau II.1 : quelques formules d'émulsion à 60% de bitume.

Tableau II.2 : Récapitulatif des réactifs utilisés.

CHAPITRE V

Tableau V.1 : Facteurs et leur niveaux correspondants : Cas du Cd(II)

Tableau V.2: Matrice de Box-Behnken de l'extraction du Cd(II)

Tableau V.3 : ANOVA pour un modèle cubique réduit. Extraction du Cd(II).

Table des matières

CHAPTRE I : NOTIONS FONDAMENTALES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES EMULSIONS, L'EXTRACTION PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE ET LA MODELISATION PAR PLAN EXPERIENCE 5

I.1 EMULSIONS 5

I.1.1. DEFINITION 5

I.1.2 COMPOSITION 6

I.1.2.1 PHASES LIPOPHILE ET HYDROPHILE 6
I.1.2.2 ÉMULSIFIANTS 7

I.1.3 LES DIVERS TYPES D'EMULSIONS 8

I.1.3.1 EMULSIONS SIMPLES 8
I.1.3.2 EMULSIONS MULTIPLES 9
I.1.3.3 MICROEMULSIONS OU EMULSOÏDES 10

I.1.4 DESCRIPTION DES EMULSIONS 13

I.1.4.1 ASPECT 13
I.4.2 CONCENTRATION 14
I.1.4.3 GRANULOMETRIE 14

I.1.5 STABILITE DES EMULSIONS 16

I.1.5.1.1 Sédimentation et crémage *17*
I.1.5.1.2 Floculation *18*
I.1.5.1.3 Floculation irréversible ou agrégation *18*
I.1.5.1.4 Coalescence *18*
I.1.5.1.5 Mûrissement d'Ostwald *19*

I.1.6 FORMULATION OPTIMALE ET PROPRIETES DES EMULSIONS. 20

I.1.6.1 VARIABLES DE FORMULATION, COMPOSITION ET PROCEDE 20

I.1.7 LES EMULSIONS DE BITUME 21

I.1.7.1 GENERALITES 21
I.1.7.2 FABRICATION 22
I.1.7.3 PROPRIETES 22
I.1.7.3.1 La stabilité au stockage *22*
I.1.7.3.2 La stabilité pendant le transport *22*
I.1.7.3.3 La viscosité *23*
I.1.7.3.4 La vitesse de rupture *23*
I.1.7.3.5 L'adhésivité du bitume *23*
I.1.7.4 GRANULATS 23
I.1.7.5 HETEROFLOCULATION 24
I.1.7.5.1 La remontée de pH induite par le granulat *26*
I.1.7.5.2 L'évacuation de l'eau *26*

I.2. THEORIE ET PRINCIPE DE L'EXTRACTION PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE 27

I.2.1 INTRODUCTION 27
I.2.2 AVANTAGES DES MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES 28
I.2.3 FONDAMENTAL DE LA MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE 29
I.2.3.1 Description du mécanisme de transport pour MLE *30*
I.2.3.1.1 Système de type I 30
I.2.3.1.1.1. Mécanisme de transport dans le système de type I 30
I.2.3.1.2. Système de type II 31
I.2.3.1.2.1. Mécanisme de transport de type II 32

I.2.4 COMPOSITION DE LA MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE 33

I.2.5 FORMULATION DE LA MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE 33

I.2.5.1 TRANSPORTEUR 33

I.3 MODELISATION 35

I. 3.1. INTRODUCTION 35

I.3.2. LA RECHERCHE EXPLORATOIRE 36

I.3.3. METHODE TRADITIONNELLE DES ESSAIS-ERREURS 36

I.3.3.1. DEMARCHE 36
I.3.3.2 LIMITES DES METHODES TRADITIONNELLES D'ESSAIS-ERREURS 37

I.3.4. CONSTRUCTION DU PLAN D'EXPERIMENTATION 38

I.3.4.1. CHOIX DE LA STRATEGIE EXPERIMENTALE 38
I.3.4.2. CHOIX DE LA MATRICE D'EXPERIENCES 38

I.3.5. LES CONTRAINTES PARTICULIERES A LA CONSTRUCTION D'UN PLAN 39

I.3.5.1. LES ESSAIS INTERDITS 39
I.3.5.2. LES ESSAIS OBLIGATOIRES 39

I.3.6. MATRICE DE DOEHLERT 39

I.3.7. MATRICE DE BOX- BEHNKEN 40

I.3.7.1 INTRODUCTION 40
I.3.7. 2 CONSTRUCTION DES PLANS DE BOX-BEHNKEN 40
I.3.7. 3 PLAN DE BOX-BEHNKEN POUR TROIS FACTEURS 41
I.3.7.3.1. Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs *41*
I.3.7.3.2. Avantage du modèle de Box-Behnken *42*

I.3.8. METHODOLOGIE DE SURFACE DE REPONSE 42

I.3.9. CALCUL ET RAFFINEMENT DU MODELE 43

I.3.9.1 ANALYSE STATISTIQUE 43
I.3.9.1.1 Qualité descriptive *44*
I.3.9.1.2 Qualité des p coefficients du modèle *45*
I.3.9.1.3 Fonction de variance de la réponse calculée *45*
I.3.9.1.4 Analyse de la variance *46*
I.3.9.2. EVALUATION GRAPHIQUE 49

I.4 CONCLUSION 50

REFERENCES ……51

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1 EMULSION DE BITUME 63

II.1.1. PRODUITS UTILISES 63

II.1.2 COMPOSITION DES EMULSIONS 64

II.1.2.1 PHASE AQUEUSE 64
II.1.2.2 PHASE HUILEUSE 64
II.1.2.3 TENSIOACTIFS 64

II.1.3. PROTOCOLES D'EMULSIFICATION 65

II.1.3.1. FABRICATION DES EMULSIONS DE BITUME AVEC L'ULTRA-TURRAX 65
II.1.3.2 METHODES 66
II.1.3.2.1. Mesure de la stabilité des émulsions 66
II.1.3.2.2 Méthode du tube d'essai (test bottle) 66
II.1.3.2.3. Microscopie optique 66
II.1.3.2.4. Caractérisation de la granulométrie des émulsions 67
II.1.3.2.4.1 Description de l'appareillage 68
II.1.3.2.5. Détermination de la Concentration Micellaire Critique (CMC) d'émulsion par le tensiomètre à goutte automatise 68
II.1.3.2.5.1. Description de l'appareillage 69

II.2. EXTRACTION PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE 71

II.2.1 REACTIFS ET APPAREILS UTILISES 71

II.2.1.1. REACTIFS UTILISES 71
II.2.1.2. APPAREILS ET INSTRUMENTS ANALYTIQUES 72

II.2.2. PREPARATION DE LA MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE 72

II.2.2.1. PREPARATION DE L'EMULSION 72
II.2.2.2. PROCEDURE D'EXTRACTION 72
II.2.2.3. REPONSE ANALYTIQUE 73

II.2.3. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE L'EXTRACTION 73

II.2.3.1. EFFET DE LA CONCENTRATION DU TENSIOACTIF 73
II.2.3.2. EFFET DE LA CONCENTRATION D'EXTRACTANT 74
II.2.3.3. EFFET DE LA NATURE DU SOLVANT 74
II.2.3.4.EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION DE LA PHASE MEMBRANAIRE SUR LA FORMATION D'EMULSION 74
II.2.3.5. EFFET DU TEMPS D'AGITATION DE LA PHASE MEMBRANAIRE SUR LA FORMATION D'EMULSION 74
II.2.3.6. EFFET DE LA CONCENTRATION DE LA PHASE D'EPURATION 75
II.2.3.7. EFFETS DU TEMPS DE CONTACT ET DE VITESSE D'AGITATION DE LA PHASE D'ALIMENTATION 75
II.2.3.8. EFFET DE LA CONCENTRATION DE LA PHASE D'ALIMENTATION 75
II.2.3.9. EFFET DU PH DE LA SOLUTION METALLIQUE 75

II.3. MODELISATION PAR LES PLANS D'EXPERIENCES 75

II.4. CONCLUSION **76**

REFERENCES **76**

CHAPITRE III : FORMULATION DES EMULSIONS CATIONIQUES

III.1. NTRODUCTION **79**

III.2.FORMULATION ET PREPARATION DES EMULSIONS PAR ULTRA-TURRAX **80**

III.2.1. EFFET DU PH DE LA PHASE AQUEUSE SUR LA STABILITE DE L'EMULSION **80**

III.2.1.1 Effet du pH en absence de tensioactif *80*

III.2.1.2. Effet du pH en présence de tensioactif *84*

III.2.2. EFFET DE LA CONCENTRATION EN TENSIOACTIF CATIONIQUE 88

III.2.3. EFFET DE LA VITESSE DE DISPERSION 90

III.2.4. EFFET DE LA TEMPERATURE D'EMULSIFICATION 91

III.2.5. EFFET DU TEMPS D'EMULSIFICATION 92

III.3 CONCLUSIONS **92**

III.4 REFERENCES 93

CHAPITRE IV : EXTRACTION DE Cd(II) PAR MLE

IV.1. PREDOMINANCE DES ESPECES METALLIQUES MISES EN JEU DANS L'EXTRACTION **97**

IV.2. ETUDE DE L'EXTRACTION DES IONS METALLIQUES **98**

IV.2.1. EFFET DE LA CONCENTRATION DU TENSIO-ACTIF 98

IV.2.2. EFFET DE LA CONCENTRATION D'EXTRACTANT 99

IV.2.3. EFFET DE LA NATURE DU SOLVANT 101

IV.2.4. EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION DE LA PHASE MEMBRANAIRE SUR LA FORMATION D'EMULSION 102

IV.2.5. EFFET DE TEMPS D'AGITATION DE LA PHASE MEMBRANAIRE SUR LA FORMATION D'EMULSION 104

IV.2.6. EFFET DE LA CONCENTRATION DE LA PHASE D'EPURATION 105

IV.2.7. EFFETS DU TEMPS DE CONTACT ET DE VITESSE D'AGITATION DE LA PHASE D'ALIMENTATION 106

IV.2.8. EFFET DE LA CONCENTRATION DE LA PHASE D'ALIMENTATION 108

IV.2.9. EFFET DU PH DE LA PHASE D'ALIMENTATION 109

IV.3.CONCLUSION **110**

IV.4. REFERENCES CHAPITRE IV **111**

CHAPITRE V : MODELISATION PAR LES PLANS D'EXPERIENCE

V.1. INTRODUCTION **117**

V.2. MODELISATION DE L'EXTRACTION DU CD(II) PAR LES PLANS D'EXPERIENCES 117

V.2.1. ANALYSE STATISTIQUE 118

V.3. CONCLUSION 123

V.4. REFERENCES CHAPITRE V……..…….123

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les émulsions bitumineuses sont définies comme des gouttes de bitume dispersées dans l'eau stabilisées par un tensioactif. Le revêtement routier s'effectue, le plus souvent, au moyen d'une émulsion de bitume répandue sur la chaussée et qui se rompt sous l'addition d'un granulat routier. De manière générale, les émulsions bitumineuses ont été créées afin de mettre à profit les propriétés du bitume, sous une forme beaucoup plus facilement manipulable. L'application de ces émulsions dans l'industrie routière est de plus en plus utilisée; actuellement près du quart du bitume routier est consommé sous forme d'émulsion en Algerie. Ce type d'émulsions a vu sa technologie évoluer depuis son invention au point qu'elles sont utilisées pour des applications de plus en plus diverses.

Le premier brevet concernant les émulsions de bitume date de 1922 et a été déposé par le chimiste anglais Hugh Alan Mackay (brevet n° 202.021). Cet événement a marqué le point de départ d'une nouvelle génération de liants routiers qui va, en quelques années, modifier profondément la technique des revêtements superficiels. En réalité, les techniques classiques reposent sur le chauffage direct du bitume à hautes températures ou sa dilution avec des solvants organiques afin de diminuer la viscosité. En revanche, ces techniques impliquent une demande d'énergie bien plus importante et provoque une pollution d'air à cause de l'évaporation des solvants. Les routes construites au moyen des émulsions présentent de meilleures propriétés et une durabilité plus longue. C'est la raison pour laquelle l'utilisation des émulsions supplante le dépôt direct de bitume. Les émulsions bitumineuses ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies. Elles ont à la fois été étudiées du point de vue de la formulation, afin de fabriquer des émulsions suffisamment stables **[1, 2]**, mais aussi du point de vue de leur déstabilisation, afin d'améliorer les techniques de mise en œuvre.**.** En effet, la stabilité de ces émulsions dépend directement de la formulation, car la nature et la concentration du tensioactif jouent un rôle très important sur la double couche ionique interfaciale des gouttes **[3, 4].** L'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne hydrocarbonée du tensioactif permet aussi d'améliorer leur stabilité au stockage **[5].**

Le comportement de stabilisation des émulsions bitumineuses et leur processus de fabrication ont aussi fait l'objet de plusieurs travaux. Le caractère non-Newtonien de ces émulsions augmente avec la diminution de la taille moyenne des gouttes et avec l'augmentation de la concentration de la phase dispersée **[6, 7].** Nous traitons dans le cas de cette thèse des bitumes purs de grade 40/50 ou 80/100 sélectionnés en fonction des saisons.

Ces bitumes sont issus des différentes raffineries présentes en Algérie, le bitume 40/50 et fabriqué à la raffinerie d'Arzew par soufflage. Ce bitume est destinés aux enrobés a chaud, il constitue environ 53 a 55 % de la consommation nationale en bitume.par contre, le bitume 80/100 est fabriqué a la raffinerie de Skikda par le procédé de distillation sous vide. Les émulsions sont stabilisées en par un tensioactif cationique appelé Dinoram-S (alkyl propylene diamine) dont la composition exacte reste non divulguée.

Les connaissances acquissent dans cette étude sont mise à profit de la stabilisation d'une membrane liquide émulsionnée utiliser par la suite pour extraire des ions Cd(II). En effet, le cadmium est un élément toxique (notamment responsable de la maladie Itai-itai) et écotoxique, parmi les plus problématiques sur le plan de la santé environnementale.. Des analyses géostatistiques ont montré que dans certaines régions du monde (notamment en France), certains sols (sédimentaires marins) présentent naturellement une teneur élevée en cadmium **[8]** (avec des risques de contamination de végétaux ou d'animaux et de l'eau).**[9, 10]**.

La technique d'extraction par membranes liquide émulsionnée (MLE) inventée par Li (1968) **[11]**, a été largement utilisée pour le traitement des eaux et pour l'élimination de composés organiques et inorganiques toxiques provenant des eaux usées industrielles. En 1986, la méthode a été commercialisée avec succès pour éliminer le zinc à partir des eaux usées, issues de l'industrie de fibres, à Lenzing AG, Autriche **[12].**

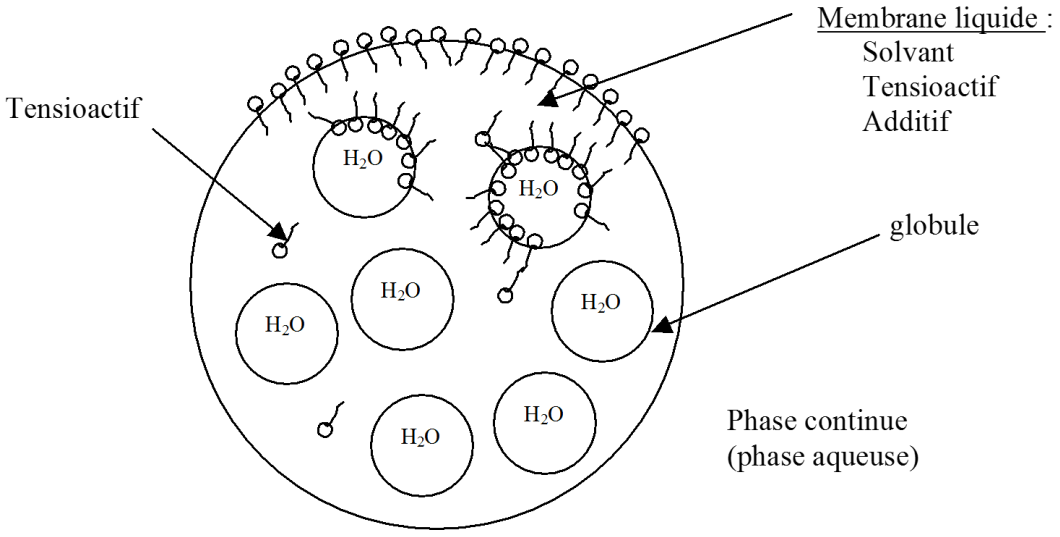


Figure 1: Représentation schématique d'une membrane liquide de tensioactif ; système du type E/H/E

La technique MLE est un système de dispersion à trois phases. Il permet d'avoir un taux de transfert de masse très élevés, en raison de la grande surface de contact, obtenue par la dispersion des globules d'émulsion dans la phase aqueuse d'alimentation (Fig.1).

Notre étude comporte deux grands volets, une première partie concerne l'optimisation expérimentale des paramètres de la stabilisation des émulsions de bitume, et le deuxième volet est dédié à l'extraction des ions Cd(II) par membrane liquide émulsionnée. Les résultats d'extraction en fait l'objet d'une modélisation par plan d'expériences, en utilisant un logiciel adéquat.

Le premier chapitre présente des généralités sur les émulsions de bitume en général et les techniques de leur fabrication, ainsi que la problématique de leur stabilité en stockage et durant le transport. La troisième partie de ce chapitre est consacré au principe théorique de l'extraction par membrane liquide émulsionnée et la modélisation par plan d'expérience.

La partie expérimentale est entamée dans le deuxième chapitre par une description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

Le chapitre **III** est consacré à l'étude de l'influence du pH de l'eau et de la teneur en tensioactif cationique sur les propriétés interfaciales et la stabilité d'une émulsion de bitume algérien. . Bien que la stabilité soit quantifiée à la fois par la méthode de la bouteille d'essai et les mesures de distribution de taille, les propriétés interfaciales du système eau-bitume ont été évaluées en utilisant des mesures de tension interfaciale. La microscopie optique a également été utilisée pour visualiser les gouttelettes d'eau dispersées dans la phase huileuse.

Le chapitre IV est consacré au suivi des principaux paramètres indicateurs de l'efficacité de l'extraction par membrane liquide organophosphoré d'émulsion (MLOgE) des ions de cadmium. L'étude stœchiométrique des réactions d'extraction des ions de Cd(II) par D2EHPA a été faite, en présence du Triton X-100 comme agent tensioactif.

Dans le dernier chapitre (chapitre V), une étude comparative de l'optimisation expérimentale et celle théorique a été réalisée. Pour cela, la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) en accord avec la matrice de Box-Behnken a été utilisée afin d'établir le modèle théorique qui décrira les données expérimentales et qui définira les conditions optimales d'extraction.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale et perspective.

.

[1] Salou, M., Siffert, B., Jada, A.: Study of the stability of bitumen emulsions by application of DLVO theory. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 142, 9–16 (1998).

[2] Rodríguez-Valverde, M.A., Cabrerizo-Vílchez, M.A., Páez-Dueñas, A., Hidalgo-Álvarez, R.: Stability of highly charged particles: Bitumen-in-water dispersions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 222, 233–251 (2003).

[3] Jada, A., Florentin, C., Mariotti, S.: Study of the electrical properties of cationic bitumen emulsions by microelectrophoresis. Advances in Colloid and Interface Science. 108-109, 127–132 (2004).

[4] Acevedo, S., Gutierrez, X., Rivas, H.: Bitumen-in-water emulsions stabilized with natural surfactants. Journal of Colloid and Interface Science. 242, 230–238 (2001).

[5] Al-Sabagh, A.M.: The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 204, 73–83 (2002).

[6] Romero, N., Cárdenas, A., Henríquez, M., Rivas, H.: Viscoelastic properties and stability of highly concentrated bitumen in water emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 204, 271–284 (2002).

[7] Bourrel, M., Verzaro, F.: Breaking mechanisms of asphalt emulsions for road construction. Actualite Chimique. 42–48 (1996).

[8] A. Bhattacharya, C. Venkobachar, "Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents." J. Environ. Eng. 110(1984) 110–122.

[9] U. Förstner, G. T. W. Wittmann , Metal Pollution in the Aquatic Environment , 2012

[10] E. R. Elzinga, N. N. Li, Liquid separation through a permeable membrane in droplet form, USA, 3,389(1968) 078–26. N. N. Li, AICHE. J., 17 (1971) 459–27.

[11] R.A. Kumbasar, Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions by emulsion liquid membrane using Alamine 336 as extractant, J. Membr. Sci. 325 (2008) 460–466.

CHAPITRE I

NOTIONS FONDAMENTALES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre nous permet de dresser trois bilan relatif aux :

- Principales caractéristiques des phénomènes concernant la stabilité des émulsions, en particulier, les phénomènes électriques aux interfaces et les notions fondamentales de formulation, particulièrement lorsque nous approchons de la formulation dite optimale. Certaines propriétés évoluent considérablement comme la tension interfaciale, la viscosité, pH et la stabilité du système.
- Séparation par la technologie des membranes utilisent différents types et natures de membranes, donnant lieu à différentes techniques basé sur la séparation par membrane liquide émulsionnée.
- Modélisation et utilisation les plans d'expériences, Un accent particulier sera donné à la matrice de Box-Behnken.

I. GENERALITES SUR LES EMULSIONS, L'EXTRACTION PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE ET LA MODELISATION PAR PLAN EXPERIENCE

I.1 EMULSIONS

I.1.1. DEFINITION

Une émulsion est, selon la définition courante, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles :

- ✓ Le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne ;
- ✓ L'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe (Figure I.1).Les émulsions appartiennent donc aux systèmes dispersés (tableau I.1).

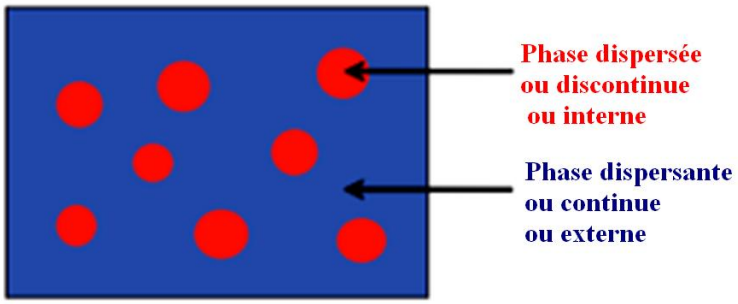


Figure I.1: Représentation schématique d'émulsion: phase dispersée et phase dispersante.

Tableau I.1 : Place des émulsions au sein des systèmes dispersés

ETAT PHYSIQUE DE LA PHASE DISPERSEE	ETAT PHYSIQUE DE LA PHASE DISPERSEE	RESULTAT DE LA DISPERSION
Liquide	Liquide	Emulsion
Solide Poudre	Liquide	Suspension
Liquide	Gaz	Aérosol
Gaz	Liquide	Mousse

La définition traditionnelle de l'émulsion comme dispersion liquide/liquide a été modifiée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) pour y inclure les cristaux liquides (le cristal liquide désignant un état combinant les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé). Une émulsion est donc une dispersion liquide/liquide ou cristal liquide/liquide. Cette modification se justifie par le fait que de nombreuses émulsions commerciales, dans toutes les bio-industries, contiennent de telles

structures .Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile. On parle couramment de phase huileuse (mais elle n'est pas forcément lipidique) L'autre est hydrophile, on parle aussi de phase aqueuse. Le tableau ci-dessous donne tous les symboles utilisés pour désigner chacune des phases.

Tableau I.2: Les symboles utilisés pour désigner chacune des phases.

Phase lipophile		Phase hydrophile	
Symbole	Origine	Symbole	Origine
L	Lipophile (Lipophilic)	H	Hydrophile (Hydrophilic)
H	Huile	E	Eau
O	Oil	W	Water

La lettre H peut désigner la phase lipophile (huile) comme l'hydrophile. L'utilisation de ces symboles n'a donc de sens que par couple (H/E, L/H, etc.)

I.1.2 COMPOSITION

I.1.2.1 Phases lipophile et hydrophile

La phase huileuse, appelée également phase grasse, phase lipophile ou phase organique, comporte des huiles, des cires et des graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. Des substances synthétiques dérivées ou non de substances naturelles sont aussi utilisées. La phase huileuse d'une émulsion est généralement composée d'un mélange d'ingrédients. Le tableau 3 donne quelques exemples d'ingrédients de la phase huileuse.

La phase aqueuse ou phase hydrophile contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse : ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines, etc.

En fonction du type d'émulsion (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique) des substances peuvent être ajoutées à l'une ou l'autre phase pour conférer au produit diverses propriétés (augmentation de la durée de conservation, modification du goût, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc). Les additifs utilisés sont très variés. Ils se distribuent entre phase aqueuse et phase grasse suivant leur solubilité. Leur utilisation est soumise à une réglementation qui dépend du secteur industriel considéré.

Les produits pharmaceutiques et les produits cosmétiques de soin comportent d'autre part au moins un principe actif (appelé actif ou ingrédient actif pour les cosmétiques) dans l'une ou l'autre phase de l'émulsion.

Tableau I.3: Exemples d'ingrédients de la phase huileuse

ORIGINE	CIRE	GRAISSE	HUILES
Animale	Cire d'abeille Blanc de baleine	Lanoline	Huile d'arachide
Végétale	Cire de Carnauba	Beurre de cacao Beurre de karité	Huile d'arachide, d'olive, d'amande, de soja
Minérale	Paraffine	Vaseline	Vaseline Paraffine
Synthétique	Esters gras	Esters gras	Esters et alcools gras Huile des silicones

I.1.2.2 Émulsifiants

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. On parle de systèmes hors d'équilibre.

En raison de cette instabilité les émulsions industrielles comportent toujours des émulsifiants, ou émulsionnants, formant un film interfacial, ou film mince, ou membrane interfaciale, autour des globules de phase dispersée (Figure I.2).

Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactifs, surfactants ou agents de surface. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe.

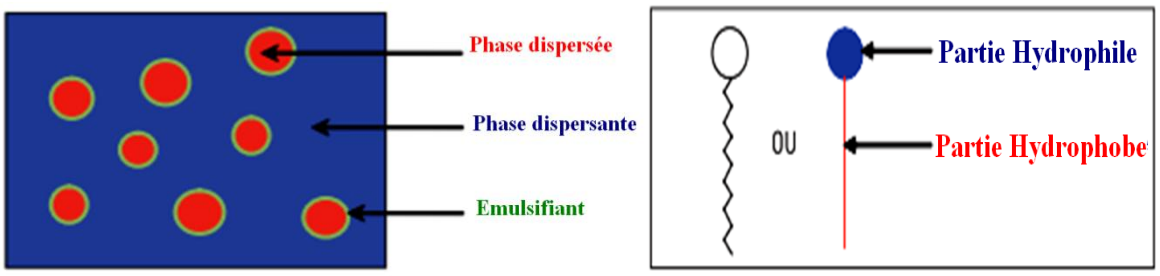


Figure I.2: Représentation schématique d'une émulsion avec émulsifiant

Les parties hydrophile et hydrophobe ont de l'affinité respectivement pour la phase hydrophile et hydrophobe de l'émulsion. C'est cette polarisation fonctionnelle qui détermine l'organisation des tensioactifs dans l'émulsion.

Même si elles sont thermodynamiquement instables, les émulsions industrielles peuvent donc présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique) très importante.

I.1.3 LES DIVERS TYPES D'EMULSIONS

I.1.3.1 Emulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions (tableau I.4). Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont parfois appelées émulsions inverses. La figure I.3 donne une représentation schématique des deux types d'émulsions.

Tableau I.4: Les deux types d'émulsions simples

SENS DE L'EMULSION	PHASE DISPERSE	PHASE DISPERSANTE	SYMBOLES
Emulsions Huile dans Eau (Huile/ Eau = Oil/Water) = émulsion de type aqueux = émulsion a eau externe	lipophile	hydrophile	L/H, O/W, H/E
Emulsion Eau dans Huile (Eau/Huile= Water/Oil) = émulsion de type huileux = émulsion à huile externe	hydrophile	lipophile	H/L, W/O, E/H

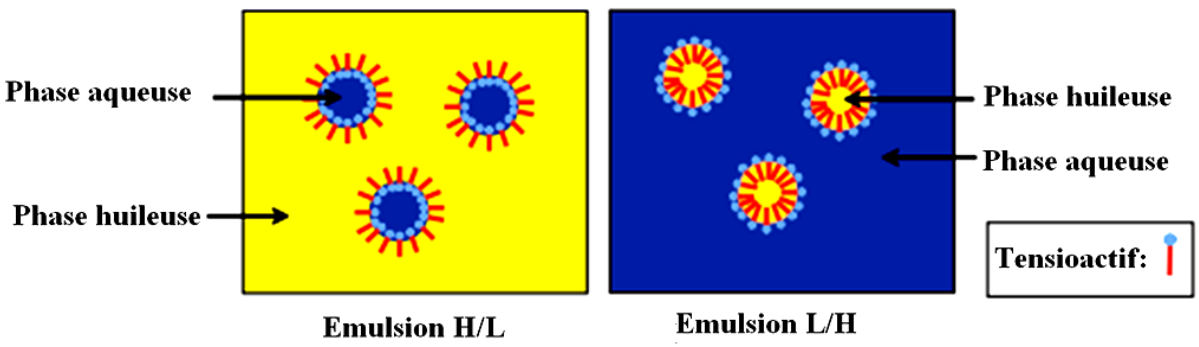


Figure I.3: Représentation schématique les types d'émulsions simples **[1].**

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées émulsions ou macroémulsions et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nanoémulsions.

Tableau I.5 : Emulsions ou macroémulsions et des émulsions plus fines

Taille (µm)	Désignation
1 à 10	Macro-émulsions
0.1 à 1	Mini-émulsions ou nano-émulsions

Les émulsions conventionnelles ont donc une granulométrie de l'ordre de 1 µm. Une autre catégorie, les microémulsions, est présentée à part car ce ne sont pas réellement des systèmes biphasiques. De nombreux auteurs les classent cependant dans les émulsions conventionnelles mais en mentionnant une taille inférieure (de 10 à 100 nm) **[1]**.

I.1.3.2 Emulsions multiples

Il s'agit d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante:

- ✓ La dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W);
- ✓ à l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L.

Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples : les émulsions doubles (Figure I.4). On y distingue trois phases: interne/intermédiaire/externe. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes.

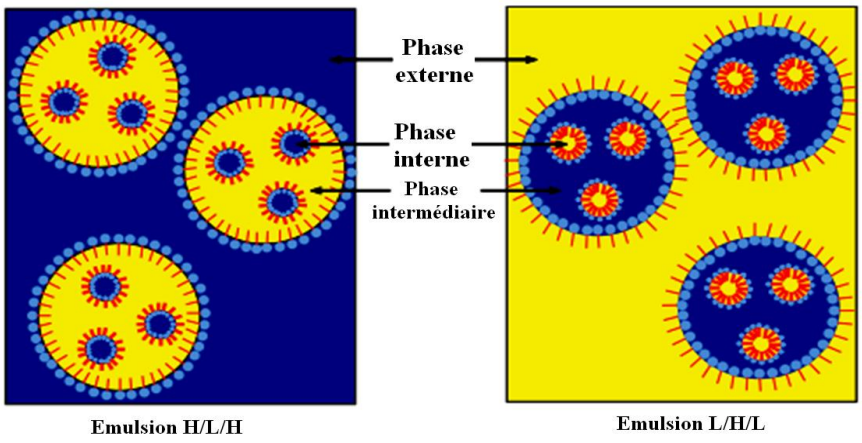


Figure I.4: Représentation schématique des deux types d'émulsions doubles.

Cette distinction n'existe pas pour les émulsions simples pour lesquelles les sphères de phase dispersée sont appelées indifféremment gouttelettes ou globules. La figure I.5 présente une microphotographie d'émulsion H/L/H.

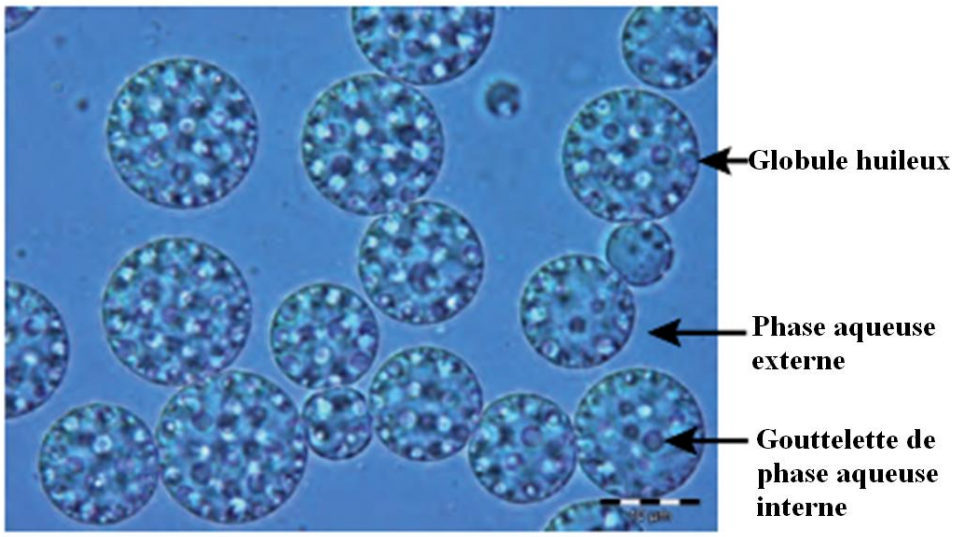


Figure I.5 : Émulsion W/O/W observée au microscope optique à contraste de phase.

Chaque phase peut contenir des ingrédients actifs différents, ce qui permet la présence d'actifs incompatibles, l'un en phase interne, l'autre en phase externe. Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles mais ne devant pas être en contact dans la même phase **[1].**

Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples.

I.1.3.3 Microémulsions ou émulsoïdes

Le terme de microémulsion a été introduit en 1959 par schulman pour décrire des émulsions transparentes. Le plus souvent, les microémulsions sont décrites comme des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (10-200 nm), d'où leur aspect (lié au fait que les diamètres des gouttelettes sont inférieurs aux longueurs d'onde de la lumière visible). Mais une autre description en a été faite comme systèmes monophasiques obtenus grâce à un émulsifiant permettant la coexistence des molécules de la phase aqueuse et de la phase huileuse sous forme de microdomaines d'une dizaine de nanomètres : « Les microémulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et d'amphiphile qui forment une phase

unique à l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse » (De Gennes et Taupin, 1982). La description la plus satisfaisante admet plusieurs structures en équilibre : une structure de type biphasique, avec des microgouttelettes dispersées, et une structure dite bicontinue (Figure I.6).

Figure I.6 : Structure bicontinue des microémulsions.

Les microémulsions sont parfois encore décrites comme des micelles gonflées (swollen micelles), et plutôt qu'une dispersion, la microémulsion est conçue comme une solubilisation :

- ✓ Dans une microémulsion O/W les molécules lipidiques sont solubilisées dans les micelles ;
- ✓ Dans une microémulsion W/O les molécules d'eau sont solubilisées dans les micelles inverses.

La figure I.7 compare la structure d'une microémulsion à celle d'une émulsion conventionnelle et d'une solution micellaire.

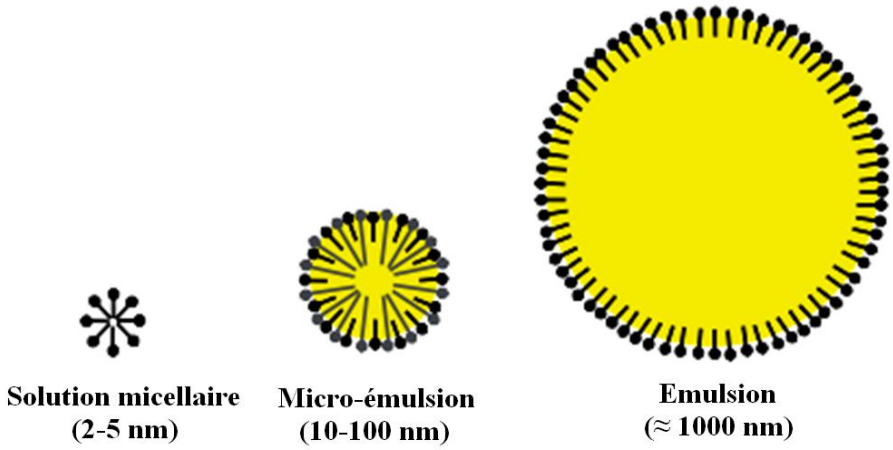


Figure I.7 : Représentation schématique de la structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion conventionnelle.

Les microémulsions peuvent donc être considérées comme des intermédiaires entre les solutions micellaires et les émulsions simples. Quelle que soit la description retenue, la distinction entre microémulsions et émulsions simples (macro-émulsions) est incontournable sur une base thermodynamique. En effet, contrairement aux émulsions conventionnelles, les microémulsions sont thermodynamiquement stables : ce sont des systèmes à l'équilibre. Cette distinction se retrouve dans le mode de préparation. Par opposition aux systèmes sous agitation, les microémulsions se forment spontanément si la formulation est optimale.

La préparation d'une microémulsion nécessite une quantité de tensioactifs beaucoup plus importante que les émulsions conventionnelles. D'autre part l'utilisation de deux types de tensioactifs est nécessaire, l'un étant appelé co-tensioactif.

Les microémulsions sont très étudiées en raison de leurs propriétés originales : à composition équivalente elles sont moins visqueuses que les émulsions conventionnelles, et elles sont d'aspect transparent. La transparence est perçue positivement par le consommateur car elle est associée à la pureté. Même si elles sont encore rares dans les bio-industries, les microémulsions ont connu un développement très important durant les dernières décennies et se rencontrent de plus en plus dans les secteurs cosmétique et pharmaceutique.

On les trouve parfois en cosmétique sous la forme de crèmes et lotions, peu visqueuses malgré des fractions volumiques de phase dispersée élevées (20 à 40 %). Mais le surcoût lié à l'utilisation de concentrations élevées en tensioactifs et des risques accrus d'irritation de la peau limitent leur utilisation.

Dans le domaine pharmaceutique les microémulsions présentent plusieurs avantages. Elles servent de support pour des principes actifs insolubles dans l'eau et dans la phase huileuse. Dans ce contexte, elles sont considérées comme des super solvants. D'autre part et surtout, d'importantes recherches sont menées pour améliorer la libération des principes actifs. Des études ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de pénétration d'un principe actif en application topique sous forme de microémulsion.

I.1.4 DESCRIPTION DES EMULSIONS

I.1.4.1 Aspect

L'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :

- ✓ La taille des gouttelettes de phase dispersée ;
- ✓ La concentration de l'émulsion ;
- ✓ Le rapport d'indice de réfraction entre phase dispersante et phase dispersée.

Le tableau I.6 donnes l'aspect des différents types de dispersions liquide-liquide, systèmes non biphasiques compris. L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la lumière transmise par rapport à la lumière diffusée. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante. Pour les nano-émulsions, une partie de la lumière est transmise. Plus l'émulsion se rapproche de la solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente.

Tableau I.6 : Aspect des émulsions.

DIAMETRE (µm)	10^2 à 10	Emulsions grossiéres (mini-émulsions)	Gouttes visibles
			Blanc laiteux
	10 à 10^{-1}	Emulsions fines (mini-émulsions)	Opalescent (blanc bleuté)
	10^{-1} à 10^2	Micro-émulsions	Translucide

Pour modifier l'aspect de l'émulsion sans changer la granulométrie ni la fraction volumique de phase dispersée, il faut faire varier l'indice de réfraction de l'une des deux phases en augmentant sa concentration, par exemple en saccharose.

I.4.2 CONCENTRATION

La concentration de l'émulsion, ou concentration de la phase dispersée, est mesurée par la fraction volumique de phase dispersée Φ ou taux de rétention

$$\Phi = \frac{V_D}{V_D + V_C} \qquad (I.1)$$

V_D : Volume de la phase dispersée

V_C : Volume de la phase continue.

Ce paramètre est important car il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques. Le tableau ci-dessous (Tableau I.7) donne les valeurs seuils communément admises :

Tableau I.7: Les valeurs seuils communément admises**.**

Φ	Type d'émulsion
<0,02	Emulsion diluée
0,3< Φ <0,74	Emulsion concentrée
>0,74	Emulsion très concentrée

La distinction entre émulsions diluées et concentrées renvoie aux interactions entre gouttelettes de la phase dispersée : les gouttelettes d'une émulsion diluée ont peu d'interactions les unes avec les autres, contrairement à celles d'une émulsion concentrée. Généralement une émulsion est dite concentrée si la phase dispersée représente plus de 30 % de l'ensemble en volume. Un taux de rétention de 0,3 peut être retenu comme valeur seuil.

I.1.4.3 Granulométrie

La granulométrie correspond à la taille des gouttelettes de la phase dispersée : distribution de taille et diamètre moyen.

Si la distribution de taille des gouttelettes ou distribution granulométrique est généralement monomodale (les diamètres se distribuent en un pic unique), dans certains cas, on observe des distributions bimodales.

Si la distribution est resserrée, on parle d'émulsion homogène ou monodisperse, sinon d'émulsion hétérogène ou polydisperse. La taille des gouttelettes d'une émulsion se distribue de façon continue des plus petites aux plus grosses.

Généralement les données brutes concernant la taille, données sous forme de diamètres, sont réparties en catégories discrètes ou classes granulométriques avec mention du nombre de gouttelettes (n_i) pour chaque catégorie. Le tableau I.8 donne un exemple de distribution granulométrique.

Tableau I.8: d_{min} et d_{max} représentent la borne inférieure et supérieure de chaque catégorie de taille, di le diamètre médian des gouttelettes d'une catégorie de taille. Par exemple, pour la catégorie des gouttelettes de 0,041 à 0,054 µm, $d_i = (0,041 + 0,054)/2 = 0,48$ µm.

d_{min} (µm)	d_{max} (µm)	d_i (µm)	n_i
0,041	0,054	0,048	0
0,054	0,071	0,063	2
0,071	0,094	0,083	20
0,094	0,123	0,109	38
0,123	0,161	0,142	89
0,161	0,211	0,186	166
0,211	0,277	0,244	243
0,277	0,364	0,321	360
0,364	0,477	0,421	420
0,477	0,626	0,552	361
0,626	0,821	0,724	256
0,821	1,077	0,949	145
1,077	1,414	1,246	78
1,414	1,855	1,635	23
1,855	3,192	2,144	6
2,813	3,192	3,002	1
3,191	3,620	3,406	0
3,62	4,107	3,864	0

À partir de ces données la distribution de taille des gouttelettes ou distribution granulométrique peut être représentée par la fréquence en nombre (f_i) des gouttelettes dans chaque catégorie de taille :

$$f_i = \frac{n_i}{N} \qquad (I.2)$$

n_i : nombre de gouttelettes de la classe i.

N : nombre total de gouttelettes.

On parle dans ce cas de distribution granulométrique en nombre.

Les distributions granulométriques sont modélisables par une loi log-normale (ce qui signifie que si les abscisses sont en coordonnées logarithmiques, l'allure de la distribution est normale : distribution gaussienne). De fait, les représentations de distribution granulométrique se font sur des repères semi-logarithmiques.

D'autres paramètres sont utilisés pour représenter la granulométrie d'une émulsion : le pourcentage en surface ou le pourcentage en volume. Un raisonnement sur deux gouttelettes de taille différente, l'une de 1 µm, l'autre de 3 µm de diamètre, illustre la signification d'un

pourcentage en volume ou en surface. Suivant le paramètre retenu pour la description, les deux populations n'apparaissent pas de la même façon. Des calculs de pourcentages en surface et en volume peuvent être effectués sur toute une population.

Dans une distribution en surface (ou aire), on calcule pour chaque classe granulométrique le pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe considérée par rapport à l'aire de l'ensemble des gouttelettes de toutes les classes :

$$A_i = \frac{a_i}{A_N} \qquad (I.3)$$

A_i : Pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe i

a_i : surface des gouttelettes de la classe i

A_N : surface de l'ensemble des gouttelettes analysées.

La surface (a_i) de l'ensemble des gouttelettes de cette classe est obtenue en multipliant la surface d'une goutte ($4\pi r_i^2 = 4\pi\ (d_i/2)^2$) par le nombre de gouttes de la classe considérée (n_i) :

$$a_i = n_i \times 4 \times \pi \times r_i^2 = n_i \times 4 \times \pi \times (\frac{d_i}{2})^2 \qquad (I.4)$$

De même, pour une distribution volumique, le volume (v_i) de l'ensemble des gouttes d'une classe i s'exprime par :

$$v_i = n_i \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_i^3 = n_i \times \frac{4}{3} \times \pi \times (\frac{d_i}{2})^3 \qquad (I.5)$$

Le pourcentage en volume (V_i) des gouttes de la classe i correspond au rapport :

v_i : Volume des gouttelettes dans la classe granulométrique i.

V_N : Volume total de toutes les gouttelettes.

I.1.5 STABILITE DES EMULSIONS

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables, c'est-à-dire qu'à terme les deux phases liquides se sépareront afin de réduire l'aire interfaciale et donc l'énergie libre de Gibbs.

Le suivi de la stabilité des émulsions est réalisé par diverses techniques comme la granulométrie, la rhéologie, la spectroscopie infrarouge **[2, 3]** L'observation de la séparation macroscopique de la phase dispersée en fonction du temps est aussi la plus utilisée (Figure I.8).

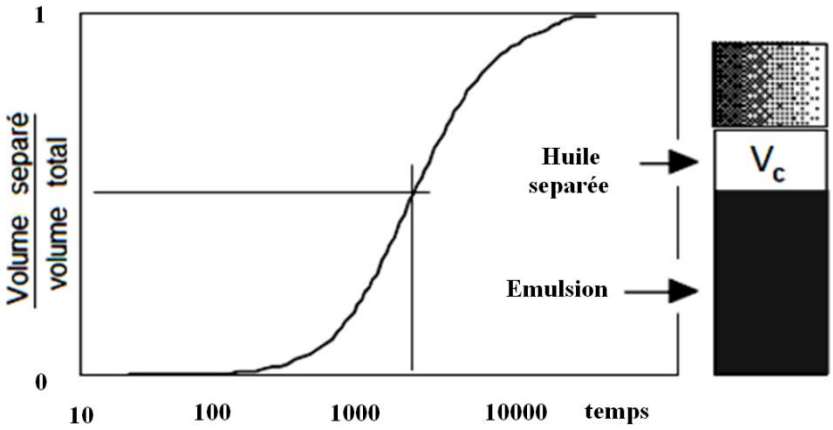


Figure I.8 : Fraction de volume séparé en fonction du temps.

I.1.5.1 Mécanismes de déstabilisation des émulsions

Si la thermodynamique induit une séparation de phase inéluctable, la stabilité des émulsions et leur persistance sont relatives à l'échelle du temps considéré pour leur utilisation.

Différents mécanismes de déstabilisation peuvent intervenir indépendamment ou simultanément. Ils peuvent être réversibles car liés à des phénomènes de migration au sein de la phase continue ou bien irréversibles car ils conduisent à une augmentation de la taille de gouttes et à une séparation de phases (Figure I.9). La vitesse de ces mécanismes dépend des cas, c'est-à-dire du rôle du tensioactif qui varie considérablement avec la formulation comme nous en discuterons plus loin.

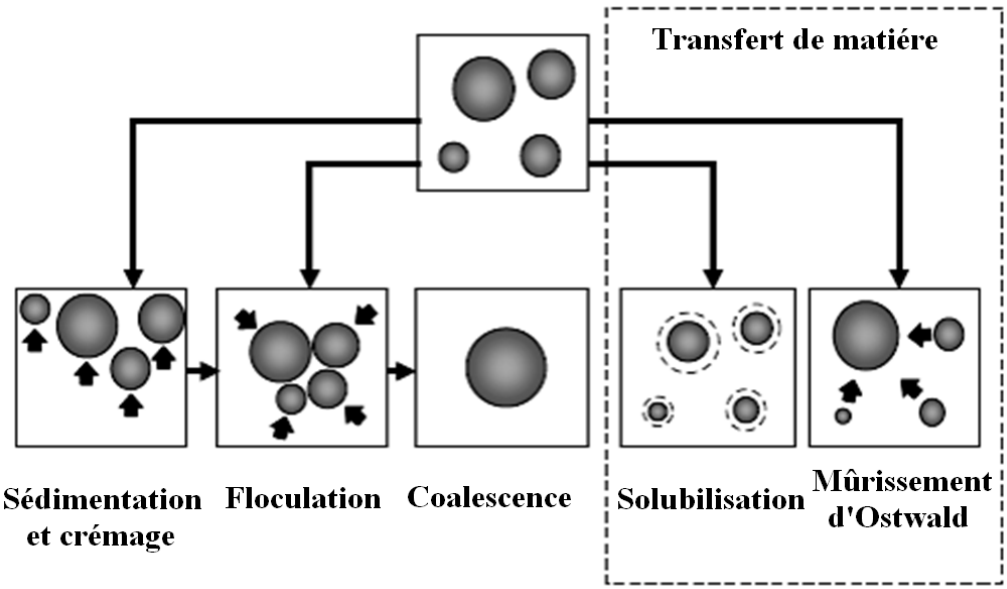


Figure I.9 : Mécanismes de déstabilisation des émulsions.

I.1.5.1.1 Sédimentation et crémage

La sédimentation de la phase dispersée, dans le cas d'une émulsion eau-dans-huile, ou le crémage d'une émulsion huile-dans-eau, résulte de la différence de densité de deux phases et de la pesanteur terrestre. Ces processus sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue.

I.1.5.1.2 Floculation

La floculation est un phénomène réversible qui a pour origine une adhésivité des gouttes, résultat d'une compétition entre l'agitation thermique et les forces de van der Waals. Ce phénomène consiste en un rapprochement des gouttes qui, initialement éloignées les unes des autres, se rapprochent et s'agglomèrent. L'analyse thermodynamique de la floculation passe donc par l'étude de la variation de l'enthalpie libre d'interaction entre les gouttes en fonction de leur distance. Si l'additivité des énergies d'interaction binaires (attraction de van der Waals et répulsion électrostatique) est supposée, il suffit d'interpréter la variation de l'enthalpie libre d'interaction ΔG_{int} (h) entre deux gouttes ($\Delta G_{int} \rightarrow 0$, quand la distance entre gouttes, h tend vers l'infini). Par ailleurs, à très courte distance, le potentiel d'interaction augmente rapidement et devient positif. Cette condition incite un déplacement de gouttes vers une position thermodynamiquement plus stable ($\Delta G_{int} < 0$) **[4, 5].**

I.1.5.1.3 Floculation irréversible ou agrégation

Lorsque le potentiel d'interaction dans un système devient assez important pour dépasser la barrière énergétique décrite dans la théorie DLVO, les gouttes forment des agrégats, où les distances internes sont de l'ordre des dimensions atomiques. Cependant, l'agrégation (aussi appelée coagulation) dans une émulsion peu concentrée, est divisée en deux processus fondamentaux: le rapprochement de particules et l'éventuel contact et adhésion entre elles.

I.1.5.1.4 Coalescence

La coalescence est un processus irréversible qui résulte de la fusion de plusieurs gouttes pour n'en former qu'une, réduisant ainsi l'aire interfaciale entre les deux phases. Deux étapes peuvent être mises en avant au cours de ce mécanisme: l'amincissement du film interfacial et sa rupture.

Les gouttes, lors de leur rapprochement, se déforment et créent une zone aplatie (Figure I.10), le film liquide de phase continue qui sépare les gouttes freinant ce phénomène. La différence de rayon de courbure entre la partie centrale (courbure quasi nulle) et les deux extrémités de cette zone (courbure normale de gouttes) induit une pression capillaire qui favorise le drainage de la phase continue vers l'extérieur (Figure I.10).

Dans la zone de rapprochement, les films interfaciaux ne sont pas nécessairement plans; car il y a formation d'ondulations ou de fossettes. La rupture des films aura plutôt tendance à se produire aux extrémités de ces déformations, là où la distance entre les gouttes est la plus faible.

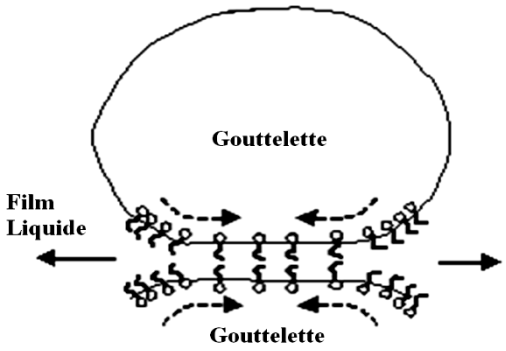


Figure I.10 : Représentation schématique de la coalescence.

Les théories de Gibbs et Marangoni permettent alors de comprendre comment le tensioactif peut limiter la rupture des films interfaciaux lors du rapprochement des gouttes. Ainsi, la différence de tensions interfaciales locales créée lors de l'aplatissement des gouttes (drainage des tensioactifs adsorbés aux interfaces par la phase continue), induit un retour des tensioactifs vers les zones appauvries en ces molécules. Ce mouvement superficiel tend à ramener le liquide de la phase continue entre les gouttes et à restaurer ainsi leur séparation **[4, 6, 7].**

I.1.5.1.5 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald ou la diffusion moléculaire est un processus irréversible qui résulte de la différence de pression à l'intérieur de gouttes voisines de dimensions différentes.

Cela se traduit par un transfert de matière, au sein de la phase continue, des plus petites gouttes vers les plus grandes, sans qu'un contact intergouttelette soit nécessaire. La théorie de Lifshitz–Slesov–Wagner permet de décrire le taux de mûrissement dans le cas d'émulsions peu concentrées **[5, 7].**

I.1.6 FORMULATION OPTIMALE ET PROPRIETES DES EMULSIONS.

I.1.6.1 Variables de formulation, composition et procédé

Il existe trois catégories de variables qui influencent le type d'émulsion **[8]:**

Variables de formulation physico-chimique: Ce sont les variables intensives (indépendantes des concentrations) associées à l'état d'équilibre du système. Il s'agit de tous les paramètres physiques ou chimiques comme la température, la pression, la nature des constituants, le type d'électrolyte, les alcools.

Variables de composition: Ce sont les variables extensives associées aux quantités et proportions des composants principaux du système: l'eau, l'huile et le tensioactif. Les deux variables les plus communément utilisées sont la concentration en tensioactif et le rapport eau/huile (ou rapport WOR, de l'Anglais, Water in Oil Ratio).

Variables mécaniques: Ce sont les variables associées au protocole d'émulsification comme l'ordre d'incorporation des composants, la géométrie du dispositif d'agitation, la vitesse d'agitation ou l'énergie mécanique fournie. Elles sont en lien avec le procédé de fabrication de l'émulsion.

On appelle formulation optimale la valeur de la variable de formulation qui dans un balayage, correspond exactement à un équilibre entre l'affinité du surfactant pour les phases aqueuse et huileuse. Du fait que n'importe quelle variable de formulation peut être utilisée comme variable de balayage, on peut donc avoir de nombreux cas de formulation optimale. En ce qui concerne ces systèmes émulsifiés, on constate que la formulation optimale est associée à divers phénomènes, dont les plus importants sont d'une part le changement de morphologie et d'autre part une très faible stabilité. La dépendance de cette dernière propriété à la formulation optimale a été particulièrement bien étudiée dans des travaux précédents. Au début des années 70, Saito et Shinoda ont été les premiers à observer une vitesse de coalescence très rapide près de la température d'inversion de phase (Phase Inversion Temperature) **[9]**. Des autres travaux consacrés à l'étude des propriétés des émulsions à la formulation optimale **[10–14],** ont montré qu'au voisinage de la formulation optimale, les systèmes à l'équilibre présentent des propriétés caractéristiques: une tension interfaciale minimale très basse, une transition à un comportement de phase triphasique, une très faible stabilité, une augmentation de la taille des gouttes et une diminution de la viscosité (Figure

I.11). Ce comportement peut être expliqué grâce à la forte solubilisation de l'eau et de l'huile dans une microémulsion ou dans un cristal liquide, par conséquent on peut dire comme explication simple que le tensioactif disparaît de l'interface liquide-liquide et que les gouttes coalescent **[15].** Si dans la pratique le tensioactif n'est pas présent à l'interface, il est évident qu'aucun des mécanismes stabilisateurs d'une émulsion peut entrer en jeu et avoir un effet, puisqu'ils correspondent tous à un effet dû au tensioactif adsorbé. D'autres explications à ce phénomène comme la percolation et la formation de trous de nucléation au niveau des films intergouttes ont été aussi proposésn **[16–18].**

Figure I.11. Balayage de formulation qui montre les propriétés des émulsions au voisinage de la formulation optimale, adapté de **[19].**

I.1.7 LES EMULSIONS DE BITUME

I.1.7.1 Généralités

Cette technologie permet de mettre à profit les propriétés du bitume, tant en le manipulant plus aisément sous une forme émulsifiée. Les émulsions de bitume ont vu leur technologie évoluer depuis leur invention. En particulier, la nature des tensioactifs, initialement anionique, est maintenant majoritairement cationique. De même, le liant de base composé de bitume pur à l'origine, a été adapté aux nombreuses applications auxquelles les émulsions sont destinées, par exemple par ajout d'additifs comme les polymères pour améliorer la force compressive des enrobés bitumineux **[20].**

La première application est le revêtement routier en utilisant différents types de tensioactif bien que les plus utilisés sont des tensioactifs cationiques. Parmi d'autres applications, nous pouvons citer la stabilisation en association avec des liants hydrauliques, l'injection pour l'étanchéité de retenues d'eau, l'enrobage de boues radioactives **[21],** l'enrobage de déchets des armements de destruction **[22],** etc. Dans les émulsions cationiques, la phase aqueuse est constituée d'eau, de tensioactifs cationiques en milieu acide (généralement l'acide chlorhydrique) et, selon les formulations et propriétés requises, des agents épaississants ou des sels, comme le chlorure de calcium, peuvent être ajoutés. Les molécules de tensioactif chargées positivement s'adsorbent à l'interface huile/eau avec la

partie lipophile vers le bitume et le groupement polaire dans l'eau. Les gouttes de bitume se chargent donc à l'interface, ce qui va permettre la stabilité au stockage de l'émulsion par répulsion électrostatique. Au contact du granulat, la rupture de l'émulsion se produit en raison du partage du tensioactif entre toutes les phases.

Les émulsifiants les plus présents pour la fabrication des émulsions bitumineuses sur le marché français sont **[23]:** les propylènes-diamines de suif, les amido-amines de suif, les ammoniums quaternaires et les propylènes-polyamines de suif.

I.1.7.2 Fabrication

La fabrication industrielle des émulsions fait appel à des appareils ou dispositifs appropriés réalisant des dispersions de finesse et de stabilité plus ou moins grandes. La fabrication des émulsions en continu peut être réalisée par enrichissement progressif de la phase dispersée, à l'aide de moulins colloïdaux ou à l'aide de mélangeurs statiques.

I.1.7.3 Propriétés

Utiliser des émulsions de bitume comme moyen de réaliser des couches de chaussées implique d'en maîtriser les propriétés d'usage. Selon la Section des Fabricants des Emulsions Routières de Bitume (SFERB), on distingue essentiellement **[23]:**

I.1.7.3.1 La stabilité au stockage

Il faut que l'émulsion puisse être stockée sur une durée suffisante, compatible avec les conditions de commercialisation ou d'exploitation, en particulier les aléas de la réalisation du chantier.

I.1.7.3.2 La stabilité pendant le transport

En général, l'émulsion n'est pas transportée sur des longues distances. En France, le réseau des centres de production d'émulsion est suffisamment dense pour que la distance moyenne soit de l'ordre d'une cinquantaine de kilomètres. En revanche, il peut arriver que l'émulsion soit transportée sur plusieurs centaines de kilomètres quand il s'agit d'une fabrication particulière. Dans tous les cas, le transport ne doit pas altérer les caractéristiques de l'émulsion.

I.1.7.3.3 La viscosité

L'émulsion produite doit pouvoir être pompée et manipulée. Mais il faut également que cette viscosité soit conforme aux spécifications en vigueur et que son comportement à l'écoulement, soit adapté aux conditions d'usage. L'émulsion doit être assez fluide pour permettre le pompage et l'épandage, mais être assez visqueuse pour ne pas s'écouler vers les bas-côtés ou dans les pentes. La viscosité d'une émulsion de bitume varie avec la température, la fraction de phase dispersée, la nature de l'émulsifiant, la viscosité de la phase aqueuse et du bitume et la granulométrie des gouttes.

I.1.7.3.4 La vitesse de rupture

Mise au contact avec les granulats, l'émulsion doit se rompre afin que le bitume qu'elle contient serve de liant entre les granulats. Cette vitesse de rupture doit être adaptée au type d'application visée pour l'émulsion.

I.1.7.3.5 L'adhésivité du bitume

La formulation de l'émulsion doit assurer que le bitume qu'elle contient adhère bien sur la surface des granulats avec lesquels il est mis en contact et cela dès la mise en place de la chaussée, mais aussi à long terme. Le choix du tensioactif permet de formuler l'émulsion afin d'obtenir une bonne adhésivité.

I.1.7.4 Granulats

Les granulats utilisés dépendent de l'application. De manière générale, ceux utilisés pour la fabrication des enduits superficiels transmettent les contraintes générées par la circulation des véhicules au matériau qu'ils recouvrent, servent d'élément d'usure et favorisent l'adhérence entre la chaussée et les pneumatiques. Afin d'assurer l'ensemble de ces fonctions, ils doivent être durs, de formes appropriées et adhérer au bitume. Les caractéristiques des granulats dépendent, soit du choix du gisement (caractéristiques intrinsèques), soit de leur fabrication. Les caractéristiques intrinsèques sont mesurées par la résistance à la fragmentation, la résistance à l'usure et la pérennité de la microrugosité **[23].** Les principales caractéristiques de fabrication ayant une influence sur les performances des enduits superficiels sont la taille des grains, l'angularité, la forme, la propreté et la charge en milieu aqueux. Les émulsions cationiques adhérentes bien, de façon générale, à tous les types de

granulats, sous réserve qu'ils soient propres. Techniquement, il est nécessaire d'avoir des granulats dont la qualité est conforme aux spécifications, mais le coût, dépendant surtout des distances de transport, sera aussi déterminant. Le choix du granulat dépend de la rugosité recherchée, de la structure d'enduit choisi (monocouche, monocouche à double gravillonnage, bicouche ou sandwich) et de l'environnement (confort et bruit de roulement).

I.1.7.5 Hétérofloculation

Quand une émulsion de bitume est mise en présence d'une quantité suffisante de granulats solides, elle se rompt suivant un processus appelé hétérofloculation **[24].** Il est nécessaire que le bitume mouille la surface solide pour que, à l'issue de ce processus, il adhère au solide. Plusieurs mécanismes de rupture ont été proposés pour expliquer l'origine de la rupture des émulsions de bitume routier mises au contact d'agrégats minéraux **[25].** Selon les circonstances, c'est l'un ou l'autre de ces mécanises qui sera prépondérant. L'adsorption du tensioactif et des gouttelettes sur la surface minérale. L'utilisation de tensioactifs cationiques pour émulsifier le bitume confère une charge électrique positive aux gouttes de bitume. L'interaction de ces dernières est donc attractive avec les matériaux siliceux (à charge de surface négative) qui constituent une large part des minéraux employés dans la réalisation des routes et conduit donc à une rupture rapide de l'émulsion.

En fait, une partie du tensioactif introduit dans le système ne se trouve pas à l'interface bitume-eau mais est dissoute dans la phase continue de l'émulsion (tensioactif "libre"). La discussion de l'interaction de l'émulsion avec la surface minérale doit donc prendre en compte la possibilité d'une compétition entre l'adsorption du tensioactif libre et le dépôt (appelé souvent adsorption) des gouttes de bitume. Deux processus peuvent donc avoir lieu: d'un coté une partie du tensioactif peut migrer dès la phase continue de l'émulsion et dès la surface des gouttes de bitume vers la surface solide produisant la coalescence à cause de la réduction de la répulsion électrique entre les gouttes. Ces transferts moléculaires provoquent un changement de mouillabilité de la surface solide, qui passe d'hydrophile à hydrophobe, favorisant l'adhésion du bitume sur la surface du sable (Figure I.12).

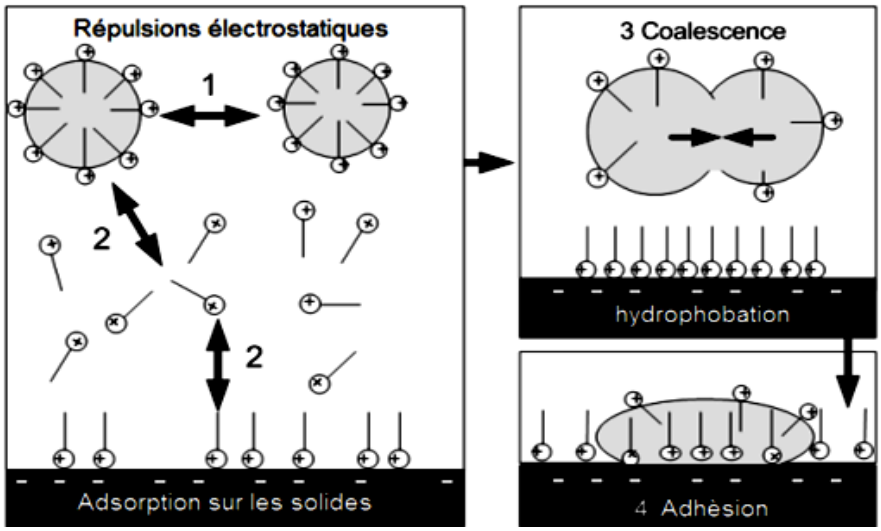


Figure I.12 : Désorption du tensioactif de l'interface bitume-eau suivie par la coalescence des gouttes et adhésion du bitume sur les solides.

Cependant, des expériences rapportées dans des travaux plus anciens **[26]** semblent indiquer que l'on peut s'attendre à ce que la désorption du tensioactif de l'interface huile-eau soit plus lente que sa cinétique d'adsorption sur le granulat. Dans ce cas, l'adhésion directe des gouttes de bitume sur la surface minérale pourrait être le mécanisme prédominant, suivi de la coalescence des gouttes à la surface du solide (Figure I.13). Néanmoins, ces hypothèses n'ont pas été entièrement vérifiées.

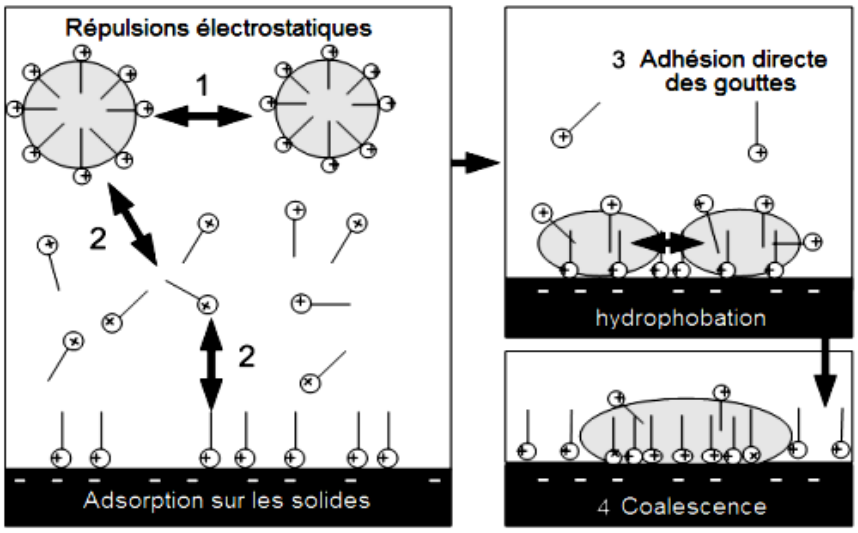


Figure I.13 : Adsorption directe des gouttes sur la surface partiellement hydrophobisée suivi par la coalescence des gouttes.

I.1.7.5.1 La remontée de pH induite par le granulat

La remonté de pH est opérante dans le cas d'émulsions stabilisées par des amines grasses et dépend de la nature du granulat. Dans ce cas, les émulsions cationiques sont formulées à pH acide pour provoquer l'ionisation des amines qui présentent alors un caractère tensioactif cationique et permettent de stabiliser l'émulsion.

Dans ce cas-là, une augmentation du pH conduit à la déprotonation de l'ammonium et à sa désactivation comme stabilisant d'une émulsion huile-dans-eau, entraînant la rupture de l'émulsion, (Figure I.14). L'échelle de temps peut être de quelques secondes dans certains cas, éventuellement trop courte pour enrober correctement les granulats.

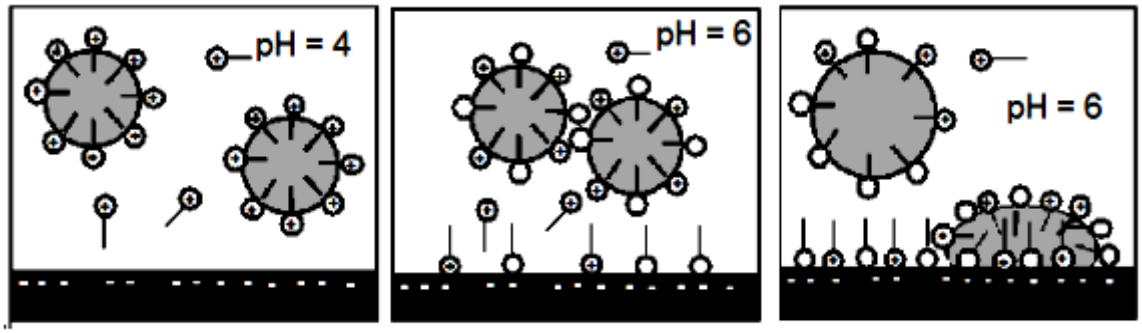


Figure I.14 : Rupture de l'émulsion par la remontée de pH.

I.1.7.5.2 L'évacuation de l'eau

L'évacuation de l'eau, en provocant le rapprochement des gouttes de bitume (Figure I-15), constitue également un mécanisme de rupture de l'émulsion **[25].** La coalescence des gouttes peut être bien sûr retardée par l'existence de répulsions électrostatiques, stériques ou d'autres mécanismes dynamiques provenant du tensioactif adsorbé. Elle nécessite, cependant, toujours une déformation des globules au moment de la "fusion" de deux gouttes pour n'en former qu'une seule.

L'évacuation de l'eau, par drainage ou évaporation s'opère dans tous les cas. Elle peut nécessiter de plusieurs dizaines de minutes à quelques heures. Elle dépend beaucoup des conditions de température et d'humidité du chantier.

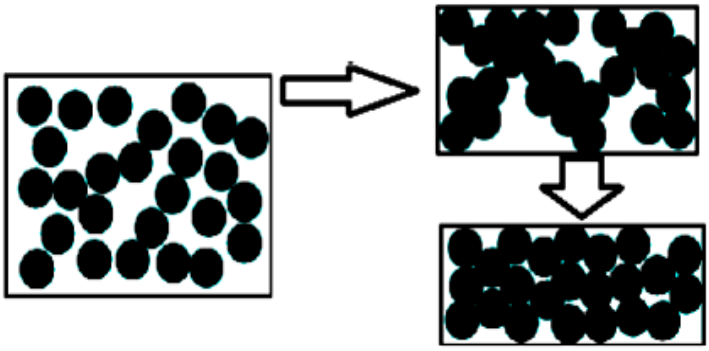


Figure I.15 : Rupture de l'émulsion par évacuation de l'eau. Formation d'une émulsion gel.

I.2. THEORIE ET PRINCIPE DE L'EXTRACTION PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

I.2.1 Introduction

Durant ces dernières décennies, un certain nombre de techniques des membranes ont été suggérées comme alternatives aux techniques d'extractions précédentes (exemple : Extraction liquide –liquide). La technique d'extraction par la membrane liquide émulsionnée (MLE) est plus en moins récente **[27-30].** La technologie de (MLE) a gagné une grande importance parmi les autres méthodes de séparation conventionnelles depuis sa découverte par Norman Li en 1968 **[31-37].** Cette technique est utilisée pour l'élimination des polluants vue que la séparation reste efficace même dans le cas de solutions diluées **[37-41].** Elle était considérée comme une technologie de séparation et a été largement étudiée pour des applications potentielles **[42-44].** La figure I.21 illustre le principe de la technique de membrane liquide émulsionnée.

Plusieurs applications dans le domaine de dépollution des eaux ont vu le jour **[45-47].**

L'extraction par MLE a aussi connu une large application dans d'autres domaines tels que :

- L'hydrométallurgie **[48,49],** extraction des produits médicaux telle que la pénicilline **[50].**
- Traitement des effluents gazeux ou liquide **[51, 52].**
- Récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et l'or **[53-55].**

- Extraction sélective et concentration de biomolécules comme les acides aminés **[56]** et les antibiotiques **[57].**
- Régénération des catalyseurs après réaction chimique **[58,59],** à titre d'exemple des catalyseurs de type HPA ont été récupéré par la même procédure **[60,61].**

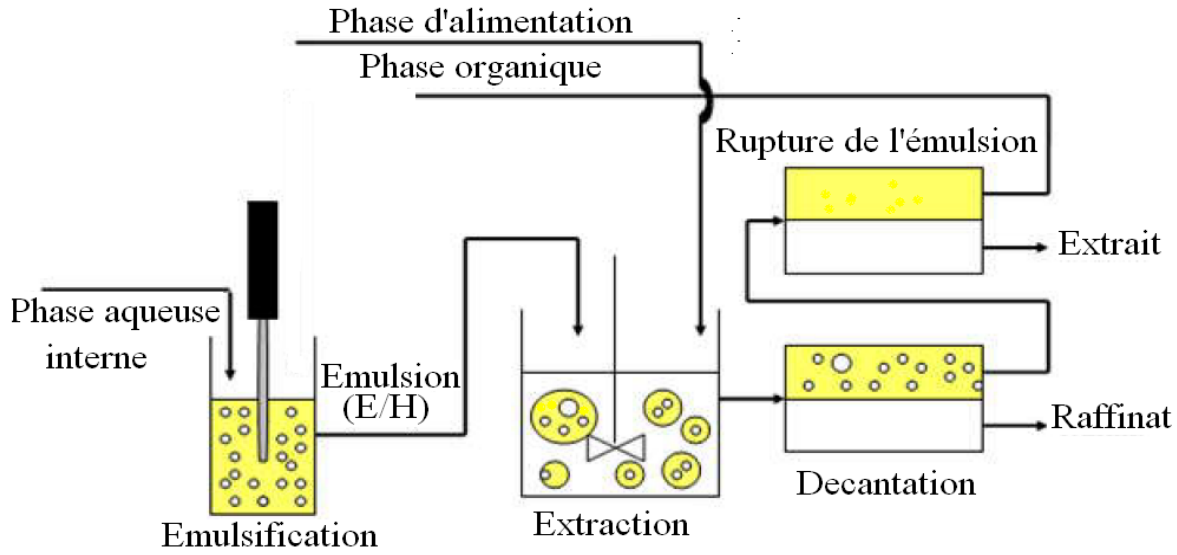


Figure I.21 : Schéma de principe de la technique de la membrane liquide émulsionnée

La première application de l'extraction par membrane liquide émulsionnée à l'échelle industrielle a été utilisée pour éliminer des traces de zinc dans les eaux usées de l'usine de textile à l'Autriche **[62, 63].**

I.2.2 Avantages des membranes liquides émulsionnées

- L'extraction par membrane liquide émulsionnée présente les avantages suivants : Une très grande vitesse de transfert à cause de grande surface spécifique (3000 m^2 /m^3 pour les MLE contre 100-200 m^2 /m^3pour les membranes liquide supportées (MLS) et 10 m^2/m^3 pour les membranes solides) **[64].**
- L'extraction et l'épuration (la déséxtraction) se font, en même temps **[65, 66].**
- Le système de MLE donne une grande sélectivité et un flux élevé de transfert métallique (la diffusivité est grande dans les membranes liquides que dans les polymères) en raison des possibilités d'intégrer de composants chimiques, qui améliorent le transport du métal **[67].**
- Possibilité d'une récupération totale ;
- Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités.

- Faible consommation d'énergie par comparaison avec d'autres procédés de séparation tels que l'évaporation thermique, l'électrodialyse et les procédés membranaire sous pression.
- Pas de production de boue (technologie environnementale).
- Le transfert de masse global ne dépend pas seulement du l'équilibre, mais aussi de la combinaison ; vitesse de diffusion et vitesse de réaction de l'extractant et le complexe métallique.
- Absence de saturation de l'extractant d'où la possibilité d'utiliser des concentrations beaucoup plus faibles qu'en extraction liquide-liquide classique. De ce fait, il est possible d'avoir recours à des extractants de synthèse, plus onéreux, mais également beaucoup plus sélectifs.

A côté de ces avantages, il existe un certain nombre d'inconvénients ou de contraintes qui peuvent avoir lieu :

- L'instabilité des globules d'émulsion, qui est principalement influencée par le gonflement osmotique. Le gonflement osmotique se produit lorsque l'eau dans la phase externe diffuse à travers la phase membranaire et gonfle les gouttelettes internes, causant la dilution de la phase concentrée des gouttelettes.

La rupture des globules se produit principalement en raison de cisaillement interfacial entre la phase extérieure et la phase membranaire. Le processus souvent pose un problème en termes de démulsifcation, qui implique la récupération de la phase membranaire, et le métal. La méthode la plus couramment utilisée est le champ électrostatique à haute tension, ce qui exige de l'énergie.

I.2.3 Fondamental de la membrane liquide émulsionnée

La membrane liquide émulsionnée est typiquement formée en dispersant (sous une vitesse d'agitation) en premier lieu, une phase aqueuse (phase interne ou phase réceptrice ou phase de deséxtraction) et une phase huileuse (phase de membrane liquide organique) contenant un complexant ou un extractant dissous dans un diluant avec un tensioactif pour stabiliser l'émulsion. L'émulsification se fait sous agitation, dans le but d'obtenir des gouttelettes très fines (0,1-10 µm de diamètre) de la phase interne dispersées dans la phase de membrane. L'émulsion résultante E/H (Eau/Huile) est dispersée sous forme de globules (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une phase aqueuse externe (phase d'alimentation) contenant le ou les solutés à extraire (Figure I.22) **[68,69].** Les solutés à extraire vont diffuser ou transporter de la phase externe d'alimentation vers la phase de réextraction interne en passant à travers une

phase organique. Cette dernière joue un rôle de frontière ou barrière sélective appelée membrane. Le transfert ou le transport des solutés ciblés est régit par le gradient de concentration entre les deux phases aqueuses (phase externe d'alimentation et phase interne de deséxtraction).

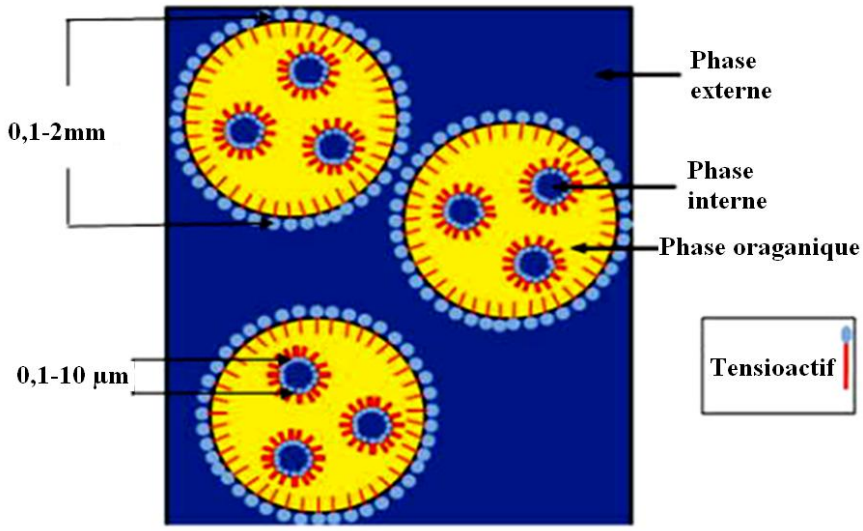


Figure I.22 : Système de membrane liquide émulsionnée.

I.2.3.1 Description du mécanisme de transport pour MLE

Le flux de transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est dû à la différence de concentration du soluté entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice. Le transfert ou le transport du soluté peut être changé ou amélioré par l'incorporation dans la phase de membrane des additifs, des extractants spécifiques ou des réactifs chimiques ioniques ou neutres, capables de complexer l'espèce diffusante, et de la transporter à travers la membrane **[70].** Dans l'extraction par MLE, il existe deux systèmes: le système de type I et le système de type II **[71].**

I.2.3.1.1 Système de type I

Dans ce système, la membrane liquide organique ne contient pas un agent de transport (extractant), ce type est connu par le transport non facilité ou transport simple.

En raison de la solubilité du soluté (A) dans les trois phases (phase d'alimentation, phase de membrane, phase réceptrice), le soluté (A) est transféré à partir de la phase externe d'alimentation vers la membrane puis à partir de la membrane vers la phase de réception **[72].**

I.2.3.1.1.1. Mécanisme de transport dans le système de type I

La phase interne contient un composé (B) qui doit être insoluble dans la phase organique et réagit irréversiblement avec le soluté (A) qui a traversé la membrane liquide [63]. Le complexe formé (AB) par la réaction entre le soluté et l'agent de piégeage (B) est insoluble dans la membrane afin d'empêcher sa diffusion de nouveau vers la phase externe. La réaction en phase interne entre le soluté desextré et le composé (B) maintient la concentration en soluté (A) dans cette phase presque nulle, ce qui favorise un gradient de concentration suffisant pour extraire le soluté au maximum à partir de la phase externe d'alimentation **[73].**

Grâce au petit volume de la phase interne, le soluté (A) dont la forme de complexe (AB) peut atteindre des concentrations très élevées. Le schéma suivant montre le mécanisme de transport de système de type I (Figure I.23).

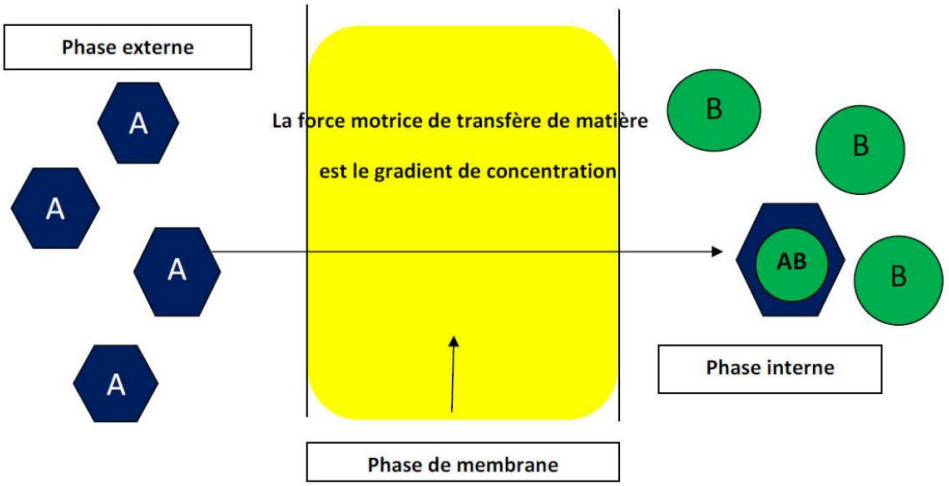


Figure I.23: Mécanisme de transport de type I (transport non facilité)

Les exemples de ce système sont l'extraction des acides et des bases faibles contenus dans les eaux usées tels que l'élimination du phénol avec NaOH comme une solution interne et l'élimination d'ammoniaque avec une solution de H_2SO_4 dans la phase interne **[69].**

I.2.3.1.2. Système de type II

Ce système est connu par le transport facilité. A cause de son insolubilité dans la phase membrane, le soluté à extraire ne peut traverser la phase organique qu'à l'aide d'un transporteur (extractant) pour le déplacer à partir de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne à travers la membrane.

I.2.3.1.2.1. Mécanisme de transport de type II

Dans ce cas, un composé réactif (extractant ou transporteur) (X) est incorporé dans la phase de membrane, il est complètement soluble dans la phase de membrane et totalement insoluble dans les phases adjacentes, phase externe d'alimentation et phase réceptrice. A l'interface phase externe/phase membrane, l'extractant (X) forme sélectivement et réversiblement avec le soluté (A) à extraire un complexe (AX) soluble dans la membrane (Figure I.24).

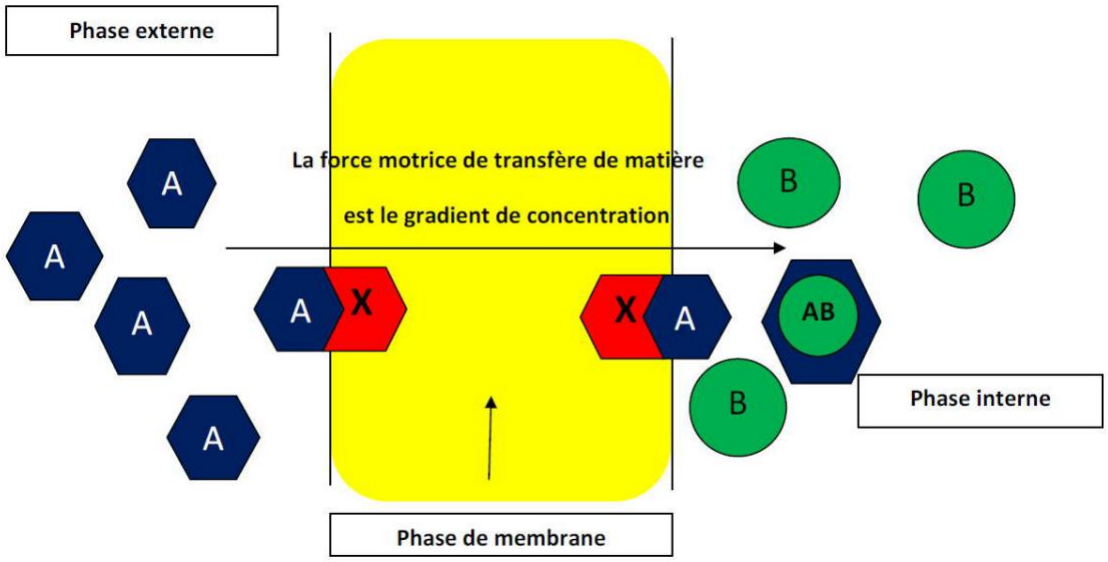


Figure I.24 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).

Grace à son gradient de concentration, le complexe (AX) diffuse à travers la membrane vers l'interface membrane/phase interne. A cette interface le complexe (AX) réagit alors avec l'agent de piégeage (B) contenu dans la phase interne pour former un complexe avec le soluté transporté (A) plus stable que le complexe formé avec le transporteur (X). En raison de cette réaction, la destruction de complexe AX est favorisée et le soluté A est irréversiblement lié à cet agent B, alors que l'extractant X est régénéré et retourne à travers la membrane vers la première interface membrane/phase externe pour transporter de nouveau le reste du soluté **[74]**. On peut aussi jouer sur le gradient de pH entre la phase externe et la phase interne dans le cas des extractants acides ou basiques.

I.2.4 COMPOSITION DE LA MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

Le procédé de la membrane liquide émulsionnée se compose de trois composants importants, il s'agit de:

i) La phase interne : Une phase aqueuse, composée de gouttelettes encapsulées, qui recevront le soluté.

ii) La phase externe (phase de source ou d'alimentation): Une solution aqueuse continue de phase d'alimentation qui est la source des ions métalliques.

iii) Une phase organique qui sépare les gouttelettes internes dans l'émulsion de la phase externe.

Elle est généralement composée de quatre composants.

a) Transporteur/support à transfère l'ion métallique de l'externe à la phase interne
b) Tensioactif/ stabilisateur du système
c) Diluants/solvant organique Phase interne

I.2.5 FORMULATION DE LA MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

I.2.5.1 Transporteur

Un transporteur connu également en tant qu'agent d'extractant est un composé actif responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. Il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un soluté considéré par sa nature, sa concentration, son hydrophobicité et ses caractéristiques cinétiques, telles que les vitesses de complexation et de décomplexation. On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres selon leurs comportements chimiques **[72-74].**

Un transporteur peut être acide, basique, solvatant ou neutre:

- Extractants acides ou les échangeurs de cations : Ils extraient les métaux par le mécanisme d'échange de cations. Ce sont des extractants chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations (solutés à extraire) de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide pour former un complexe neutre. Les transporteurs de cette catégorie sont les suivants: les hydroxyoximes (P50, LIX84,

LIX860), les β- hydroxyquinoléines (Kelex100); les β-dicétones (acétylacétone, LIX54), les acides carboxyliques (acides naphténiques, acides versatiques), les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP), les acides organophosphoniques (PC88A, Ionquest 801) et les acides organophosphiniques (Cyanex272, DTPA).

- Extractants basiques ou échangeurs d'anion: Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à fort poids moléculaire. Le soluté sous la forme d'une espèce anionique dans la phase aqueuse est extrait comme un ion par le sel d'amine. Les transporteurs de cette catégorie inclus : (Primene JMT), les amines secondaires (Amberlite LA-2), les amines tertiaires (TOA, TNOA, Alamine 336) et les sels d'alcylammonium quaternaire (Aliquat 336).
- Extractants solvatants : Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électroniques dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les extractants solvatants les plus utilisés sont : Les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphoryles tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO) et les esters phosphoreux (TBP).

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques. Cependant, l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer **[75]** :

- ✓ Peu soluble dans les phases aqueuses d'extraction et désextraction.
- ✓ Se solubiliser facilement en phase organique.
- ✓ Assurer le rôle de transporteur et ne pas présenter de trop fortes interactions attractives avec l'espèce à transporter.
- ✓ Haute sélectivité pour le métal séparé
- ✓ Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH. Il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.

- ✓ Pour la mise en oeuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif. Seuls les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- ✓ Un fort pouvoir d'extraction.
- ✓ Réagisse de manière réversible avec le métal de telle sorte que le métal peut être récupéré par une réaction d'épuration.
- ✓ Taux d'extraction élevé à l'interface externe des globules d'émulsion.

I.3 MODELISATION

I. 3.1. INTRODUCTION

Traditionnellement, un chercheur effectue des expériences de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Cette méthode donne des résultats mais elle est coûteuse en temps et nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expériences. Les méthodes d'analyses de données permettent de collecter, de résumer et de présenter des données de façon à en tirer le maximum d'informations pour la suite des expériences. Pour mener une recherche expérimentale planifiée, la méthodologie des plans d'expériences est utilisée.

Depuis une vingtaine d'années, les statistiques ont évolué dans différentes directions, parmi lesquelles l'analyse de données et les plans d'expériences. Ces méthodes d'analyses permettent d'interpréter des essais déjà réalisés et de décrire les influences des paramètres mis en jeu, de manière qualitative. Par exemple, tel paramètre sera fortement ou pas influent sur une réponse d'un système.

La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche expérimentale planifiée appelée «plans d'expériences». L'expérimentation ne peut pas être quelconque : elle doit fournir l'information désirée. Cette démarche expérimentale va aider l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à confronter et à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre les phénomènes étudiés et à solutionner les problèmes. Le succès de cette méthodologie est en partie lié aux besoins de compétitivité des entreprises mais aussi, à une envie de changer la manière de faire des expérimentations.

Les plans d'expériences présentent beaucoup d'avantages ; comme la possibilité d'utiliser un grand nombre de facteurs, évaluer des représentations graphiques des réponses

obtenues à la sortie en fonction des paramètres d'entrée et d'utiliser un modèle mathématique répondant aux objectifs à atteindre suivant le besoin **[76-79].**

I.3.2. LA RECHERCHE EXPLORATOIRE

Il est alors indispensable d'avoir recours aux outils de connaissance scientifique structurés sous forme de modélisation multidimensionnelle. Dans ce cas, la méthode s'appuie sur l'expérimentation mais, on ne laisse pas le hasard choisir les expériences. Nous verrons par la suite, que ces outils permettent de fabriquer de l'expérience et d'en tirer de manière claire et simple de l'information.

Au tout début d'une nouvelle étude, le chercheur ignore souvent presque tout du phénomène qu'il va étudier. Il ignore même parfois s'il va réussir à le produire. Il conduit alors des expériences préliminaires destinées à cerner un ou plusieurs domaines expérimentaux, à s'assurer de la maîtrise du phénomène, à choisir les grandeurs qui lui serviront de réponses ultérieurement et à contrôler la répétabilité.

I.3.3. METHODE TRADITIONNELLE DES ESSAIS-ERREURS

I.3.3.1. Démarche

Généralement, les essais sont effectués de manière séquentielle en faisant varier les facteurs d'entrée du système étudié l'un après l'autre sans planification préalable de l'ensemble des essais à réaliser. Il en résulte que la décision d'arrêter ou de continuer les essais, repose essentiellement sur des résultats obtenus pas à pas. L'expérimentateur tente un premier essai, en tire des conclusions qui vont induire un deuxième essai, et ainsi de suite, en faisant souvent varier un seul facteur à la fois entre deux essais consécutifs. Cette méthode traditionnelle, appelée essais-erreurs, est schématisée sur la figure I.25. L'interprétation des résultats se fait donc pas à pas, en comparant le résultat de l'essai effectué avec un résultat précédent, afin d'en déduire l'effet sur la réponse du paramètre dont le niveau vient d'être modifié.

Cependant, compte tenu de la très grande complexité des phénomènes mis en jeu dans certains procédés, le développement par une méthode essais-erreurs est parfois inenvisageable.

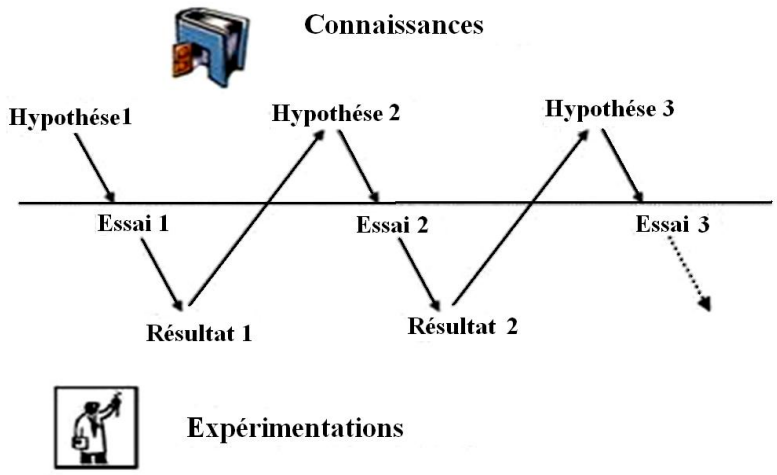


Figure I.25 : Méthode des essais–erreurs.

I.3.3.2 Limites des méthodes traditionnelles d'essais-erreurs

Les essais classiques ne permettent pas toujours d'optimiser le produit ou le processus. En effet, le principe même des essais conduit le plus souvent à emprunter un chemin labyrinthique et à s'arrêter dans le meilleur cas à la première solution jugée satisfaisante. Par suite, la solution retenue n'est pas nécessairement optimale dans la mesure où d'autres solutions non explorées, auraient peut-être pu permettre d'atteindre de meilleures performances ou, pour des résultats identiques, d'obtenir une solution plus économique. Cette méthode ne met pas forcément en lumière les interactions entre les différents paramètres. Certains effets ainsi calculés en comparant deux à deux les résultats d'essais, ne sont valables que pour des valeurs particulières des paramètres et ne peuvent souvent se transposer d'autres conditions d'essais. De plus, les expérimentations selon les méthodes classiques ne permettent pas de tenir compte facilement de la variabilité des grandeurs observées, occasionnées par une multitude de sources de fluctuation.

En définitive, ces méthodes :

- ✓ conduisent à des conclusions nécessitant des remises en cause fréquentes,
- ✓ impliquent une durée de campagne expérimentale parfois longue,
- ✓ donnent une connaissance très relative des influences des facteurs,
- ✓ ne permettent pas de prévoir le comportement du système étudié pour des valeurs non testées des paramètres,
- ✓ manquent un peu de formalisme, de rigueur et de méthode pour capitaliser et valoriser l'expérience technique.

I.3.4. CONSTRUCTION DU PLAN D'EXPERIMENTATION

I.3.4.1. Choix de la stratégie expérimentale

La méthodologie des plans d'expériences consiste à fabriquer un modèle approximatif qui apportera des éléments d'informations à l'expérimentateur encore appelé «modèle empirique». Pour cela, le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé. Deux types de plans d'expériences sont très abordés: les plans de criblage et les plans d'optimisation.

- Les plans de criblage **[80]** permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle.
- Les plans d'optimisation ou plans à surfaces de réponses permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

Etude des X : plan de criblage

$$\hat{y} = b_0 + \sum b_i X_i \qquad (I.6)$$

b_0 : réponse du modèle au centre

$\hat{y}$: réponse étudiée

X_i : facteurs étudiés

Étude des Y : plan à surface de réponses

$$\hat{y} = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \qquad (I.7)$$

I.3.4.2. Choix de la matrice d'expériences

Pour chacune des deux grandes orientations (criblage et optimisation), il existe un choix important de matrices d'expériences. Ces objets mathématiques codés permettent, après un recodage, d'obtenir un plan d'expérimentation à réaliser. Les matrices des plans d'expériences sont des outils qui serrent à définir et optimiser le nombre d'expériences requis pour faire un plan d'expérience. Elles contiennent des valeurs codées, issues des valeurs réelles, et qui représentent les différents niveaux de facteurs, mis en jeu dans l'étude.

On donne l'équation (I.9) qui montre le passage du système dimensionnel (valeurs réelles) au système adimensionnel (valeurs codées).

$$X = A - \frac{A_0}{pas} \qquad (I.9)$$

X: Valeur codée

A : Valeur réelle

A_0: Valeur réelle moyenne

I.3.5. LES CONTRAINTES PARTICULIERES A LA CONSTRUCTION D'UN PLAN

I.3.5.1. Les essais interdits

Il est important de préciser les incompatibilités physiques d'association de niveaux entre différents facteurs. La construction du plan devra en tenir compte pour ne pas créer des essais impossibles à réaliser.

I.3.5.2. Les essais obligatoires

Lorsqu'une pré-étude a été réalisée, il est intéressant d'ajouter dans le plan les quelques essais déjà effectués pour lesquels les résultats sont connus. De plus, on peut aussi intégrer dans le plan, des combinaisons d'essais rencontrées dans la littérature.

I.3.6. MATRICE DE DOEHLERT

Les points d'expériences des plans proposés par David H. Doehlert **[81, 82]** en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs, les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier et il y a un point au centre (Figure I.26). Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnus, donc sept coefficients. Comme les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental, il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement répartis.

Ces plans permettent également l'introduction facile de nouveaux facteurs. Les nouvelles expériences viendront compléter les premières et aucune expérience ne sera perdue. Le seul inconvénient est de maintenir les facteurs non étudiés à une valeur constante (niveau 0) pendant l'étude des facteurs actifs.

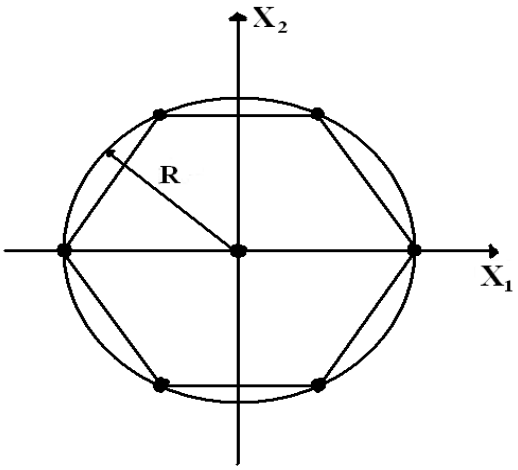


Figure I.26 : Plan de Doehlert pour deux facteurs

I.3.7. MATRICE DE BOX- BEHNKEN

I.3.7.1 Introduction

Box et Behnken ont proposé en 1960 **[83-84],** ces matrices qui permettent d'établir des modèles du second degré. En effet, tous les facteurs ont trois niveaux : -1 ; 0 ; +1. Ces matrices sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des "k" premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

I.3.7. 2 Construction des plans de Box-Behnken

Le plan de Box Behnken pour trois facteurs est construits sur un cube, les suivants, qui prennent en compte plus de trois facteurs, sont construits sur des hypercubes à 4 et 5 dimensions. Lorsque les dimensions dépassent trois, nous parlerons de n cube, n étant le nombre de dimensions. Par exemple l'hypercube à 4 dimensions sera un 4-cube et l'hyper cube à cinq dimensions sera un 5-cube. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube de l'hypercube mais aux milieux des arêtes, au centre des faces (carrées) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de placer tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère dans un espace à trois dimensions et sur une hyper sphère lorsqu'il y en a plus de trois. On ajoute des points au centre du domaine d'étude pour réduire l'erreur de prévision en ce point **[85].**

I.3.7.3 Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

C'est le premier plan de Box-Behnken. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (Figure I.27). Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter les points d'expérience au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs a donc : 12 + 3 essais, soit 15 essais, c'est le plan classique indiqué par Box-Behnken. Toutefois les trois essais supplémentaires sont utilisés pour l'analyse statistique **[86, 87].**

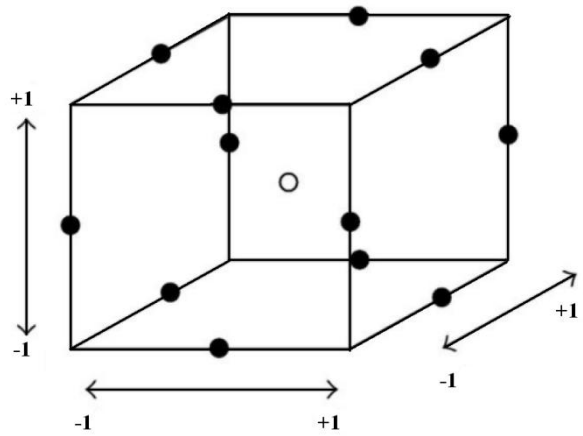


Figure I.27 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Les points situés au centre d'une arête ont pour coordonnées ; 0 ; ±1 ; ±1. La construction du plan suit le principe suivant : deux facteurs décrivent un carré (4 essais d'un plan 2^2) et les coordonnées correspondantes du troisième facteur valent zéro.

I.3.7.3.1. Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Avant de réaliser les essais, il est possible de connaître un certain nombre de propriétés du plan d'expérience :

- l'erreur sur les coefficients du modèle à une constante près ;
- l'erreur sur les réponses prédites ;
- la fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

Les propriétés qui vont être établies ne sont valables que pour le modèle mathématique postulé choisi au paragraphe suivant. Si, pour certaines raisons, on est amené à changer le modèle, on doit établir les nouvelles propriétés de ce plan.

I.3.7.3.2. Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas. La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus **[88-91].**

Le plan de BB connaît de nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques. Il a été utilisé, dans plusieurs branches de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie,…etc.) dans le but d'optimiser plusieurs processus chimique et physique **[92,93].** Sautour et coll. **[94]** en microbiologie, Lahlali et coll. **[95]** en phytopathologie, ont utilisé le plan de BB pour évaluer l'influence des facteurs environnementaux sur la croissance des micro-organismes agroalimentaires.

I.3.8. METHODOLOGIE DE SURFACE DE REPONSE

La méthodologie de surface de réponse (MSR) **[96, 97]** est une approche d'optimisation développée au début des années 50 par Box et Wilson **[98].** De nombreux chercheurs ont contribué à enrichir cette méthode **[99, 100].** La MSR est maintenant couramment appliquée afin d'explorer les relations entre les variables (facteurs) et leur effet sur une ou plusieurs variables de réponse, ce qui diminue considérablement le nombre d'expériences nécessaires sans oublier les interactions entre les variables. Actuellement, la MSR est largement utilisée pour les études d'optimisation à plusieurs variables dans plusieurs procédés biotechnologiques comme optimisation de milieu, des conditions de réaction catalysée, d'oxydation, de la production, de la fermentation, la biosorption des métaux,…etc. **[101].**

Physiquement, la méthode peut déterminer la région de l'espace des facteurs dans laquelle les caractéristiques de fonctionnement (les réponses) sont satisfaites et établir un rapport (équation de la surface de réponse) entre la réponse et les variables indépendantes, qui sont dans la plupart des cas inconnu.

Cette technique, issue des techniques de plans d'expériences, vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative d'un processus ou système.

La MSR est basée sur une relation d'approximation entre la réponse mesurée "y" et "n" variables aléatoires (les facteurs) en utilisant les données observées d'un processus. La réponse est généralement obtenue par des essais réels ou des simulations numériques. Dans la plupart des cas, la fonction "Y" qui est une approximation de la réponse mesurée "y", est un modèle polynomial du premier ou du deuxième degré. Généralement le modèle est donné par l'équation citée ci-dessus (équation I. 7).

Le modèle peut être plus raffiné en corrigeant l'équation on lui ajoutant l'erreur expérimental ou aléatoire «ε » : pure error», due à l'expérimentateur, et le manque d'ajustement «Δ : lack fit» dû au modèle choisi. Donc, l'équation du modèle s'écrit de la manière suivante (équation 10).

$$Y=X_{\beta+}+\varepsilon \qquad (I.10)$$

Dans la relation ci-dessus X est la matrice de calcul des effets ou la matrice d'expériences, β est le vecteur des coefficients du modèle qui contient seulement les coefficients qui ne sont pas connus, mais qui sont déterminés généralement en minimisant la somme des carrés des résidus ε **[102].**

I.3.9. CALCUL ET RAFFINEMENT DU MODELE

I.3.9.1 Analyse statistique

Toutes les hypothèses faites en amont d'un plan d'expérimentation doivent être vérifiées pour pouvoir valider ensuite les conclusions. C'est à cette étape que le recours aux outils statistiques intervient. Nous relativiserons leur usage et nous nous contenterons de règles pragmatiques utiles à des non-spécialistes de ces méthodes. Toutefois, il est possible de se reporter à la bibliographie pour avoir des informations complètes sur l'usage des statistiques

dans l'analyse des plans d'expériences **[102].** On peut estimer la qualité descriptive et prédictive des modèles obtenus. Dans tous les cas, l'utilisateur des tests statistiques est étroitement lié à la connaissance de l'écart type expérimental σ^2, estimé par des essais de répétabilité.

Les valeurs expérimentales introduites dans le modèle sont entachées d'erreurs (somme d'erreurs systématiques et aléatoires) qui se transmettent aux coefficients b_{ij} du modèle puis aux valeurs calculées. Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle (descriptive et prédictive), sa validation (Analyse de la variance) et la significativité des coefficients (test de Student).

La mise en œuvre de tests statistiques doit permettre aux opérateurs de porter un jugement sur les résultats obtenus à savoir :

- Un modèle décrivant la variation de la réponse dans le domaine expérimental
- Des estimations des coefficients associées aux différents monômes du modèle
- Des résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et celles calculées

I.3.9.1.1 Qualité descriptive

On peut aussi chercher à savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination R^2 tel que :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(\hat{y}-\acute{Y})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_i-\acute{Y})^2} \qquad \text{(I.11)}$$

$\hat{y}_i$: réponse calculée

y_i: réponse mesurée

Ý : réponse moyenne

Ce coefficient R^2 est aussi appelé coefficient de détermination. Plus R^2 sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales). Cependant, si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnus du système, le coefficient R^2 sera toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté (R_a^2) a été introduit. Le R_a^2 ajusté est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux.

$$R^2 = 1 - \frac{N-1}{N-L}(1 - R^2) \qquad (I.12)$$

Avec N le nombre d'essais et L le nombre de coefficients ; p indépendants pour N # L. Dans le cas où N=L, on dira que le modèle est descriptif. De même que pour R^2, le meilleur modèle à "L" variables sera obtenu pour R_a^2 maximum. Ce critère permet d'apprécier la qualité descriptive du modèle et permet de comparer des modèles qui n'ont pas le même nombre de termes. Il ne nous indique pas si le modèle représente bien le phénomène.

I.3.9.1.2 Qualité des p coefficients du modèle

Comme nous venons de l'écrire dans le paragraphe précédent, cette estimation se calcule à partir de la relation : var (b_j) = c_{jj} x σ^2. L'écart type de répétabilité représentant l'incertitude sur les valeurs mesurées, il est clair que la qualité des coefficients sera d'autant meilleure que les coefficients de variances "c_{jj}" seront faibles. La construction d'un plan d'expérience conduit à homogénéiser l'intervalle de confiance. L'incertitude sur les coefficients est alors donnée par la formule (I.13).

$$\delta_j = \pm t \sqrt{var\,(b_j)} \qquad (I.13)$$

Avec t, la valeur du fractile de la loi de Student. Dans ce cas, on peut écrire l'ensemble des coefficients sous la forme : $b_j \pm \delta_j$

Connaissant les coefficients du modèle et leurs incertitudes, on tire la réponse calculée qu'il faut comparer à la réponse mesurée y_i.

I.3.9.1.3 Fonction de variance de la réponse calculée

Si on prend un point A (X_1, X_2, X_3), on peut à présent grâce aux coefficients, estimer une réponse calculée au point "A". Par exemple, si on prend le modèle suivant, on obtient:

$$\hat{y}_{iA} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{13}X_1X_3 \qquad (I.14)$$

Dans cette équation, les X i sont supposés connus sans erreurs, donc l'incertitude de la réponse calculée ne dépend que des coefficients b_i proposés par le modèle**.**

Ainsi, l'incertitude sur la réponse calculée au point "A" peut être estimée à partir de la relation (I.15):

$$\hat{y}_{iA} = d_A \text{ x } \sigma^2 \qquad \text{(I.15)}$$

Avec :

d_A : fonction de variance, cette fonction dépend des coordonnées de "A" et de var (b_i).

La construction d'un plan d'expérience conduit à uniformiser en minimisant les valeurs de la fonction de variance.

I.3.9.1.4 Analyse de la variance

L'analyse de la variance (**ANOVA** ou **AN**alysis Of **VA**riance) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse constitue un test statistique (**test de Fisher-Snedecor**) et elle fournit les réponses aux deux questions suivantes :

- Est-ce que le modèle nous apporte quelque chose ? La régression est elle significative ? Explique-t-elle en grande partie les variations observées de Y_i ? C'est le test de signification globale de la régression que nous appellerons le test de validation 1.
- Est-ce que le modèle représente bien le phénomène ? Si oui, le modèle introduit un biais acceptable. Si non, il convient d'en chercher un autre. La première validation concerne donc l'analyse des résidus du modèle. Nous appellerons cette étape, le test de validation 2.

✓ ***Test de validation "1"***

Le test de Ficher-Snedecor (F_1) va nous dire si le modèle nous apporte quelque chose, si l'équation établit bien une relation entre la variation des facteurs et de la réponse, ou si c'est dû à un changement ; une fluctuation aléatoire de la réponse dans le domaine expérimental.

On appelle SCM (somme des carrés des écarts moyens), donnée par l'expression suivante :

$$SCM = \sum_i^N (\hat{y}_i - \acute{Y})^2 \quad Avec\ ddl_{SCM} = p - 1 \qquad \text{(I.16)}$$

On note que ddl : degré de liberté

Or SCT (somme des carrés totale) = SCM+SCRES

Avec

$$ddl_{SCT} = N - 1 \; et \; SCRES = \sum_{i=1}^{N} \xi^2 \; avec \; ddl_{SCRES} = N - P \qquad (I.17)$$

SCRES : Somme des carrés des résidus

Ou : $\xi_i^2 \; (résudu \; au \; carré) = (\, y_i - \hat{y}_i)^2$

On peut également calculer le coefficient de corrélation à l'aide de ces notations:

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} \quad et \; on \; obtient \quad R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\frac{SCRES}{N-P}}{\frac{SCT}{N-1}} \; avec$$

$$Soit \; F_1 = \frac{SCM/(P-1)}{SCRES/(N-1)} \qquad (I.18)$$

Pour qu'il existe le moins de résidus possible, il faut que ce rapport soit le plus grand possible. Dans ce cas on pourra dire que le modèle apporte de l'information. Le rapport "F_1" exprime donc le rapport de deux variances. Pour le "$i^{ème}$" traitement du plan d'expériences, la valeur observée "y_i" du résultat d'essai représente une valeur particulière de la variable aléatoire caractérisant la réponse pour ce traitement. Donc, la statistique "F_1" est elle-même une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée loi de "F" ou encore loi de **Sneclecor.** Ici l'hypothèse du test de Ficher-**Snedecor** est la suivante : Le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais.

On utilise cette loi pour savoir à partir de quelle valeur particulière, appelée valeur critique, le numérateur de la quantité "F_1" est significativement supérieur au dénominateur. En d'autres termes, "F_1" nous renseigne sur la probabilité "ProbF_1"de rejeter l'hypothèse nulle. Donc dans ce cas, nous voulons obtenir la plus petite valeur possible de cette probabilité. On dira qu'au dessous de 5%, nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle. Le tableau 18 résume les différents calculs et notations de ce test.

Tableau I.9 : Récapitulatif du Test "1"

Source	**Somme des carrées**	**ddl**		**Test F**	**Probalité**
Modèle	SCM	P-1	SCM/p-1	F1	ProbF1
Ecarts	SCRES	N-P	SCRES/N-p		
Total	SCT	N-1			

✓ Test de validation "2"

Bien que les écarts entre les valeurs observées et celles calculées par le modèle aient été minimisées par le choix de la méthode des moindres carrés, il tant s'assurer que localement, les résidus ne soient pas anormalement importants. Tout d'abord on calcule à partir de l'équation du modèle les différents "y_i". On obtient alors la valeur des résidus :

$$\xi_i = y_i - \hat{y}_i \qquad \text{(I.19)}$$

On calcule ensuite la somme des carrés des résidus notée **SCRES:**

$$SCRES = \sum_{i=1}^{N} \xi_i^2 \qquad \text{(I.20)}$$

Or **SCRES** = **SCE1+SCE2**

Avec **SCE1** : L'erreur due au manque d'ajustement du modèle, appelé aussi le biais ou encore le **"Lack of Fit", SCE2** : L'erreur pure ou naturelle encore appelé **"Pure Error".**

Pour estimer si ce que l'on obtient est acceptable, on procède à un test de Ficher-Snedecor ou loi de **"F".** Or, la loi de **"F"** dépend du nombre de **degrés de liberté (ddl)** de chacune des deux populations donc :

$$F_2 = \frac{SCE_1/ddl_{SCE_1}}{SCE_2/ddl_{SCE_2}} \qquad \text{(I.21)}$$

Rappel sur le ddl, le nombre de degré de liberté du modèle est la somme des actions qu'il comporte. Le degré de liberté d'une action représente le nombre de coefficients indépendants que la régression permettra d'estimer. On a donc:

$$ddl_{SCRES} = ddl_{SCE_1} + ddl_{SCE_2} = N - p \qquad \text{(I.22)}$$

Le test **"F" (F_2)** va être calculé en posant une hypothèse nulle (**H_0** : hypothèse nulle que le rapport soit égal à 1, c'est-à-dire si les résidus liés au modèle soient du même ordre de grandeur que l'erreur naturelle. On teste si le modèle est juste et fidèle). On obtiendra la probabilité ($ProbF_2$) de trouver un rapport égal à 1. On dira qu'au dessus de 5%, nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle.

ProbF 2 >5% Pas de raison de rejeter

Ce test n'est faisable qu'en présence de répétitions ce qui permet de connaître **SCE2**. Le tableau 19 résume les différents calculs et notations de ce test.

Tableau I.10 : Récapitulatif du Test "2"

Source	Somme des carrées	ddl		Test F	Probalité
Lackof Fit	SCE1	ddl_{SCE1}	$SCE1/ddl_{SCE1}$		F2
Pure Error	SCE2	ddl_{SCE2}	$SCE2/ddl_{SCE2}$		ProbF2
Résudus	SORES	ddl_{SCRES}			

Il faut faire attention aux conclusions hâtives. En effet :

Si on a une «Erreur» très faible et une mauvaise « validité », on peut aussi avoir une bonne régression, si on a une «Erreur» élevée et une bonne «validité», on peut aussi avoir une mauvaise régression.

Meilleur est l'ajustement du modèle si :

- ✓ R^2 proche de 1
- ✓ R_a^2 maximum
- ✓ $ProbF_1$ <5% F_2 le plus petit possible
- ✓ $ProbF_2$ > 5% F_1 le plus grand possible.

I.3.9.2. Evaluation graphique

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique (voir Figure I.28).

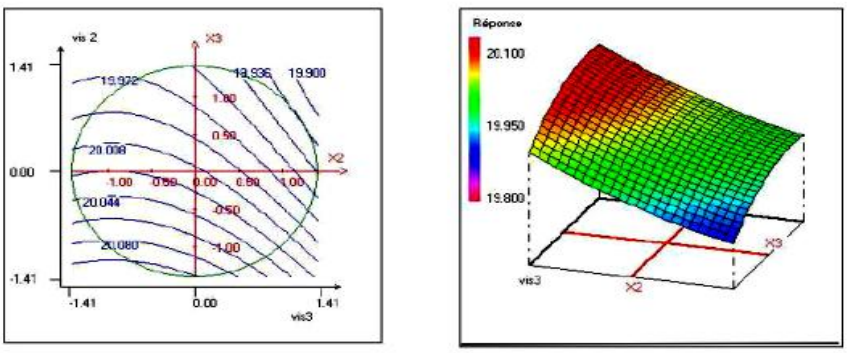


Figure I.28 : Courbe d'iso-réponses et surface de réponses

Les graphiques sont avant tout un outil d'aide pour l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement les conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude.

I.4 CONCLUSION

Ce premier chapitre nous permet de dresser trois bilan relatif aux :

- Principales caractéristiques des phénomènes concernant la stabilité des émulsions, en particulier, les phénomènes électriques aux interfaces et les notions fondamentales de formulation, particulièrement lorsque nous approchons de la formulation dite optimale. Certaines propriétés y évoluent considérablement comme la tension interfaciale, la viscosité, pH et la stabilité du système.
- Séparation par la technologie des membranes utilisent différents types et natures de membranes, donnant lieu à différentes techniques basé sur la séparation par membrane liquide émulsionnée.
- Modélisation et utilisation des plans d'expériences. Un accent particulier sera donné a la matrice de Box-Behnken.

Notre intérêt se portant en particulier sur l'optimisation expérimentalement la stabilisation des émulsions bitumineuse, utilisé ces paramètres dans la préparation des émulsions pour l'extraction par membrane liquide émulsionnée et la comparaison entre les valeurs expérimentales optimisés et celles trouvées par la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) en accord avec la matrice de Box-Behnken,

De plus, nous avons cité quelques généralités fondamentale, et passé à la fabrication et propriété des émulsions bitumineuse et la séparation des métaux par membrane liquide émulsionnée.

Afin de mieux comprendre et de maitriser ces nouveaux systèmes, il est nécessaire d'utiliser différents appareillages et méthodes pour décrire le procédé de la stabilisation des émulsions de bitume et la séparation par membrane liquide émulsionnée.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire les moyens et les méthodes développés dans ce travail.

REFERENCES CHAPITRE I:

[1] SFERB: Les émulsions de bitume. RGRA (2006).

[2] Terray, M., Thevenet, M.: La granulométrie laser: outil de contrôle de la stabilité des émulsions chimiques ou alimentaires: Granulométrie. Spectra 2000 analyse. 24, 39-43 (2000).

[3] Aubry, J.-M., Sebag, H.: Formulation cosmétique: Matières premières, concepts et procédés innovants. EDP Sciences (2006).

[4] Phénomènes d'interface, agents de surface: principes et modes d'action. Editions TECHNIP (1989).

[5] Brochette, P.: Emulsification - Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingenieur. J2150, (1999).

[6] Dickinson, E., Stainsby, G.: Colloids in food. Applied Science, London; New York (1982).

[7] Tadros, T.F.: Applied Surfactants: Principles and Applications. Wiley-VCH (2005).

[8] Salager, J.: Emulsion Properties and Related Know-how to attain those dans Pharmaceutical Emulsions and Suspensions. Marcel Dekker Inc (2000).

[9] Saito, H., Shinoda, K.: The stability of W/O type emulsions as a function of temperature and of the hydrophilic chain length of the emulsifier. Journal of Colloid and Interface Science. 32, 647-651 (1970).

[10] Boyd, J., Parkinson, C., Sherman, P.: Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept. Journal of Colloid and Interface Science. 41, 359-370 (1972).

[11] Bourrel, M., Graciaa, A., Schechter, R.S., Wade, W. H.: The relation of emulsion stability to phase behavior and interfacial tension of surfactant systems. Journal of Colloid and Interface Science. 72, 161-163 (1979).

[12] Salager, J.: Properties of surfactant/oil/water emulsified systems in the neighborhood of the three-phase transition. Journal of Colloid and Interface Science. 77, 288-289 (1980).

[13] Milos, F.S., Wasan, D.T.: Emulsion stability of surfactant systems near the three phase region. Colloids and Surfaces. 4, 91-96 (1982).

[14] Baldauf, L., Schechter, R., Wade, W., Graciaa, A.: The relationship between surfactant phase behavior and the creaming and coalescence of macroemulsions. Journal of Colloid and Interface Science. 85, 187-197 (1982).

[15] Antón, R.E., Salager, J.-L.: Emulsion instability in the three-phase behavior region of surfactant-alcohol-oil-brine systems. Journal of Colloid and Interface Science. 111, 54-59 (1986).

[16] Hazlett, R.D., Schechter, R.S.: Stability of macroemulsions. Colloids and Surfaces. 29, 53-69 (1988).

[17] Kabalnov, A., Wennerström, H.: Macroemulsion stability: the oriented wedge theory revisited. Langmuir. 12, 276-292 (1996).

[18] Kabalnov, A., Weers, J.: Macroemulsion stability within the Winsor III region: Theory versus experiment. Langmuir. 12, 1931-1935(1996).

[19] Salager, J.L., Rondón, M., Tolosa, L., Pizzino, A., Bullón, J.: Emulsion Formulation Engineering for the Practitioner. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition. p. 1-16. Taylor & Francis (2007).

[20] Rajinder, P.: Rheology of high internal phase ratio emulsions. Food Hydrocolloids. 20, 997-1005 (2006).

[21] Tadros, T.F.: Rheology of Dispersions: Principles and Applications. Wiley-VCH (2010).

[22] Chávez-Valencia, L.E., Alonso, E., Manzano, A., Pérez, J., Contreras, M.E., Signoret, C.: Improving the compressive strengths of cold-mix asphalt using asphalt emulsion modified by polyvinyl acetate. Construction and Building Materials. 21, 583-589 (2007).

[23] Bednarik, V., Vondruska, M., Koutny, M.: Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. Journal of Hazardous Materials. 122, 139-145 (2005).

[24] Cervinkova, M., Vondruska, M., Bednarik, V., Pazdera, A.: Stabilization/solidification of munition destruction waste by asphalt emulsion. Journal of Hazardous Materials. 142, 222-226 (2007).

[25] Salager, J-L, Castillo P, Graciaa, Lachaise: Breaking of an Asphalt Emulsion on a Mineral Aggregate: Phenomenology, Modeling and Optimization. Paper 3-3-096-01/06. Proceedings., Bordeaux, France (1997).

[26] Bourrel, M., Verzaro, F.: Breaking mechanisms of asphalt emulsions for road construction. Actualite Chimique. 42-48 (1996).

[27] E. Lachowicz, B. Roz an ska F. Teixidor, H. Meliani, M. Barboiu, N. Hovnanian,comparison of sulphur and sulphur-oxygen liguands as ionophores for liquid-liquid extraction and facilitated transport of silver and palladium. J. Memb Sci. 210, 279-290 (2002).

[28] M.E. Campderros, J. Marchese, Transport of niobium (V) through a TBP-Aliquat 336 supported liquid membrane from chloride solutions. Hydrometallurgy 61, 89-95 (2001).

[29] M.A. Hasan, R.F. Aglan, S.A. El-Reefy, Modeling of gadolinium recovery from nitrate medium with 8-hydroxyquinoline by emulsion liquid membrane. J. Hazard. Mater. 166, 1076–1081 (2009).

[30] N. Othman, S.N. Zailani, N. Mili, Recovery of synthetic dye from simulated wastewater using emulsion liquid membrane process containing tri-dodecyl amine as a mobile carrier. J. Hazard. Mater. 198, 103 – 112 (2011).

[31] P. Cláudio,Jr. Ribeiro, O.S. Andrea, Costa, P.B. Iluska, Lopes, F. Frederico, Campos,A . Alessandro. Ferreira, Adriane Salum. Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier. J. Membr. Sci. 241, 45–54 (2004).

[32] L. Li, P. Yan W.Gao Y. Li, Emulsion liquid membrane separation of As (III) and As(V). Fresenius. J Anal Chem 363, 317–319 (1999).

[33] R. Chakraborty, S. Dattaby, Transport of Te^{4+} through liquid surfactant membrane using D2EHPA as the carrier. J.Membr.Sci 96, 233-240 (1994).

[34] H. Fan, H. Zhang, H.Xie,S.Qu.Singularity in a mathematical model of emulsion liquid membrane.Appl. Mathematical Modelling 36, 3736 – 3742 (2012).

[35] R.K.Goyal, N.S.Jayakumar, M.A. Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using $[BMIM]^+$ $[NTf_2]^-$ as stabilizer and TOMAC as extractant. Desalination 278, 50–56 (2011).

[36] B.Mokhtari, K.Pourabdollah. Inclusion desalination of alkali metal cations by emulsion liquid membranes and nano-baskets of p-tert-calix[4]arene bearing di-[N-(X)sulfonylcarboxamide] and di-(1-propoxy) in para-cone conformation. Desalination 292, 1–8 (2012).

[37] L. Zhao, D. Fei, Y. Dang, X. Zhou, J.Xiao, Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane. J.Hazard. Mater. 178, 130–135 (2010).

[38] C.R.Huang, H.Fan, D.Zhou, A closed-form solution for a mathematical model of emulsion liquid membrane. J.Membr. Sci. 339, 233–238 (2009).

[39] T. Kaghazchi, A.Kargari, R. Yegani, A. Zare, Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier. Desalination 190, 161–171(2006).

[40] M. Rajasimman, P. Karthic, Application of response surface methodology for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 41, 105-110 (2010).

[41] R.Chakraborty, S.Datta, Determination of membrane thickness for emulsion liquid membrane macrodrops.A new approach. J. Membr. Sci. 115, 129-132 (1996).

[42] S.Kiani, S.M. Mousavi, Ultrasound assisted preparation of water in oil emulsions and their application in arsenic (V) removal from water in an emulsion liquid membrane process. Ultrason. Sonochem. 20, 373-377 (2013).

[43] T.C.Huang,T.Hua Tsai, Separation of Cobalt and Nickel ions in lithium nitrate solutions by solvent extraction and liquid membrane with HEHEHP. Acta Chemica Scandinavica 45, 383-391 (1991).

[44] L. Bahloul, F. Ismail, M.E. Samar, H.Meradi, Removal of AY99 from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane. Application of Plackett-Burman Design. Energy Procedia 50, 1008 – 1016 (2014).

[45] WS .Ho, N.N .Li, Hydrometallurgical Process Fundamentals, Plenum press (1984).

[46] O. Bechiri, F. Ismail, M.Abbessi, M.E. Samar, Stability of the emulsion (W/O): Application to the extraction of a Dawson type heteropolyanion complex in aqueous solution. J.Hazard.Mater. 152, 895-902 (2008).

[47] T. Hano, Extraction of penicillin with liquid surfactant membrane, J.Chemic. Engen of Japon 23, 772-775 (1990).

[48] S.Bourenane, M.H.Samar, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion. Acta Chim. Slov. 50, 663-675 (2003).

[49] S. H. Lin, C.L.Pan, H.G.Leu, Liquid membrane extraction of 2-chlorophenol from aqueous solution. J. Hazourd. Mater B 65, 289-304 (1999).

[50] T.Kakoi, M.Goto, F.Nakashio, Separation of platinum and palladium by liquid surfactant membranes utilizing a novel bi-functional surfactant. J.membr. sci. 120, 77-88 (1999).

[51] A.Kargari, T.Kaghazchi, M.Soleimani, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique. Desalination 162, 237-247 (2004).

[52] M. Teresa, A. Reis etM. R. Carvalho, Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes. J. Mem. Sci. 84, 201-211 (1993).

[53] P. Dzygiel, P. Wieczoreck, Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers. J. Mem. Sci.172, 223-232 (2000).

[54] H. Habaki, R. Egashira, G. W. Stevens, J. Kawasaki. A novel method improving low separation performance for W/O/W ELM permeation of erythromycin. J. Mem. Sci. 208, 89-103 (2002).

[55] M.A. Fedotov, O.M. Ilinich, L.I. Kuznetsova, G.L. Semin, Yu.S. Vetchinova and K.I. Zamaraev. The liquid phase removal of NO and H 2 S pollutants using membrane separation of the homogeneous catalyst. Catalysis Letters 6, 417-422 (1990).

[56] J. Gong, X.Dan Li, C. Lu Shao, B. Ding, D.Rae Lee, H.Yong Kim, Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/$H_6P_2W_{18}O_{62}$ hybrid membranes.Mater Chem Phys 79, 87-93 (2003).

[57] O. Bechiri, M. Abbessi, M. Elhadi Samar et R. Belghiche, Extraction du complexe (α_1 $P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ par membrane liquide émulsionnée. Afrique Science 03, 90-108 (2007).

[58] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta, Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions and perspectives, in:

V.S.Kislik (Ed.), Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment, Elsevier, California 141–199 (2010).

[59] M.Goto, H.Yamato, Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membrane. J. membr. Sci 57, 161-174 (1991).

[60] R.P and Li, N.N Cahn, Separation of phenol from wastewater by liquid membrane. Separation Science 505-519 (1974).

[61] R. Sabrya, A. Hafez, M.Khedr, A.Hassanin, Removal of lead by an emulsion liquid membrane. Desalination 212, 165–175 (2007).

[62] S.Chaouchi, O. Hamdaoui, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat336 as extractant. Sep.Purif.Technol 129, 32-40 (2014).

[63] K. Goyal, N.S Jayakumar, M.A Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using $[BMIM]^+$ $[NTf_2]^-$ as stabilizer and TOMAC as extractant. Desalination 278, 50–56 (2011).

[64] M. Poux, J.P. Canselier, Procédés d'émulsifications : mécanismes de formation des émulsions, Techniques de l'Ingénieur 12 (2004).

[65] P. Brochette. Emulsification, Techniques de L'ingénieur, Traité Génie Des Procédés J2150.

[66] R.D. Noble, S.A. Stern; Membrane Science and Technology Series 2, Membrane Separation Technology Principles and Applications; Elsevier; Amsterdam (1995).

[67] V.S. Kislik; Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment; Elsevier, Amsterdam, UK (2010)165, 368.

[68] D. Pareau, M. Stambouli, Extraction par membranes liquides émulsionnées, Les Techniques de l'Industrie minerale. Hydrométallurgie 2, 20 – 25 (2006).

[69] H.B. Mat; Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries; Thèse de doctorat; Universite de technologie; Malaysia (2006).

[70] T.C. Frank, L. Dahuron, B.S. Holden, W.D. Prince, A.F. Seibert; Perry's chemical engineers handbook; McGraw-Hill Companies, Inc; New York, USA 104 (2008).

[71] S.B. Rose, F. Karimi, A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes. Thèse de doctorat, University de Technology; Sweden (2012).

[72] J.P. Brun, Procédés de séparation par membranes; Transport Techniques membranaires Applications ; Masson 237-244 (1989).

[73] M. Ykene; Transport des cations Zn^{2+} et Cd^{2+}à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP); Mémoire de Magister; Université Tizi Ouzou, Alger (2011).

[74] G .Coté. Extraction liquide-liquide ; Bases Physico-chimie des procédés; Technique de l'ingénieur, J2 761.

[75] P. M Jilska, S.W Geoff, "Use of Emulsion Liquid Membrane Systems in Chemical and Biotechnological Separations," Taylor & Francis Group, LLC 709–740 (2009).

[76] G.Sado, M.-C. Sado, Les plans d'expériences. De l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR technique, (1991).

[77] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, lnst. Stat. Rev 56, 99-115 (1988).

[78] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod Paris (1999).

[79] S. L. C. Ferreira ,W. N. L. dos Santos , M. A. Bezerra, V. A. Lemos, J. M. Bosque - Sendra, Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an

on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. Anal Bioanal Chem 375, 443–449 (2003).

[80] S. Trabelsi, N. Oturan, N.Bellakhal, M.A. Oturan, Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions for landfill leachate treatment by electro-Fenton process. J. Mater. Environ. Sci. 3, 426-433 (2012).

[81] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, Dunod, Paris, France (2001).

[82] N. Aslan,Y. Cebeci. Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. Fuel 86, 90–97 (2007).

[83] R.L .Mason, Statistical design and analysis of experiments, Wiley, New Jersy (2003).

[84] A.S. Souza, W. N.L. dos Santosa, S. L.C. Ferreira. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B 60, 737– 742 (2005).

[85] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique (1996).

[86] M. Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse – Une approche chimiométrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris,France (1996).

[87] S. Nosrati, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology, Desalination 266, 286–290 (2011).

[88] E.Y. Yazici, H. Deveci, Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H 2 SO 4 -CuSO 4 -NaCl solutions, Hydrometallurgy 139, 30–38 (2013).

[89] M. Cobas, M.A. Sanromán, M. Pazos, Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: F. vesiculosus, Bioresource Technol. 160, 166–174 (2014).

[90] S.L.C.Ferreira, R.E.Bruns, H.S.Ferreira, G.D.Matos, J.M.David, G.C Brand, E.G.P da Silva, L.A.Portugal, P.S .dos Reis, A.S. Souza, W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. Analytica Chimica Acta 597, 179–186 (2007).

[91] C-H .Dong, X.-Q., Xie, X.-L.Wanga, Y. Zhan, Y.-J Yao, Application of Box- Behnken design in optimisation for polysaccharides extraction from cultured mycelium of Cordyceps sinensis. Food and bioproducts processing 87, 139–144 (2009).

[92] M.Sautour, P.Mary, N.E.Chihib, J.P. Hornez, The effects of temperature, water activity and pH on the growth of Aeromons hydrophila and on its subsequent survival in microcosm water. Journal of Applied Microbiology 95, 807–813 (2003).

[93] R.Lahlali, S.Massart, M.N.Serrhini, M.H.Jijakli, A Box-Behnken design for predicting the combined effects of relative humidity and temperature on antagonistic yeast population density at the surface of apples. International Journal of Food Microbiology 122, 100–108 (2008).

[94] D. Byeng, K.a.K .Yong, A new response surface methodology for reliability-based design optimistion. Computers and structures.82, 241-256 (2003).

[95] M. Noordin, V.Vancatesh et al. Application of response surface de methodology indescribing the performance of coatide carbide tools when turning aisi 1045 steel. J.Mater.Proc.Techn.145, 46-58 (2003).

[96] G.E.P.Box, K.B.Wilson, On the experimental design for attainment of optimum conditions. Journal of the Royal statistical Society 13, 1-45 (1951).

[97] J.Cornell, How to apply response surface methodology, tome vol.8.

[98] M.Quesada, E.Del-Castillo et al, A bayesian approach for multiple response surface optimization in the presence of noise variable. Journal of Applied Statistics 31, 251-270 (2004).

[99] D.C.Montomey, Desin and analysis of experiment. John Wiley et Sons (Ed) New York (2001).

[100] M. Rajasimman, R. Sangeetha, P. Karthik, Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical waste water by emulsion liquid membrane, Chem. Eng. J. 150, 275–279 (2009).

[101] D.Lipadatu, Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplé Plan D'expériences, éléments finis et surface de réponse. Thèse de Doctorat. Universite d'Angers. France (2006).

[102] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain-Tourbier, Plans d'expériences: construction et analyse, Technique & documentation-Lavoisier, Ed. Paris, (1994).

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. En premier, nous présentons, les composants choisis pour la préparation des émulsions, puis nous décrivons le matériel et les protocoles utilisés pour l'émulsification ainsi que les techniques employées pour la caractérisation finale des émulsions obtenues. Puis, nous présentons les méthodes expérimentales que nous avons mises en œuvre pour suivre et caractériser la stabilisation des émulsions. En fin, la description de l'ensemble des réactifs utilisé pour les expériences effectuées puis le matériel et les protocoles d'extraction par membrane liquide émulsionnée ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

II.1 EMULSION DE BITUME

II.1.1. PRODUITS UTILISES

Les émulsions de bitume utilisables en Algérie sont des émulsions cationiques à rupture rapide produites à partir d'un moulin colloïdal. Les bitumes de base utilisés pour l'émulsification sont des bitumes purs de grade 40/50 ou 80/100 sélectionnés en fonction des saisons. Ces bitumes sont issus des différentes raffineries présentes en Algérie, le bitume 40/50 et fabriqué à la raffinerie d'Arzew par soufflage. Ce bitume est destinés aux enrobés a chaud, il constitue environ 53 a 55 % de la consommation nationale en bitume.par contre, le bitume 80/100 est fabriqué a la raffinerie de Skikda par le procédé de distillation sous vide.

La fabrication d'une émulsion de bitume cationique nécessite l'emploie d'une base forte compatible avec le bitume, introduit dans la phase aqueuse sous la forme d'une diamine a longue chaine, obtenue a partir d'un acide gras stéarique ou oléique. Il s'agit d'une amine grasse dont la formule est :

R-NH-CH2-CH2-CH2--NH2

Ou R est une chaine aliphatique comportant 14 a 18 atomes de carbone.

L'acide de la phase aqueuse est réglé par une juste quantité d'acide chlorhydrique neutralisant complètement l'amine incorporée.

Le bitume de base est généralement fluxée par un appoint de bitume fluidifié 400/600 ou d'huile anthracénique qui facilite la dispersion en réduisant le travail de laminage du broyeur colloïdale. Les proportions des réactifs vari suivant le type d'émulsion à réaliser soit :

A. type à rupture rapide pour épandage superficiel.
B. type à retarde pour enrobage.

Tableau II.1 : Quelques formules d'émulsion à 60% (v/v) de bitume.

	Emulsion
Phase huileuse	**60% (mass.)**
Bitume Kérosène	87 % (v/v) de la phase huileuse 13% (v/v) de la phase huileuse
Phase aqueuse	**40% (mass.)**
Diamine HCl Eau	5% (mass.) de la phase aqueuse 7% (mass.) de la phase aqueuse 88% (mass.) de la phase aqueuse

Les émulsions cationiques sont d'un emploi plus généralisé que les émulsions anioniques :

- elles possèdent naturellement, de par leur mode de fabrication, des chlorhydrique d'amine qui constituent des dopes d'adhésivité très efficaces.
- Elles s'accommodent de tous les types de matériaux acides ou basique et non pas, comme les émulsions anioniques, un emploi limité aux matériaux calcaires ou cilico-calcaires.
- Elles se comportent mieux en présence d'eau et permettent des travaux en dehors de la saison habituelle.

II.1.2 COMPOSITION DES EMULSIONS

Nous avons étudié les types d'émulsions cationiques. Tout d'abord, nous avons utilisé un tensioactif de type amine pour la préparation des émulsions dont nous étudierons la rupture par changement de pH.

II.1.2.1 Phase aqueuse

Les solutions aqueuses à différents pH ont été préparés en mélangeant des quantités suffisantes de NaOH dans de l'eau distillée ou déminéralisée pour des solutions basiques (pH 8-13), tandis que le milieu acide (pH 2-6) a été préparé avec du HCl dans l'eau.

II.1.2.2 Phase huileuse

La phase huileuse a été préparée par la dissolution de 7 g de bitume dans 2 g de kérosène (77,8% en masse de bitume) de manière à obtenir une viscosité cinématique de la solution allant de 400 $m^2.s^{-1}$-600 $m^2.s^{-1}$ (cut-back 400/600) conformément à la norme AFNOR-T66.005 norme (Association Française de Normalisation, 2010)

II.1.2.3 Tensioactifs

Etant donné que la formulation actuelle des émulsions bitumineuses implique majoritairement des tensioactifs cationiques **[1],** nous avons décidé d'utiliser des tensioactifs de ce type. polyalkylène polyamines de 99.8% de pureté et a été fourni par le CECT Arkema Group, France. Il est connu aussi sous le nom Dinoram S, SP50 est un mélange d'alkyl-propylènediamine (92% en masse) et alkylpropylenemonoamine (7,8% en masse), dans laquelle l'alcalinité de hydrochlorique est égale à 6 meq g^{-1} **[2].**

L'ionisation de la propylènediamine (Dinoram S) dépend du pH du milieu, c'est la raison pour laquelle la concentration micellaire critique (CMC) dépend aussi du pH. **[3, 5].**

II.1.3. PROTOCOLES D'EMULSIFICATION

Dans la pratique, la plupart des émulsions bitumineuses ont une composition en bitume résiduel de 60%, ce qui signifie que 60% du volume de l'émulsion est composé de bitume dispersé dans 40% d'eau **[10].** Le pourcentage de bitume peut, toutefois, varier entre 30% et 70%, mais des concentrations supérieures à 70% ne sont pas recommandées car l'émulsion devient trop visqueuse, plus difficile à pomper et il est plus difficile d'en recouvrir le granulat.

Les émulsions préparées dans cette étude sont de type huile-dans-eau avec un rapport WOR (Water Oil Ratio) en masse de 40/60 respectivement, correspondant à un rapport WOR en volume d'environ 36/64. Il existe différents procédés pour fabriquer une émulsion. Du point de vue industriel, les émulsions de bitume sont préparées par des méthodes dites à haute énergie. En sachant que le procédé d'émulsification influence les caractéristiques finales de l'émulsion, les émulsions ont été préparées en suivant un protocole spécifique qui permet d'obtenir les tailles de gouttes désirées.

II.1.3.1. Fabrication des émulsions de bitume avec l'Ultra-turrax

La phase huileuse a été préparée par la dissolution de 7 g de bitume dans 2 g de kérosène (77,8% en masse de bitume) de manière à obtenir une viscosité cinématique de la solution allant de 400 m^2s^{-1}-600 m^2s^{-1} (cut-back 400/600) conformément à la norme AFNOR-T66.005 norme (Association Française de Normalisation, 2010).

Les solutions aqueuses à différents pH ont été préparés en mélangeant des quantités suffisantes de NaOH dans de l'eau distillée déminéralisée pour des solutions basiques (pH 8-13), tandis que le milieu acide (pH 2-6) a été préparé avec du HCl dans l'eau. La valeur du pH pour chaque solution a été mesurée un pH-mètre numérique modèle « IN-112 appareils ». Des solutions aqueuses du tensioactif cationique (DINORAM-S) à trois valeurs de pH (2, 3 et 4) ont été utilisées dans la préparation d'émulsion de bitume en tant que phase aqueuse à la concentration de 17 $mmolL^{-1}$. 40 ml de chaque phase aqueuse ont été ajoutés à 60 ml de la phase huileuse. Le mélange est ensuite homogénéisé par agitation mécanique (Ultra Turrax T 25 de base, IKA Werke), à 18000 rpm pour 15 min, à température ambiante (Daaou et al. 2005) .Les solutions de l'agent tensioactif cationique avec des concentrations différents (0 -50 mmol L^{-1}) à l'eau acide (pH 2) a été utilisé comme phase aqueuse. L'émulsion a été préparée ensuite et homogénéisé comme décrit ci-dessus

Dans le chapitre IV, nous décrirons les paramètres utilisés (vitesse de dispersion, température et temps d'émulsification, teneur en tensioactif, etc), Les effets de plusieurs paramètres de procédés et formulation sur la granulométrie des émulsions ont été étudiés afin de préparer une émulsion stable dont la taille des gouttes petite.

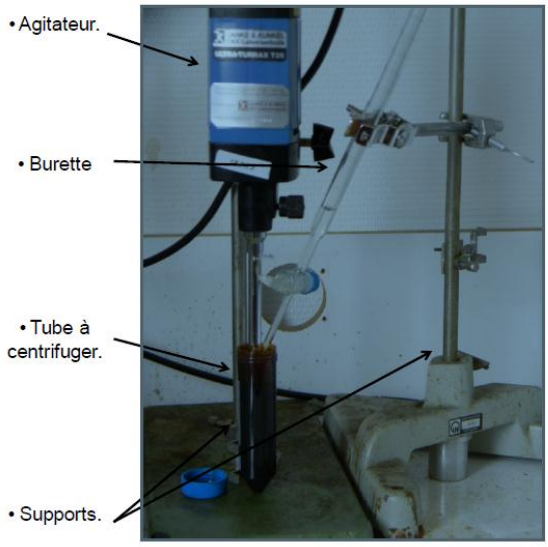


Figure II.1 : Homogénéiseur-disperseur IKA Ultra-Turrax T25 Digital

II.1.3.2 Méthodes

II.1.3.2.1. Mesure de la stabilité des émulsions

Nous ne sommes pas intéressés à fabriquer des émulsions trop stables, car elles devront se rompre rapidement lors de l'addition soit du sable, soit de la soude. Nous avons suivi l'évolution granulométrique et le comportement rhéologique afin de déterminer la stabilité des émulsions préparées, sur une période long.

II.1.3.2.2 Méthode du tube d'essai (test bottle)

La stabilité a été suivie en mesurant le volume de l'eau séparée de l'émulsion par le procédé de « test bottle ». En effet, plus l'émulsion est stable, moins la séparation de l'eau aura lieu. La quantité d'eau séparée est directement corrélée à l'instabilité de l'émulsion depuis la destruction de la pellicule interfaciale, (McLean et Kilpatrick, 1997a).

II.1.3.2.3. Microscopie optique

Une caméra haute résolution permet d'utiliser un microscope pour créer des images fixes ou mobiles (Figure II.2). Avec le logiciel d'images Motic compris pour PC, il a été possible d'afficher, améliorer, l'étiquette, la mesure, imprimer et stocker les images.

L'appareil photo numérique léger monte sur presque n'importe quel oculaire du microscope (stéréo ou composé) avec adaptateur anneau C fourni et adaptateurs d'oculaire du microscope. Fournit 2,0 méga pixels à 1600x1280 de résolutions encadrées

Figure II.2 : Microscope optique type 101M.

II.1.3.2.4. Caractérisation de la granulométrie des émulsions

La distribution de la taille des gouttes est une des caractéristiques essentielles pour décrire une émulsion ainsi que sa stabilité. Elle peut s'effectuer de différentes façons, en particulier par la diffraction d'un rayon laser sur l'échantillon.

Les mesures de taille de goutte ont été réalisées avec un granulométre Malvern Instruments, modèle Malvern Mastersizer 2000, et un échantillonneur Hydro SM (Figure II-3). Cet appareil permet de travailler en voie liquide sur une large gamme de tailles de particules allant de 0,02 à 2000 micromètres. L'appareil est constitué d'un montage de Fourier inverse. Le principe de ce type d'appareil peut être résumé de la façon suivante: lorsque les gouttes sont éclairées par la lumière laser, la quantité de lumière est déviée de son axe principal, et les angles de déviation permettent de déterminer avec précision la taille des particules. Or, les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules, au contraire, dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges. Cette mesure n'est possible que lorsque les particules se trouvent en faible concentration ce qui nécessite souvent une dilution de l'échantillon.

Figure II.3 : Granulométrie à diffraction laser Malvern Mastersizer 2000.

II.1.3.2.4.1 Description de l'appareillage

L'analyse est réalisée grâce à deux longueurs d'ondes provenant de deux sources différentes: un laser à gaz hélium-néon qui émet dans le rouge à la longueur d'onde de 633 nm polarisée en vertical, et une diode photoluminescente qui émet dans le bleu à la longueur d'onde de 466 nm. L'association de ces deux lumières assure une meilleure résolution submicrométrique et une meilleure sensibilité.

La théorie mathématique interprétant la lumière diffusée par l'échantillon est modélisée pour des sphères par la théorie de Mie, qui est issue des équations de Maxwell. La théorie de Fraunhofer, simplification de la théorie de Mie, est limitée à l'interprétation de la lumière diffractée. Elle analyse les particules comme des disques plats et complètement opaques à la lumière, alors que la théorie de Mie nécessite de connaître les propriétés optiques des particules et du milieu. La répartition des diamètres des particules est représentée par un histogramme donnant la distribution des diamètres en fonction de la fraction volumique de phase dispersée, ce qui permet de calculer la distribution en nombre. Le Malvern Mastersizer permet de caractériser la dispersion par les diamètres d(V=0,1), d(V=0,5) et d(V=0,9) et d32 qui correspondent respectivement à la taille maximale des particules pour 10 %, 50 %, et 90 % du volume de phase dispersée de l'échantillon, et au diamètre de Sauter, qui est le diamètre moyen en surface.

II.1.3.2.5. Détermination de la Concentration Micellaire Critique (CMC) d'émulsion par le tensiomètre à goutte automatise

Les émulsions de bitumes, de par leurs propriétés et applications très intéressantes, sont en expansion depuis quelques années. La fabrication et l'utilisation de ces émulsions impliquent une connaissance très approfondie de ses propriétés intrinsèques (viscosité, granulométrie, pH, indice de rupture) **[11].** Dans cette optique, il est connu que les

phénomènes de surface et d'interface jouent un rôle très important tant au niveau de la fabrication que de la stabilité de l'émulsion. Compte tenu de l'importance de l'émulsifiant lors de la fabrication de l'émulsion, il nous a paru intéressant de mesurer la tension interfaciale d'un bitume en présence de solutions aqueuses contenant un émulsifiant, l'objectif étant de déterminer l'influence de la nature et de la quantité de tensioactif, sur les propriétés d'interface du bitume.

II.1.3.2.5.1. Description de l'appareillage

Le tensiomètre à goutte automatisé conçu par la société I.T. Concept permet de mesurer la tension interfaciale entre deux phases liquides, entre les phases liquide et gaz ou liquide et solide. Le dispositif expérimental, constitué d'un ordinateur, d'un écran vidéo et d'un système de mesure comprenant une caméra, une source lumineuse et de deux enceintes thermostatées, est schématisé ci dessous (Figure II.4).

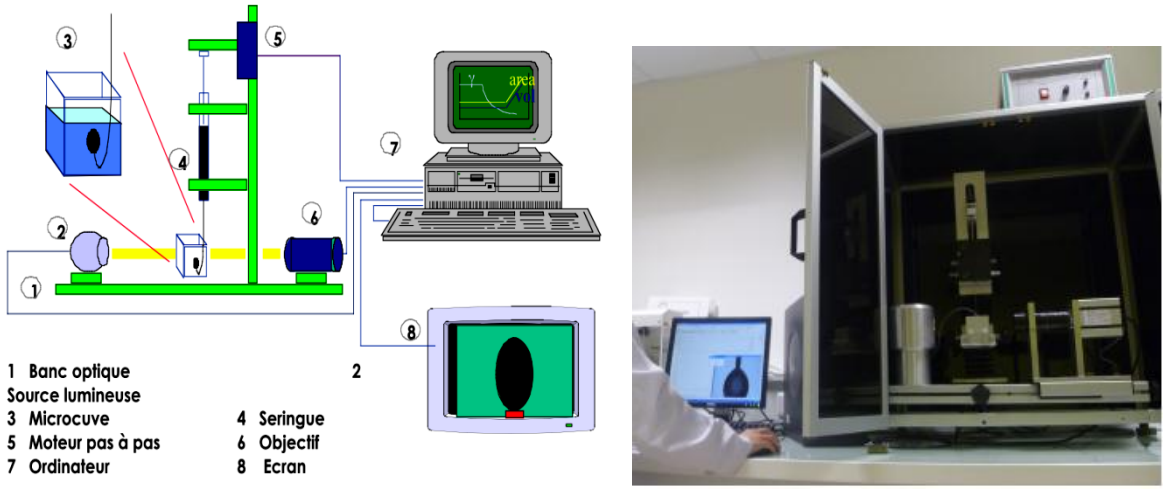
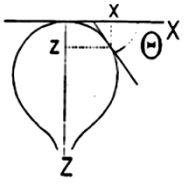


Figure II.4 : Schéma de principe du tensiomètre à goutte

La goutte de bitume formée à l'extrémité d'une aiguille dans une solution aqueuse à une température donnée est éclairée par une source lumineuse. Son profil est digitalisé à l'aide d'une caméra CCD (Charge-Coupling Device) et analysé par le logiciel du tensiomètre qui résout l'équation de Laplace. Cette équation permet de déterminer la tension interfaciale entre un premier fluide (le bitume) et un second fluide (la solution aqueuse).



$$\frac{1}{X}\frac{d}{dX}(\mathbf{x}\sin\boldsymbol{\theta}) = \frac{2}{b} - c\frac{gz\Delta\rho}{\gamma} \quad \textbf{(II. 1)}$$

Où c : constante capillaire ; x et z : coordonnées cartésiennes en tout point du profil de la goutte ; b : rayon de courbure à l'apex ; θ : angle de contact par rapport à la tangente au profil de la goutte ; γ : tension interfaciale ; g : constante de gravité ; Δρ : différence de masse volumique entre les deux fluides.

La première partie de l'équation fait appel à des données purement géométriques. La seconde partie utilise la masse volumique, paramètre physico-chimique. La masse volumique introduite avant analyse est celle du bitume à 25°C et le logiciel calcule la masse volumique du bitume à la température de l'analyse (température proche de 85°C) par la relation suivante :

$$\boldsymbol{d(T) = \frac{d(25)}{(1 + 6{,}1 \times 10^{-4}(T-25))}} \qquad \textbf{(II. 2)}$$

Où d(T) est la masse volumique du bitume à la température T ; d(25) masse volumique du bitume à 25°C Le logiciel calcule aussi la masse volumique de l'eau à cette même température à l'aide d'une équation différente (fonction polynôme du troisième degré). Pendant une mesure, le logiciel affiche en continu la tension interfaciale, le volume, l'aire de la goutte.

Paramètres de mesure

Le logiciel du tensiomètre à goutte détermine par digitalisation de la goutte l'angle de contact θ et les coordonnées cartésiennes x et z, pour résoudre l'équation de Laplace. Mais d'autres paramètres non géométriques, la masse volumique et le facteur de forme, interviennent et nécessitent d'être connus.

Le facteur de forme

Le facteur de forme exprime l'écart entre les forces de gravité et les forces de tension interfaciale. C'est un nombre sans dimension. L'expression du facteur de forme par digitalisation du profil de la goutte est donnée par :

$$ff = \frac{\Delta S}{\overline{S}} \times \frac{\overline{V}}{\Delta V} \qquad \textbf{(II. 3)}$$

Où ΔS variation de surface S surface moyenne.

ΔV variation du volume V volume moyen.

Une seconde expression du facteur de forme existe et elle est donnée par :

$$\boldsymbol{ff = \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{TI \times b_2} \times g} \qquad \textbf{(II. 4)}$$

Où (ρ_1-ρ_2) : différence de masse volumique ; g : constante de gravité ; TI : tension interfaciale; b : inverse du rayon de courbure à l'apex. Le logiciel du tensiomètre utilise la première équation du facteur de forme pour le calculer. Pour une interface purement laplacienne, le facteur de forme est proche de $^2/_3$. Ce qui n'est plus le cas pour les bitumes car il existe une déviation par rapport au comportement laplacien. De nouvelles forces apparaissent dues à l'hétérogénéité du bitume. Pour un système eau/bitume, le facteur de forme doit être le plus proche de 0,1 en valeur absolue.

II.2. EXTRACTION PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

II.2.1 REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

II.2.1.1. Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau II.2

Tableau II.2 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Nitrate de Cadmium	$Cd(NO_3)_2.xH_2O$	Reachim (Russia)
di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)	$C_{16}H_{35}O_4P$	Fluka contenant 40% d'acide mono-(2-éthylhéxyl) phosphorique (M2EHPA) a été employé sans purification ultérieure
4-Octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X100)	$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9\text{-}10}OH$	Sigma-Aldrich
Kerosene	$C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$.	Sigma-Aldrich
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	Sigma-Aldrich
Chloroforme	$CHCl_3$	Sigma-Aldrich
n-octanol	$C_8H_{17}OH$	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H_2SO_4 (98%)	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl (36%)	Sigma-Aldrich
Acide nitrique	HNO_3 (69%)	Sigma-Aldrich

II.2.1.2. Appareils et instruments analytiques

L'agitation est assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Heidoph RZR_2000 N°50112. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée type Consort C831 (Turnhout, Belgique). Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABJ 220-4M (Balingen, Allemagne). Le mélange est ensuite homogénéisé par agitation ultrason (Ultra Turrax T25 de base, IKA Werke) à 18,000 tourne min^{-1} pendant 5 min, est utilisé pour former l'émulsion. Un agitateur type NS 50094595 VARIOMAG a été utilisé pour la réalisation des expériences de température. Analyse quantitative trace de Cd (II) ont été surveillés en prélevant des échantillons de la solution d'alimentation périodiquement et a été analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme (modèle PERKIN ELMER pinAAcle900H, MA, USA). Toutes les analyses ont été effectuées dans trois mesures successives pour chaque échantillon. Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées de façon discontinue, à la température ambiante de 25°C.

II.2.2. PREPARATION DE LA MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

II.2.2.1. Préparation de l'émulsion

Au préalable, une solution organique est préparée en mélangeant des quantités bien définies de tensioactif et d'extractant dans le kérosène comme diluant. Après, un volume d'acide sulfurique de 0,5 M est additionné goutte à goutte à la solution organique sous une agitation de 18000 tpm pendant 5 min en utilisant le Vortex, afin d'obtenir les globules d'émulsion (figure II.5). Le rapport du volume de la solution d'épuration sur celui de la solution membranaire est égal à 0,6.

II.2.2.2. Procédure d'extraction

La phase émulsionnée préparée est mise au contact avec la solution d'alimentation initiale (contenant le métal) dans lesquelles, le rapport des solutions de la phase d'alimentation à la phase membranaire était de 8,33. Le tout est porté sous agitation (220 tpm) avec un agitateur à plateforme, durant un temps approprié.

La membrane liquide émulsionnée a été utilisée dans l'étude de la perméabilité des ions métalliques. Le complexe formé entre le métal et l'extractant diffuse à travers la membrane liquide à l'interface de la phase d'épuration (gouttelettes internes). Ainsi, la réaction de ré-extraction aura lieu où le métal est pré-concentré dans la phase d'épuration et l'extractant est régénéré (figure II.5).

Une fois l'extraction est terminée, la solution métallique est séparée au moyen d'une ampoule à décompter. Un volume de 10 ml de la solution aqueuse métallique est acheminé à l'analyse par la technique de spectrophotométrie d'absorption atomique.

Notons que toutes les expériences d'extraction ont été réalisées en système batch à température de 20 ±1°C, et les expériences ont été répétées trois fois dont la moyenne des résultats.

II.2.2.3. Réponse analytique

La réponse analytique est donnée en termes de rendement d'extraction des ions (R), exprimé en %, et défini par l'équation (I) :

$$Y = \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

Où : C_i : concentration initiale du M^{X+} dans la phase d'alimentation

C_f : concentration finale du M^{X+} dans la phase d'alimentation.

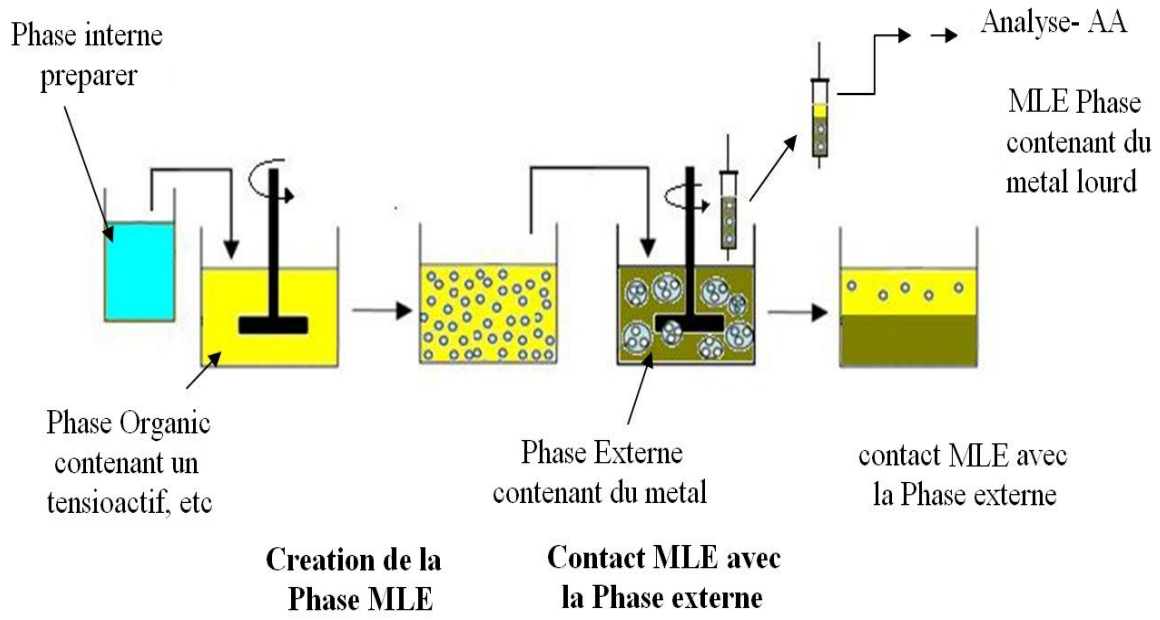


Figure II.5 : Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

II.2.3. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE L'EXTRACTION

II.2.3.1. Effet de la concentration du tensioactif

Au préalable, on a fixé la concentration de l'extractant (D2EHPA) à 1% m/m et on a fait varier la concentration du tensio-actif (Triton X-100) de teneur massique de 0,1% à 2% m/m, dissous dans 7,5 ml de kérosène, puis on l'ajoute goutte à goutte 4,5 ml d'acide sulfurique (0,5M), sous agitation de 1800 tpm durant 20 min, et après on réalise l'extraction avec 62,5 ml de la solution d'alimentation qui contient le métal sous agitation de 220 tpm durant un temps approprié.

II.2.3.2. Effet de la concentration d'extractant

L'étude consiste à suivre l'influence de rapport (D2EHPA/Triton X-100). Dans ce cas là, on fixe la concentration du Triton X-100 à 0,5% m/m et on fait varier la teneur en extractant de 0,25 à 2% m/m. La membrane liquide est conçue à base de kérosène comme diluant. Les autres conditions restent valables.

II.2.3.3. Effet de la nature du solvant

On suit le même protocole pour la formation d'émulsion et pour la procédure d'extraction. Pour savoir l'influence de diluant sur la performance de l'extraction, on a fait les expériences en utilisant différents solvants à savoir : Dichlorométhane ; ; chloroforme et kérosène. Les autres conditions ont été maintenues.

II.2.3.4.Effet de la vitesse d'agitation de la phase membranaire sur la formation d'émulsion

On a procédé à la variation de la vitesse d'agitation de l'émulsification, et pour cela, on a fait varier la vitesse de l'agitation de 8000 à 24000 tpm. L'agitation est portée pour un temps de 20 min pour la formation de l'émulsion. Les autres conditions ont été maintenues

II.2.3.5. Effet du temps d'agitation de la phase membranaire sur la formation d'émulsion

La préparation de la membrane se fait sous agitation durant un temps approprié et suffisant pour la création de l'émulsion. Pour cette étude, on a fait varier le temps d'agitation de 1 à 10 min. Les autres conditions ont été maintenues en fonction des résultats des expériences précédentes.

II.2.3.6. Effet de la concentration de la phase d'épuration

On a procédé à la variation de la concentration de la phase d'épuration après l'optimisation de sa nature. Les expériences ont été réalisées pour des concentrations d'acide sulfurique de 0,1à 2 M. Les autres conditions ont été maintenus.

II.2.3.7. Effets du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation

L'influence du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation sur le rendement d'extraction d'ion métallique en utilisant un tensioactif (TritonX-100) et un extractant organophosphoré (D2EHPA), a été étudié pour différentes vitesses d'agitation allant de 0 à 300 tpm à des temps différents allant de : 0 à 60 min. Les autres conditions ont été maintenues.

II.2.3.8. Effet de la concentration de la phase d'alimentation

L'étude de l'influence de la concentration initiale des ions métalliques sur le rendement de l'extraction, a été réalisée dans l'intervalle allant de 300 à 700 ppm pour Cd(II), et cela à différents temps allant de 0 à 60 min. L'agitation est fixée à 220 tpm. Les autres paramètres sont fixés.

II.2.3.9. Effet du pH de la solution métallique

Les expériences de l'effet du pH de la solution métallique (Cd^{2+}) sur l'extraction par membrane liquide émulsionnée sont réalisées en changeant les valeurs du pH de la solution de Cadmium(II) au dessous de leurs pH de précipitation. L'ajustement du pH est fait par l'ajout de l'acide nitrique ou d'hydroxyde de potassium.

II.3. MODELISATION PAR LES PLANS D'EXPERIENCES

Pour la modélisation de l'extraction des ions de Cd(II) par MLE, trois paramètres importants à savoir le rapport D2EHPA/Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne ont été choisis comme variables indépendantes et désignés respectivement comme X_1, X_2 et X_3. Les niveaux : minimal, moyen et maximal de chaque variable ont été nommés sous formes codées respectivement -1, 0 et +1.

L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel (Design-Expert8, version d'essai). Le nombre d'expériences a été optimisé par la matrice de Box-Behnken afin de vérifier l'interaction entre les principaux paramètres de fonctionnement et leur influence sur le processus de transport. En conséquence, le nombre d'expériences requis pour enquêter sur les trois paramètres, à trois niveaux était de 15. Le point central dans le modèle choisi a été répété trois fois pour l'estimation des erreurs et de la courbure.

II.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons voulu présenter de manière exhaustive l'ensemble des moyens et méthodes mis en œuvre dans notre travail de thèse. De même, nous avons été conduits à avoir recours à un très grand nombre de techniques de caractérisation, afin de disposer d'un maximum d'informations sur le comportement de nos systèmes et sur leurs compositions respectives. Certaines mesures peuvent sembler redondantes, mais il n'en est rien. En effet, il a fallu redoubler d'effort, croiser les données entre elles de façon à conforter les résultats, du fait de notre choix délibéré, pour nous rapprocher de la réalité industrielle.

REFERENCES CHAPITRE II

[1] SFERB: Les émulsions de bitume. RGRA (2006).

[2] Varade, D., Joshi, T., Aswal, V.K., Goyal, P.S., Hassan, P.A., Bahadur, P.: Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 259, 95–101 (2005).

[3] Vladimirova, T.V., Ramenskaya, L.M.: Ionic associates of ascorbic acid with cetylpyridinium chloride. Russian Journal of Physical Chemistry A. 80, 836–837 (2006).

[4] Ralston, A.W.: Fatty acids and their derivatives. J. Wiley (1948).

[5] Lord, D., Demond, A., Hayes, K.: Effects of organic base chemistry on interfacial tension, wettability, and capillary pressure in multiphase subsurface waste systems. Transport in porous media. 38, 79–92 (2000).

[6] Jada, A., Ait Akbour, R., Douch, J.: Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. Chemosphere. 64, 1287–1295 (2006).

[7] Kieffer, B., Jové, C.F., Oelkers, E.H., Schott, J.: An experimental study of the reactive surface area of the Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate. Geochimica et Cosmochimica Acta. 63, 3525–3534 (1999).

[8] Grosseron: Fiche Technique sable dit de Fontainebleau, http: //www.grosseron.com/oo/Assets/client/FTP/GROSSERON/FT/FT902010.pdf, (2010).

[9] Jada, A., Ait Akbour, R., Douch, J.: Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. Chemosphere. 64, 1287–1295 (2006).

[10] Rivera, G.: Emulsiones Asfalticas. Alfaomega Grupo Editor (1998).

[11] Anouti, M., Jones, J., Boisset, A., Jacquemin, J., Caillon-Caravanier, M., Lemordant, D.: Aggregation behavior in water of new imidazolium and pyrrolidinium alkycarboxylates protic ionic liquids. Journal of Colloid and Interface Science. 340, 104–111 (2009).

CHAPITRE III

FORMULATION DES EMULSIONS CATIONIQUES

Ce chapitre, traite l'émulsion du bitume algérien qui est composé de 60% vol de bitume et 40% vol de l'eau afin d'améliorer sa stabilité. Pour cela on a examiné l'effet du pH de l'eau et celui du tensioactif cationique**,** les expériences ont été effectuées sur des émulsions de bitume à différents valeurs de pH de la phase aqueuse en l'absence et la présence du même agent tensioactif utilisé par l'usine algérienne (**SARL-SADEM**). Ce dernier utilise le **Dinoram-S** à une concentration de 17 mmol.L^{-1} dans l'eau acide (pH 4). L'évaluation de la stabilisation de l'émulsion de bitume est suivie par le procédé de répartition granulométrique et la méthode test bottle. La tension interfaciale a également été étudiée pour mieux comprendre les mécanismes de stabilisation. La microscopie optique a été utilisée uniquement pour confirmer le type d'émulsion eau-dans-huile.

III.1. NTRODUCTION

Le bitume est composé d'une vaste gamme de produits, parmi eux les hydrocarbures de masses molaires élevées, aliphatiques, aromatiques ou naphténiques. Il peut contenir aussi des surfactants naturels comme dans le cas des bitumes vénézuéliens **[1-3].**

Evidemment, cette vaste composition fait de la formulation des émulsions bitumineuses une tâche beaucoup plus complexe que la formulation d'un système modèle à partir des composants bien précis. Les sels dissous dans le bitume, ainsi que tous les autres composants jouent un rôle important dans la formulation des émulsions. Nous avons choisi d'étudier les émulsions cationiques qui sont d'un emploi plus généralisé que les émulsions anioniques.

En Algérie, la technologie d'émulsion de bitume ne représente que 4% de la consommation dans la construction des routes, alors que les consommations plus élevées sont observées en France et dans d'autres pays européens (> 40%). Cela peut être dû à des problèmes rencontrés lors de la production d'émulsions, en particulier le contrôle de la stabilité et de la mauvaise qualité de bitume **[4].** Par exemple, l'un des principaux fabricants d'émulsion de bitume industriel, situé dans l'ouest de l'Algérie (SARL-SADEM, Algérie), qui produit une émulsion de bitume cationique **[5]**. Cependant, cette dernière souffre fortement de déstabilisation au cours de son stockage et pendant le transport.

Dans cette étude, l'émulsion de bitume algérien a été étudiée afin d'améliorer sa stabilité. Le présent travail examine en détail le rôle du pH de l'eau et l'effet de tensioactif cationique dans la stabilisation d'une émulsion composée de 60% vol de bitume et 40% vol d'eau **[5].** Des expériences ont été effectuées sur des émulsions de bitume à différents valeurs de pH de la phase aqueuse en l'absence et en présence de l'agent tensioactif utilisé par la société SARL-SADEM. A savoir le Dinoram-Sp50 à une concentration de 17 mmol.L^{-1} dans l'eau acide (pH 4). L'évaluation de la stabilisation de l'émulsion de bitume est suivie par l'analyse de la distribution de la taille des gouttelette (DTG) et la méthode test bottle. La tension interfaciale a également été suivie pour mieux comprendre les mécanismes de stabilisation. La microscopie optique a été utilisée uniquement pour confirmer le type d'émulsion obtenue (eau-dans-huile).

III.2.FORMULATION ET PREPARATION DES EMULSIONS PAR ULTRA-TURRAX

Nous avons préparé des émulsions stabilisées par la Dinoram S présentant des tailles de gouttes de l'ordre de 10 µm. Pour cela, nous avons réalisé l'émulsification par dispersion au moyen d'un Ultra-turrax. Nous avons étudié les paramètres influençant la granulométrie, à savoir la vitesse de dispersion, le temps d'émulsification, la température, la concentration en tensioactif et le pH.

III.2.1. Effet du pH de la phase aqueuse sur la stabilité de l'émulsion

III.2.1.1 Effet du pH en absence de tensioactif

La figure III.1 montre la stabilité cinétique de l'émulsion de bitume (exprimée en pourcentage en volume d'eau séparée en l'absence d'agent tensioactif cationique) à différentes valeurs de pH de l'eau. On remarque que le volume d'eau séparée augmente au cour du temps pour se stabiliser après 250 min pour toutes les valeurs de pH. La variation du volume d'eau séparée (après 250 min) en fonction du pH de la phase aqueuse est représenté sur la figure III.2. Il est évident que le pH de la phase aqueuse affecte la stabilité de l'émulsion de bitume. Ainsi, pour des acides (pH 2-4), le volume d'eau séparé varie de 55 vol. % à 65 vol. %, pour des milieux de pH neutre et basique de (pH 7-11), l'eau séparée dépasse 75 vol. %, alors qu'à pH 12, l'eau séparée est de l'ordre de 68 vol. %. Ces résultats indiquent que l'émulsion de bitume est plus stable dans un milieu très acide ou très basique. Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par Strassner (1968) **[6]** qui a étudié des émulsions de pétrole brut à différents pH, il a constaté que les émulsions du pétrole brut vénézuéliennes à pH <6 étaient très stables, tandis que celles préparées à pH> 10 étaient moins stables. L'effet du pH sur la stabilité de l'émulsion est généralement lié à l'ionisation de groupes polaires des substances tensioactifs naturellement présents dans le bitume (asphaltènes et résines) qui induisent des interactions répulsives électrostatiques suffisantes pour stabiliser l'émulsion **[7-10]**. Ces matériaux sont des mélanges complexes d'hydrocarbures à propriétés amphotères, contenant des atomes d'oxygène, de soufre et d'azote impliqués dans divers groupes fonctionnels acides et basiques.

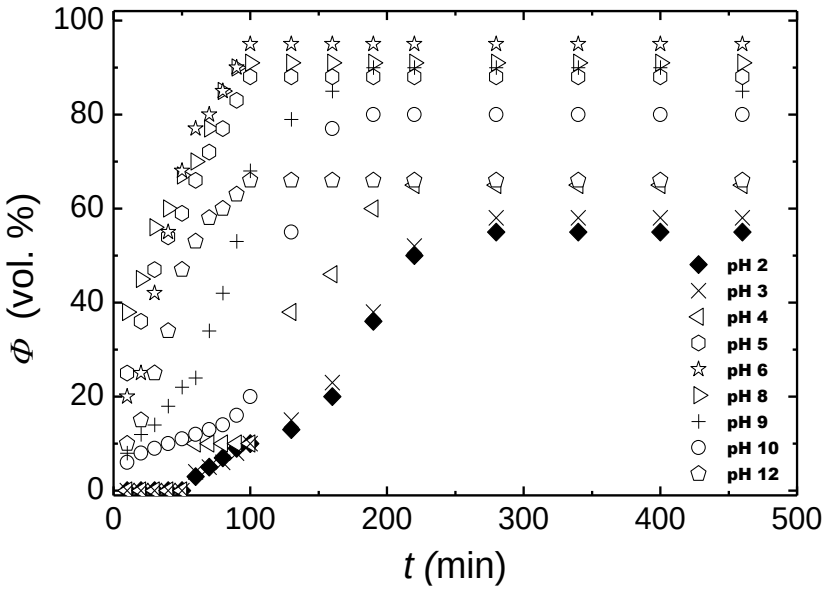


Figure. III.1 : Stabilité de l'émulsion de bitume à différents pH d'eau en fonction du temps, exprimée en pourcentage en volume d'eau séparée en l'absence d'agent tensioactif cationique.

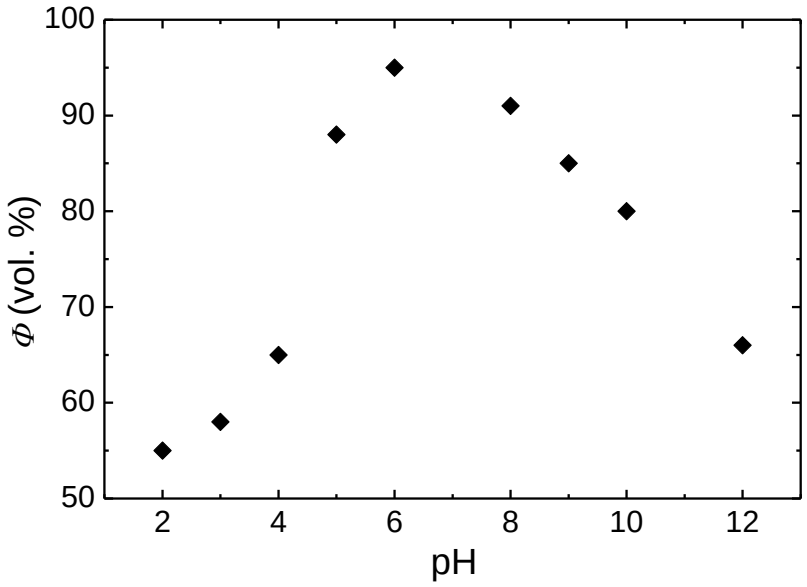


Figure. III.2 : Pourcentage en volume d'eau séparée après un temps d'équilibre (250 min) à divers pH et en l'absence du tensioactif cationique.

Le pH résiduel de la phase aqueuse après désémulsification est représenté graphiquement en fonction du pH initial sur la figure.III.3. Le graphique montre qu'il est constamment moins acide lorsque le pH initial est acide ou neutre, il est également moins basique lorsque le pH initial est basique. Ceci suggère que les composés tensioactifs natifs

présents dans le bitume adsorbé à l'interface huile-eau contiennent majoritairement des groupes fonctionnels acides tels que des fonctions carboxyliques.

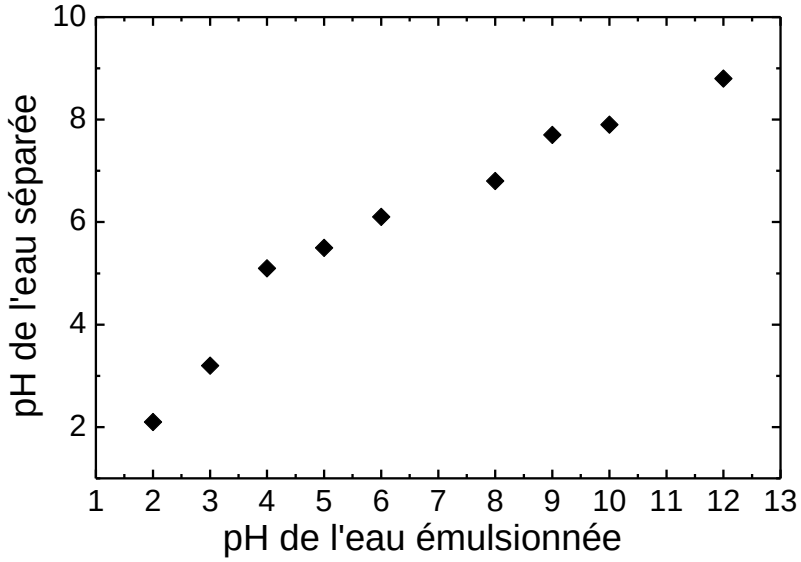


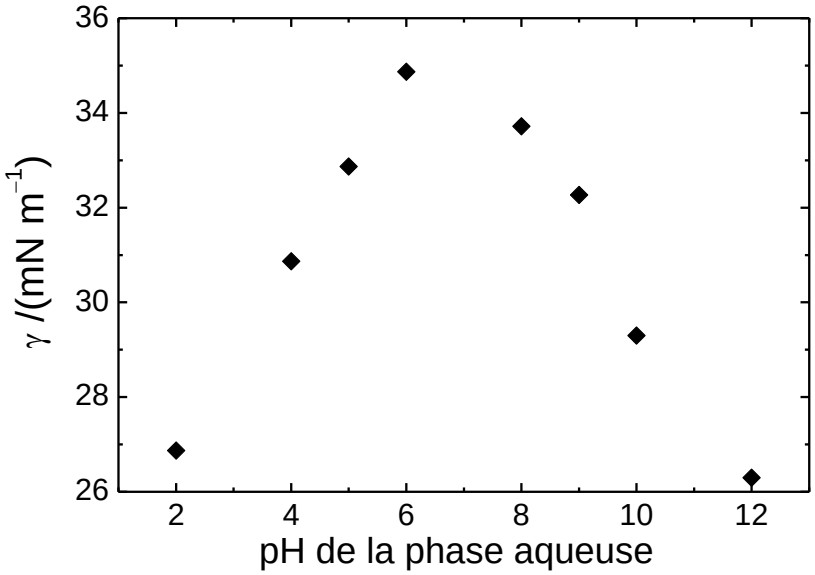
Figure. III.3 : pH de l'eau séparée par rapport au pH correspondant de l'eau émulsionnée initiale.

En fonction du pH, les charges des asphaltènes et des résines acquises à pH faible (cationique) et à pH élevé (anionique) améliorent le comportement hydrophile et l'activité de surface de ces composés. Ces derniers s'accumulent plus facilement à l'interface lorsqu'ils sont chargés. La figure III.4a représente la tension interfaciale mesurée à l'équilibre pour différentes valeurs de pH. Les valeurs les plus basses sont obtenues à pH d'eau très bas ou élevé (2 et 12). Pour les autres valeurs de pH, la tension interfaciale est plus élevée. Ces résultats peuvent indiquer que l'interface contient des quantités plus élevées de composés tensio-actifs natifs à des valeurs de pH très élevées ou faibles. La Figure.III.4b illustre la variation de la tension interfaciale en fonction du temps pour différentes valeurs de pH. Pour tous les systèmes, on observe que la tension interfaciale présente une diminution lente au cours de l'expérience en raison de la diffusion des molécules tensio-actives de la phase huileuse en vrac et de leur réorganisation à l'interface eau-huile. Le temps nécessaire pour l'adsorption et la réorganisation des molécules tensio-actives à l'interface a été calculé à partir des ajustements des courbes sur la figure III.4b avec l'équation exponentielle suivante **[7,8]**:

$$\gamma = \gamma_{eq} + (\gamma_0 - \gamma_{eq})e^{-t/\tau} \qquad \text{(III.1)}$$

Où γ est la tension superficielle, γ_0 est la tension superficielle initiale, γ_{eq} est la tension superficielle à l'équilibre et t est le temps caractéristique pour le processus de réorganisation **[11]**. τ est calculé à différents pH allant de 250 $m^2.s^{-1}$ à 400 $m^2.s^{-1}$ et est en accord avec celui obtenu dans la littérature **[9, 12]** qui ont constaté que la réorganisation des asphaltènes à l'interface huile-pétrole brut pourrait conduire à une diminution lente de la tension interfaciale sur une longue période de temps (102-105 s).

a)



b)

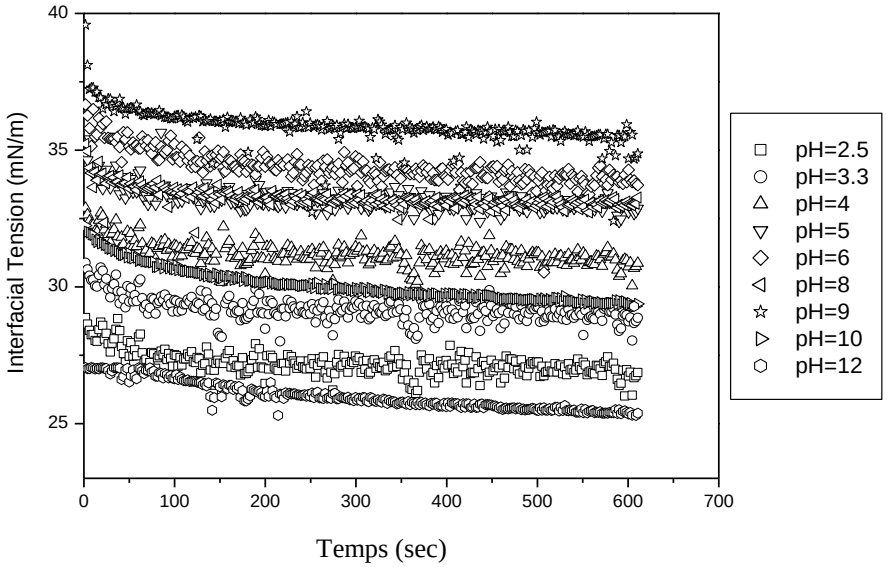
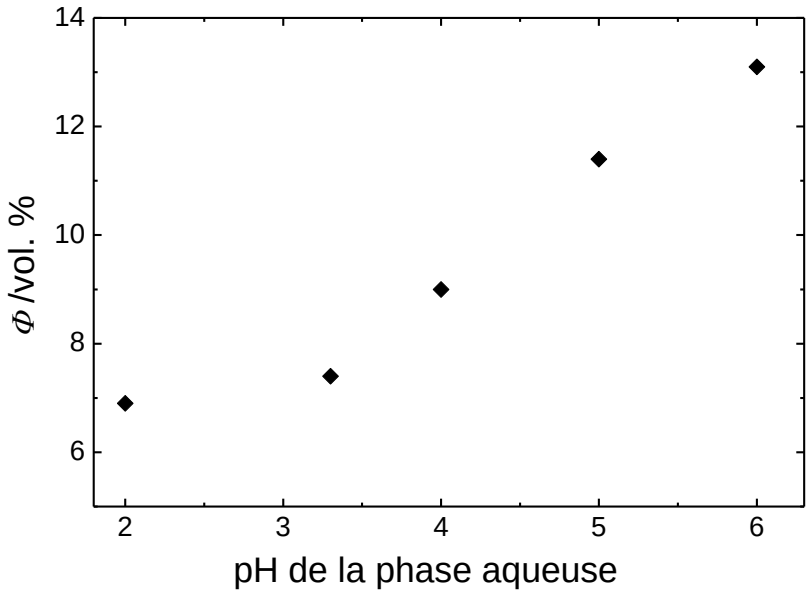


Figure. III.4 : Tension interfaciale eau-bitume en l'absence d'agent tensioactif à l'équilibre en fonction du pH (a) et en fonction du temps pour différents pH (b).

III.2.1.2. Effet du pH en présence de tensioactif

Les figures. III.5a et 5b montrent la variation du pourcentage de volume d'eau séparé (Fig.III.5a) et la taille moyenne des gouttelettes d'eau (Fig.III.5b) en fonction du pH acide de la phase aqueuse. L'inspection des figures indique que la stabilité de l'émulsion est meilleure lorsque la valeur du pH diminue vers des valeurs de plus en plus acides. En effet, lorsque le pH augmente de 2 à 6, le volume d'eau séparé, tel qu'indiqué à partir de l'essai en bouteille, augmente de 7 vol. % À 13 vol. %. En parallèle, la taille moyenne des gouttelettes mesurées par diffusion de la lumière laser augmentent de 14 µm à 30 µm dans le même intervalle de pH (2 à 6). Il convient de noter que la stabilité de l'émulsion industrielle telle que définie précédemment (préparée à pH 4) pourrait être améliorée simplement en abaissant le pH. Une image en microscopie optique de l'échantillon d'émulsion préparé en présence de 17 mmol L^{-1} de Dinoram-S et à trois pH différents (a) pHi= 2,5 ; b) pHi= 3,3 ; c) pHi= 4.0) est représentée dans la figure III.6. On remarque sur la figure III. 6a que la distribution de taille des gouttelettes semble être approximativement bimodale. Cependant, il convient de noter que le nombre des gouttelettes de faible diamètre prédomine, ce qui est un facteur de stabilité. En effet, la coalescence des grosses gouttelettes n'est pas favorisée dans un tel système et par conséquence, l'émulsion est plus stable. La taille moyenne de la population des gouttelettes de cette image (Fig. III.6a) est de l'ordre de 14 µm.

a)



b)

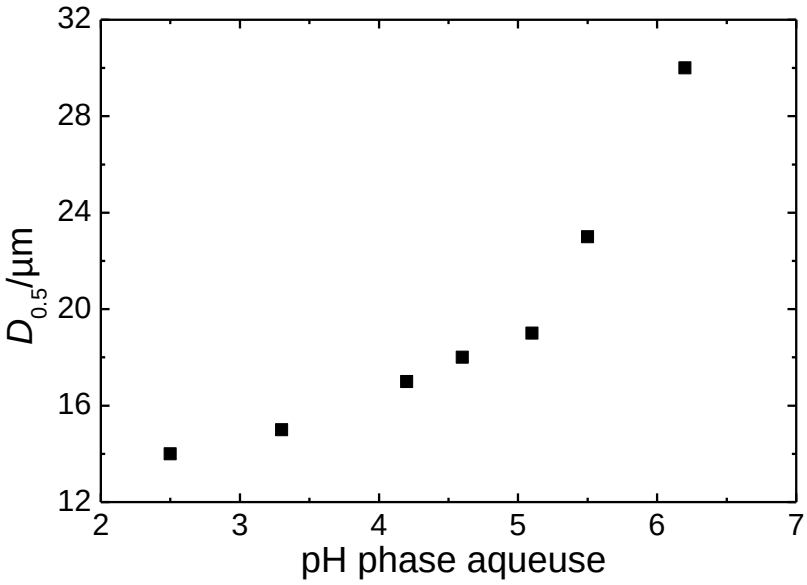
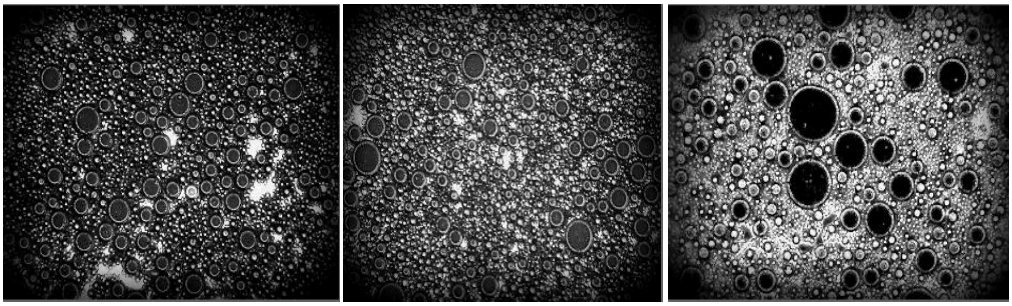


Figure. III.5 : Variation du volume d'eau séparé **(a)** et de la taille des gouttelettes d'eau dispersée **(b)** en fonction du pH acide de la phase aqueuse en présence d'un tensioactif cationique (17 mmol L^{-1}).



a) b) c)

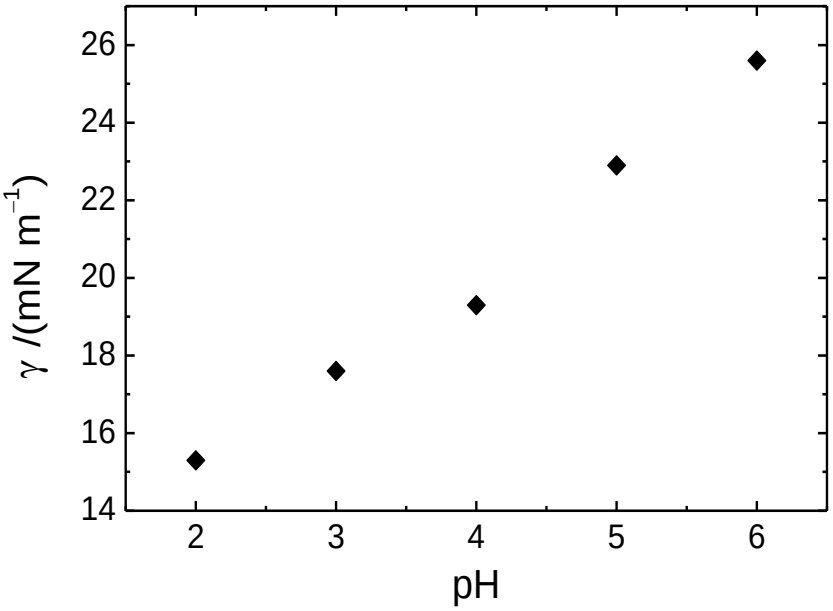
Figure. III.6 : Image microscopique de l'émulsion (eau dans le bitume)(17 mmol L^{-1} de Dinoram, a) pHi= 2.5 ; b) pHi= 3.3 ; c) pHi= 4.0).

L'influence de l'addition de tensioactif cationique sur la tension interfaciale bitume-eau mesurée à l'équilibre pour différentes valeurs de pH acides est montrée sur la figure.III.7a. La présence du tensioactif cationique affecte évidemment la tension interfaciale bitume-eau. Pour des valeurs de pH acides allant de 6 à 2, elle diminue de 25 mNm^{-1} à 15 mN m^{-1}. Ceci est généralement attribué à une co-adsorption à l'interface des composants tensioactifs natifs présents dans le bitume et à l'agent tensioactif cationique ajouté ionisé à faible pH **[13-16]**. Ce résultat est cohérent avec la stabilité des émulsions. A très faible pH (2), la tension interfaciale atteint la valeur la plus basse observée (15 mNm^{-1}), ce qui indique que dans ce cas la

concentration à l'interface des molécules tensioactives est la plus élevée pour la gamme de pH examinée **[15]**.Par conséquent, le film interfacial formé doit agir comme une barrière plus efficace pour empêcher la coalescence des gouttelettes d'eau à pH 2 qu'à pH 6, cet effet étant presque linéaire comme on peut le voir sur la figure III.7a. Ce résultat est cohérent avec la stabilité des émulsions observée par le test de bouteille.

La pente décroissante des courbes montrant les variations temporelles de la tension interfaciale de la figure III.7b présentent des comportements différents en fonction de la valeur de pH acide. A la valeur de pH la plus faible, la tension interfaciale diminue le plus rapidement au cours de l'expérience. Ce résultat confirme que, à ce pH, les molécules cationiques et les molécules tensioactives natives sont ionisées, et peuvent donc migrer rapidement vers l'interface. Le temps de réorganisation de ces molécules à l'interface eau-bitume est de 166 s pour un pH égal à 2. Cette valeur de τ doit être comparée à la valeur précédente déduite de la figure 4b pour le même pH en l'absence d'agent tensioactif. Il est beaucoup plus bas que prévu.

a)



b)

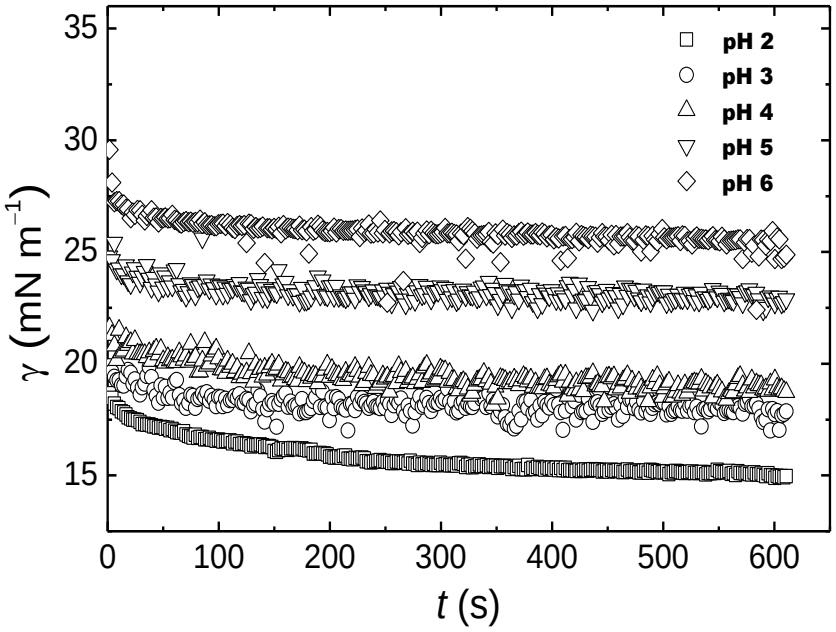


Figure. III.7 : Tension interfaciale eau-bitume en présence d'agent tensioactif (17 mmol L^{-1}) à l'équilibre en fonction du pH **(a)** et en fonction du temps pour différentes valeurs de pH acide **(b).**

Par ailleurs, il est très important de signaler que le pH de la phase aqueuse avant l'émulsification ne correspond pas au pH de la phase continue des émulsions après fabrication.

Ceci est d'autant plus vrai que le pH initial est élevé. Ce phénomène est principalement dû au partage des molécules de Dinoram S non chargées et de l'ion $R\text{-}NH_3^+$ entre les deux phases.

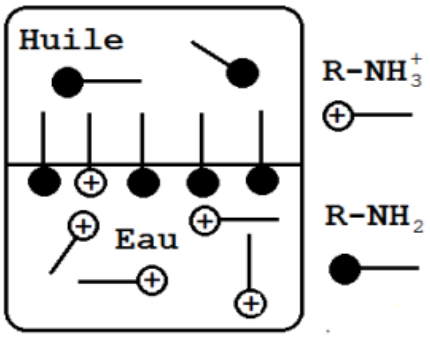


Figure III-8. Répartition des molécules de Dinoram S et de l'ion $R\text{-}NH_3$ avant l'émulsification.

En effet, le comportement de phase des systèmes tensioactif-eau-huile dépend des interactions hydrophile-lipophile à l'interface **[16].** Dans les systèmes qui dépendent du pH, le tensioactif est en général un mélange de deux espèces différentes: une non-ionisée, telle une amine grasse comme la Dinoram S, qui est en général très lipophile, et l'autre un sel ionisé, comme l'ion $R\text{-}NH_3^+$, qui est très hydrophile. Par conséquent, si la concentration de l'ion est très supérieure à la concentration de l'amine, par exemple à pH 2,5, il n'y a aucune différence entre les valeurs de pH avant et après l'émulsification (les quasis totalité des molécules se présentent sous la forme d'ions). Au contraire, à valeurs supérieures de pH, par exemple à pH 5, le rapport RNH_3^+/Dinoram S diminue. Par conséquent, le nombre des molécules de Dinoram S augmente et elles migrent vers l'interface en raison de leur affinité avec l'huile de vaseline, pendant que les ions RNH_3^+ restent préférablement en solution (figure III-9). Cet effet implique une diminution du pH de l'émulsion par rapport au pH initial de la phase aqueuse avant préparation.

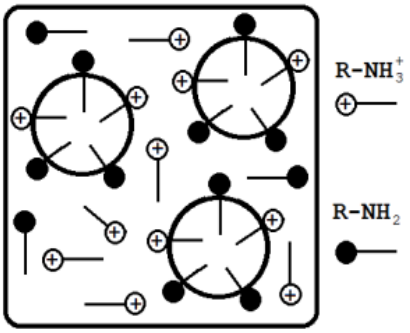


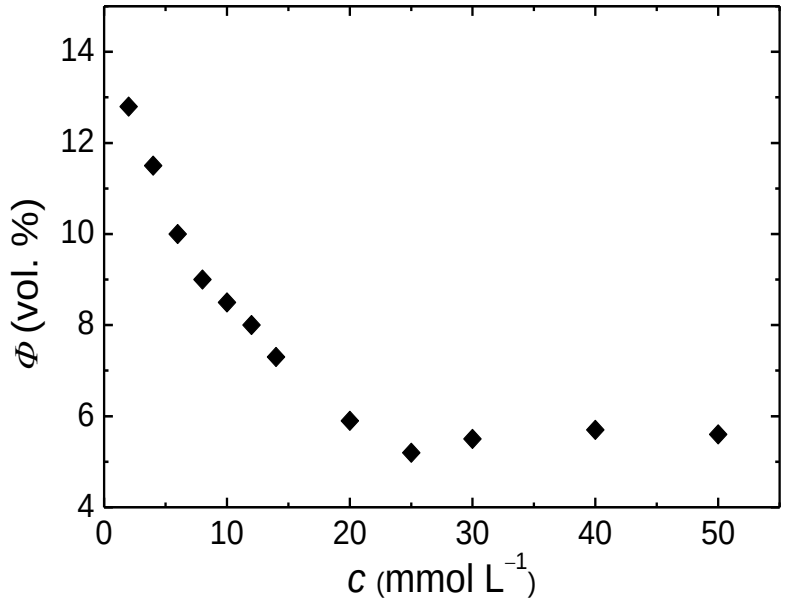
Figure III.9. Répartition des molécules de Dinoram S et de l'ion $R\text{-}NH_3$ dans les phases de l'émulsion.

III.2.2. Effet de la concentration en tensioactif cationique

Afin d'optimiser la concentration du tensioactif cationique ajouté pour obtenir la stabilité la plus élevée de l'émulsion de bitume, son influence en termes de stabilité à pH 2 a été étudiée. Le volume d'eau séparée et les variations de la taille des gouttelettes dispersées en fonction de la concentration de Dinoram S sont présentés respectivement sur les figures III.10a et 10b. Les données montrent une nette diminution des deux paramètres de stabilité de l'émulsion (volume d'eau séparé, et taille moyenne des gouttelettes dispersées) avec des concentrations croissantes de Dinoram jusqu'à 25 mmol L^{-1}. Au-delà de cette valeur, ils sont restés constants, indiquant que 25 mmol L^{-1} de Dinoram pourrait être la concentration optimale. A cette concentration, la stabilité de l'émulsion bitumineuse présente une amélioration relativement faible par rapport à la formulation d'émulsion industrielle puisque

le volume d'eau séparé et la taille de gouttelette dispersée ont été réduits de 7 vol. % à 5 vol. % et de 14 µm à 9 µm, respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de la tension interfaciale données dans la figure III.11 pour l'échantillon d'émulsion optimisé. De même, dans les conditions optimales de stabilité (25 mmol L^{-1}, pH 2), la tension interfaciale diminue seulement de 15 mN m^{-1} à 13 mNm^{-1}.

a)



b)

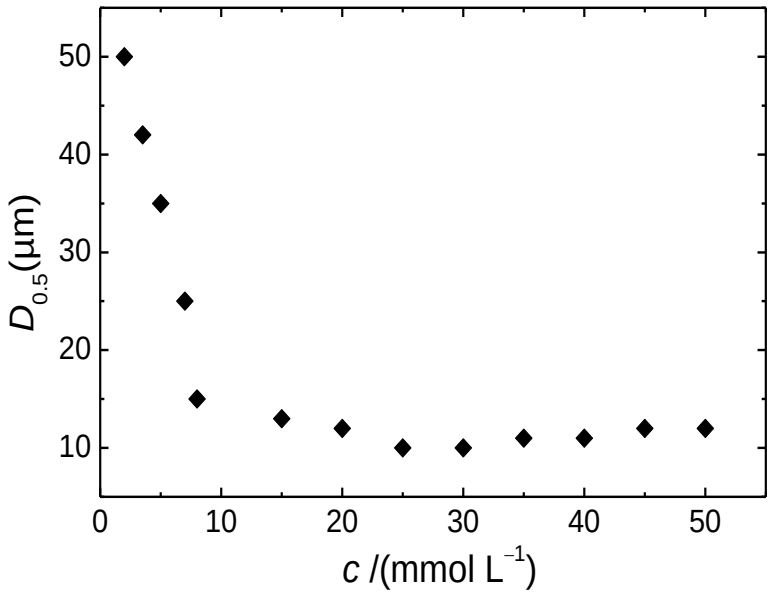


Figure. III.10 : Variation du pourcentage du volume d'eau séparé (a) et de la taille moyenne des gouttelettes de l'émulsion de bitume (b) en fonction de la concentration en tensioactif cationique, à pH 2.

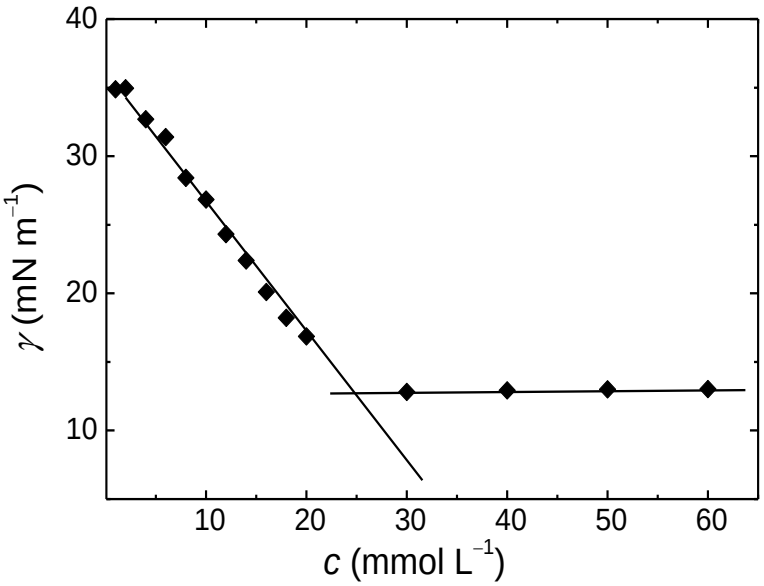


Figure. III.11 : Tensions interfaciales eau-bitume vs concentration d'agent tensioactif cationique à pH 2.

III.2.3. Effet de la vitesse de dispersion

Des émulsions ont été préparées à différentes vitesses d'agitation; En présence de 17 mM d'agent tensioactif (Dinoram S), les autres paramètres sont donnés sur la figure III.12. Cette figure montre l'effet de la vitesse de l'Ultra-Turrax sur la taille des gouttelettes d'émulsion **[17].** Les émulsions possédant les tailles de gouttelettes les plus grosses (110 µm) crément rapidement. Par conséquence leur rupture est observée en moins de 24 h. le cisaillement très élevé issu d'une augmentation de la vitesse de dispersion provoque une diminution de la taille des gouttelettes. Ainsi, la taille moyenne des gouttelettes diminue d'environ 15 à 50 microns lorsque la vitesse d'agitation de l'Ultra-Turrax augmente de 8 000 à 24 000 tr / min.

En effet, le système nécessite un cisaillement élevé pour produire des gouttes fines et des emulsions homogènes. Cependant, une grande quantité de mousse a été obtenue à 24000 tr / min. Afin d'éviter la formation de mousse au début de l'émulsification, l'augmentation de la vitesse d'agitation doit être effectuée progressivement. Une vitesse de 18000 tr / min a été adoptée pour ce processus.

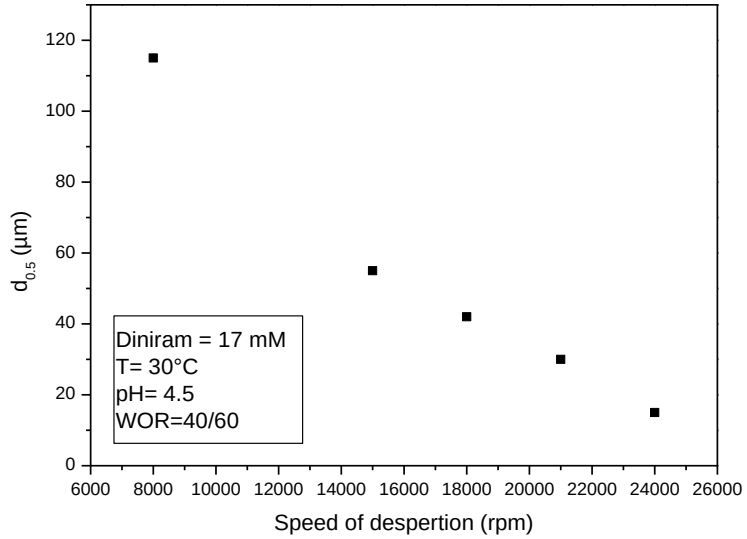


Figure III-12. Effet de la vitesse de dispersion de l'Ultra-Turrax sur la taille de goutte de l'émulsion.

III.2.4. Effet de la température d'émulsification

Pour des températures inférieures à 13°C, le tensioactif cationique (Dinoram) précipite en solution aqueuse (à pH 4,5), ce phénomène est probablement lié à la température de Krafft **[19].**

La figure III.13, montre l'effet de la température sur la taille des gouttelettes d'émulsion dans les conditions indiquées sur la figure. On remarque que la variation de la température entre 15 et 40 °C a peu d'effet sur la taille finale des gouttes de l'émulsion, (figure III-13).

Cependant, à 40 °C la production de mousse en parallèle de l'émulsification devient trop importante. Une température d'étude de 30 °C a été adoptée pour la suite des manipulations. .

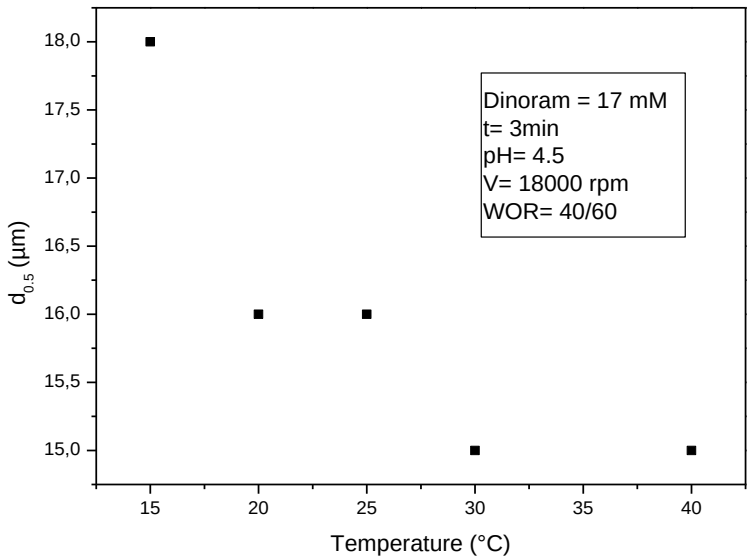


Figure III-13. Effet de la température d'émulsification sur la taille de gouttelette de l'émulsion.

III.2.5. Effet du temps d'émulsification

Dans cette expérience, le temps d'agitation a été étudié, tous les autres paramètres sont restés inchangeables **[20, 21].** Par conséquent, une petite diminution de la taille des gouttelettes de l'émulsion a été obtenue lorsque la durée de l'émulsification varie de 1 à 4 minutes (de 18 µm à 13 µm, respectivement). En effet, la taille de distribution des gouttelettes se resserre entre 1 et 2 minutes de temps d'agitation, puis aucun changement n'a été observé après ce temps. Par conséquent, nous avons limité à 2 minutes le temps d'émulsification.

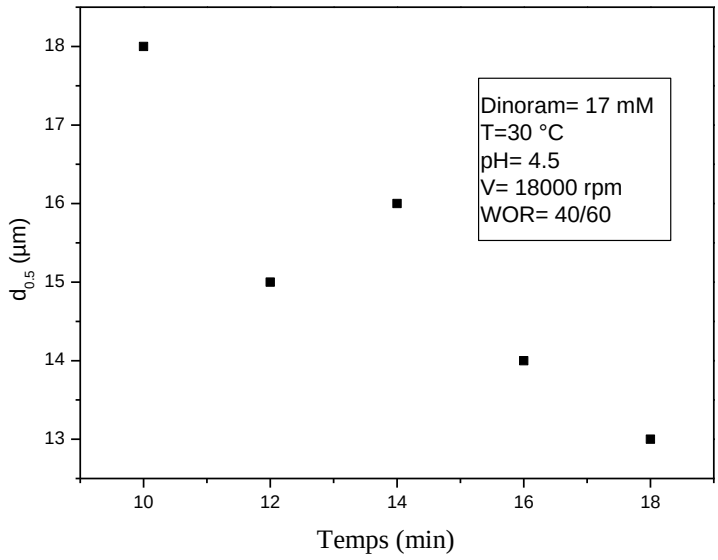


Figure III-15. Effet du temps d'émulsification sur la taille des gouttelettes de l'émulsion.

l'interface eau-bitume, conduisant à une tension interfaciale inférieure et une stabilité supérieure.

III.4 REFERENCES DU CHAPITRE III

[1] J. P. Gingras, , P. A.Tanguy, S. Mariotti, & P. Chaverot, Effect of process parameters on bitumen emulsions. *Chemical Engineering and Processing*, *44*, 979–986 (2005).

[2] T. F. Tadros, & B. Vincent, Emulsion stability. In P. Becher (Ed.), *Encyclopedia of emulsion technology*, vol. *1* (p. 129–268). New York, NY, USA: Dekker (1983).

[3] L. Didier : The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Advances in Colloid and Interface Science. 145, 42–82 (2009).

[4] C. Tsamantakis, J. Masliyah, A. Yeung, & T. Gentzis, Investigation of the interfacial properties of water-in-diluted-bitumen emulsions using micropipette techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, *284*, 176–183(2005).

[5] J. Weiss, & D. J. McClements, Influence of Ostwald ripening on rheology of oil-in-water emulsions containing electrostatically stabilized droplets. *Langmuir*, *16*, 2145–2150 (2000).

[6] J. E. Strassner, Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil–water emulsions. *Journal of Petroleum Technology*, *20*, 303–312 (1968).

[7] S. Acevedo, X. Gutierrez & H. Rivas, Bitumen-in-water emulsions stabilized with natural surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, *242*, 230–238(2001).

[8] G. Serrien, G. Geeraerts, L. Ghosh & P. Joos, Dynamic surface properties of adsorbed protein solutions: BSA, casein and buttermilk. *Colloids and Surfaces*, *68*, 219–233(1992).

[9] D. Arla, A. Sinquin, T. Palermo, C. Hurtevent, A. Graciaa & C. Dicharry, Influence of pH and water content on the type and stability of acidic crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, *21*, 1337–1342 (2007).

[10] M. Jeribi, B. Almir-Assad, D. Langevin, I. Hénaut & Argillier, J. F. Adsorption kinetics of asphaltenes at liquid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *256*, 268–272 (2002).

[11] R. E. Anton, & J. L. Salager, Phase behavior of pH-dependent systems containing oil-water and fatty acid, fatty amine or both. In Proceedings of the *4th World Surfactants Congress*, June 3–7, 1996 (pp. 244–256). Barcelona, Spain: AEPSAT (1996).

[12] X. Gutierez, F. Silva, M. Chirinos, J. Leiva & H. Rivas, Bitumen-in-water emulsions: An overview on formation, stability and rheological properties. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *23*, 405–418 (2002).

[13] S. Poteau, J. F. Argillier, D. Langevin, F. Pincet & E. Perez, Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil–water interface. *Energy & Fuels*, *19*, 1337–1341(2005).

[14] R. G. Dos Santos, A. C. Bannwart, M. I. Briceño, & W. Loh, Physico-chemical properties of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by mixtures of ionic and non-ionic ethoxylated nonylphenol surfactants and medium chain alcohols. *Chemical Engineering Research and Design*, *89*, 957–967 (2011).

[15] T. Fergoug, D. Bendedouch, E. Aicart : Characterization of the 1-heptodecafluorodecyl-pyridinium iodide in solution: Partial phase diagram and micellar properties from conductivity and surface tension. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 237, 95–103 (2004).

[16] T.F.Tadros : Applied Surfactants: Principles and Applications. Wiley-VCH (2005).

[17] S.H. Castro, R.M. Vurdela, J.S. Laskowski : The surface association and precipitation of surfactant species in alkaline dodecylamine hydrochloride solutions. Colloids and Surfaces. 21, 87–100 (1986).

[18] A.M. Gaudin, T.G. Decker: Contact angles and adsorption in the system quartz-water-dodecane modified by dodecyl ammonium chloride. Journal of Colloid And Interface Science. 24, 151–158 (1967).

[19] F.J.H. Skoog, R. Stanley, A. Crouch Douglas: Principles of Instrumental Analysis. Brooks/Cole Pub Co (2006).

[20] A. Bleier, E.D. Goddard, R.D. Kulkarni: Adsorption and critical flotation conditions. Journal of Colloid and Interface Science. 59, 490–504 (1977).

[21] R.E. Anton, J-L Salager: Phase Behavior of pH-dependent Systems Containing Oil-Water and Fatty Acid, Fatty Amine or Both. Présenté à 4th World Surfactants Congress (Barcelona, Spain, June 3-7, 1996) Proceedings, Barcelona (1996).

CHAPITRE IV

EXTRACTION DE Cd(II) PAR MEMMBRANE LIQUIDE EMULSIONNE

Dans le chapitre précédent nous avons optimisé expérimentalement les paramètres de la stabilité d'émulsion de bitume algériens, pour appliquer ces paramètres dans la formation des micro-émulsions utilisé à la séparation par membrane liquide. Le but de ce chapitre est d'étudier la description de l'ensemble des expériences effectuées, ainsi que l'optimisation des paramètres de séparation par membrane liquide émulsionnée. Une optimisation de procédé d'extraction de Cadmium pris, a eu lieu en traitant tous les paramètres opératoires influençant sur les expériences d'extraction et de séparation des ions métalliques, à partir de leur mélange synthétique. L'étude stœchiométrique des réactions d'extraction des ions de Cd(II) par D2EHPA a été faite, en présence du TritonX-100 comme tensioactif.

IV.1 INTRODUCTION

Avant d'entamer les essais d'extraction des ions Cd (II) par membrane liquide émulsionnée (MLE), nous avons tout d'abord déterminé les espèces susceptibles d'être formées en milieu aqueux, et ce afin de déceler d'éventuelles informations sur les mécanismes d'extractions de ce métal.

Aussi, ce travail montrera une évaluation entre les travaux antérieurs et les données semi-empirique, relevées du logiciel de spéciation de métaux **(MEDUSA_32.2010)**.

Les concentrations en ions métalliques, considérées par la présente étude, sont choisies en fonction de l'étude qui sera envisagée sur l'influence de la concentration de la phase d'alimentation sur l'extraction.

IV.2. PREDOMINANCE DES ESPECES METALLIQUES MISES EN JEU DANS L'EXTRACTION

D'après la littérature, le cadmium se présente sous sa forme libre (Cd^{+2}) dans les milieux aqueux légèrement acides, voire neutre (pH=7,8). Au-delà de ce pH, il forme des complexes de cadmium hydrosolubles. A pH supérieur à 10, le Cadmium (II) se précipite.

Les résultats de simulation de prédominance des ions métalliques en utilisant MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) sont donnés dans les figures IV.1, IV.2 et IV.3.

L'étude est faite à différentes concentrations en Cd(II).

D'après le logiciel MEDUSA, les résultats montrent que la prédominance du Cd (II) a montré que le Cadmium est sous sa forme libre dans des pH compris entre 0 et 8. Il est présent à une fraction de 99%.

Cette dernière diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de Cadmium. Alors, un précité de $Cd(OH)_2$ est observé à des pH supérieurs à 8. On constate que le cadmium se dépose à partir de pH=4. En effet, d'autres complexes hydrosolubles de Cd(II) apparaissent tels $CdOH^{+}$, $CdOH^{+3}$.

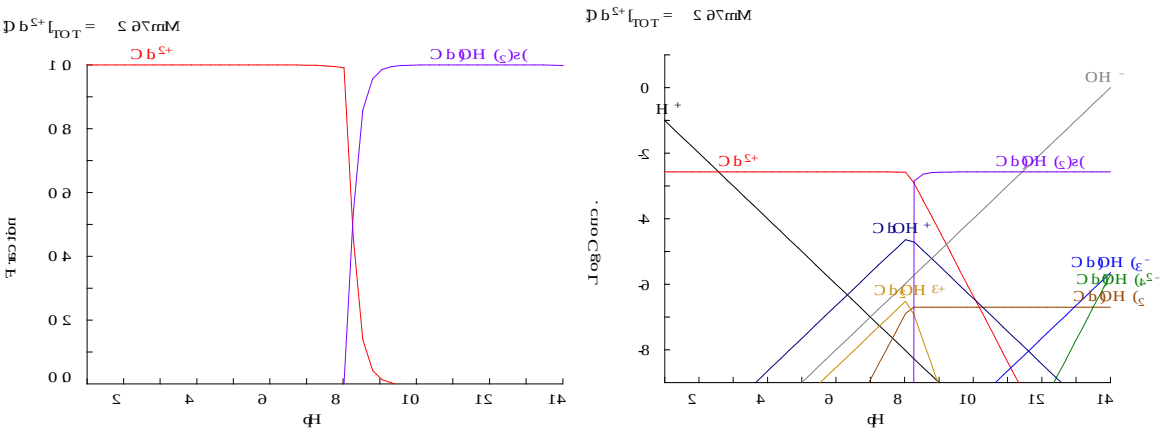


Figure IV.1: Fraction **(a)** et logarithme de concentration **(b)** d'espèces métalliques en fonction du pH. $[Cd^{2+}]$=300 ppm.

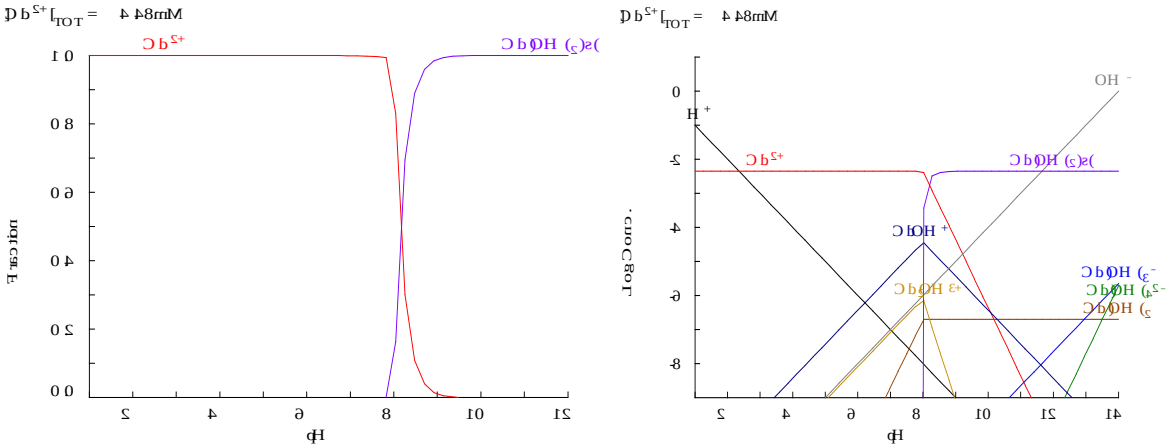


Figure IV.2: Fraction **(a)** et logarithme de concentration **(b)** d'espèces métalliques en fonction du pH. $[Cd^{2+}]$=500 ppm.

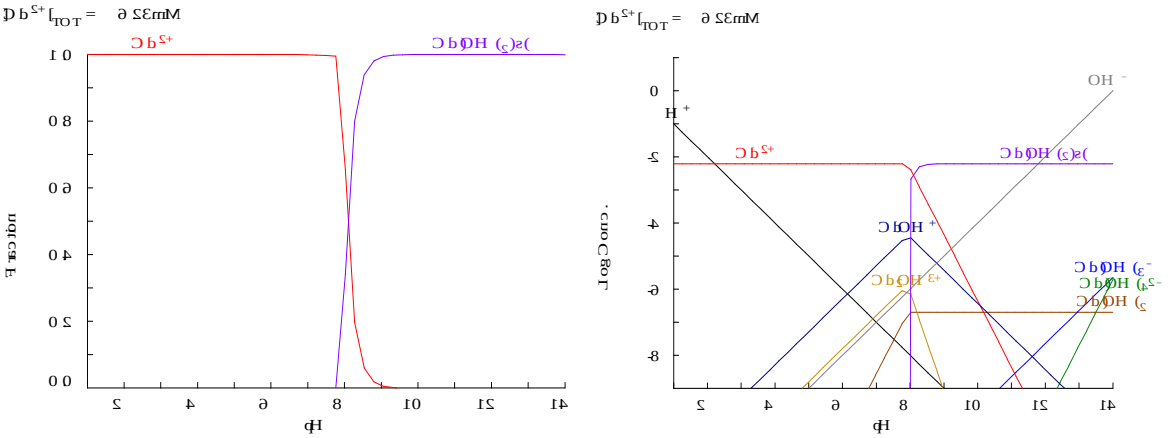


Figure IV.3: Fraction **(a)** et logarithme de concentration **(b)** d'espèces métalliques en fonction du pH. $[Cd^{2+}]$=700 ppm.

IV.3. ETUDE DE L'EXTRACTION DES IONS METALLIQUES

Cette étape consiste à évaluer les résultats de l'extraction des ions de Cd(II) par membrane liquide émulsionnée (MLE).

IV.3.1. Effet de la concentration du tensio-actif

Dans notre travail, les expériences ont été réalisées en variant la concentration du tensioactif et en fixant les concentrations de l'extractant (D2EHPA) à 1% m/m pour Cd(II). La figure IV.4 montre l'influence de la concentration du tensioactif, dans la phase membranaire, sur le rendement d'extraction de Cd(II).

Les résultats donnés dans la figure IV.4 montrent que les rendements d'extractions évoluent avec la concentration du tensioactif. Au-delà de certaines concentrations en Triton X-100, les rendements d'extractions des ions métalliques diminuent. Nous avons obtenus un rendement maximal de : 98,04% à 1 % m/m en tensioactif pour les ions de Cd(II). Ce résultat est prévisible, car on s'attendait à ce que l'émulsion sera stabilisée avec l'augmentation de la concentration en tensio-actif au-delà de sa concentration micellaire critique (CMC).

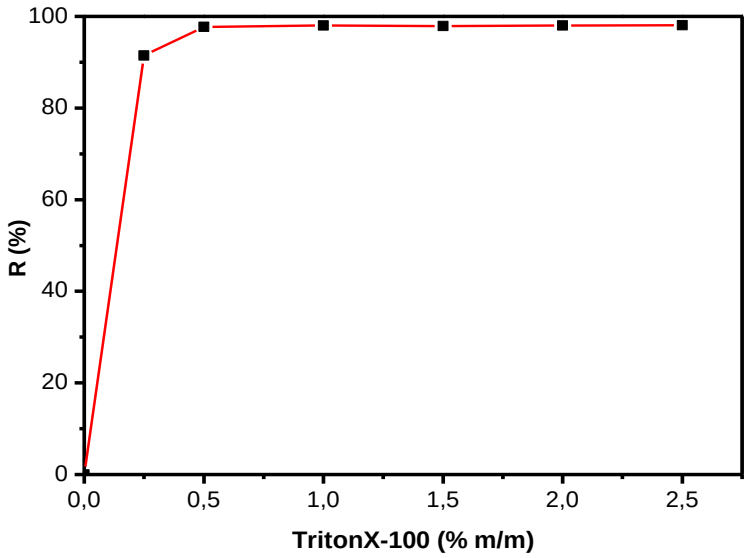


Figure IV.4 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de Cd^{+2} ; $[Cd^{2+}]$=500ppm.

Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs **[1].** Cependant, d'autres auteurs **[2, 3]** ont montré que la présence d'excès de molécules de tensioactif à l'interface organique-épuration engendre une grande occupation interfaciale, ce qui augmente la résistance à l'interface. Cette augmentation ne favorise pas la cinétique d'extraction, entraînant une

diminution de la capacité de diffusion des complexes dans la phase organique, ce qui réduit le coefficient de transfert de masse **[4, 5].** Des études antérieures ont montré qu'à de fortes concentrations en tensio-actif, la viscosité de la membrane liquide augmente, ce qui conduit à diminuer le rendement d'extraction du chrome(VI) **[6].** Par conséquent, les concentrations de Triton X-100 ont été prises 2,5 %m/m pour Cd(II).

IV.3.2. Effet de la concentration d'extractant

Le choix du transporteur est un critère déterminant dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE). Le transporteur ou l'extractant doit former un complexe avec le métal soluble dans la phase membranaire organique et insoluble dans les phases aqueuses interne (épuration) et externe (alimentation) **[7].** Il a été observé que la concentration d'extractant dans la phase membranaire joue un rôle important dans l'extraction des systèmes de MLE **[8]**. Pour étudier cet effet, on a fait varier la concentration de D2EHPA dans l'intervalle de 0,25 à 2,5 % m/m, où les concentrations de Triton X-100 ont été fixées t à 2,5 m/m. Les résultats sont illustrés dans les figure IV.5.

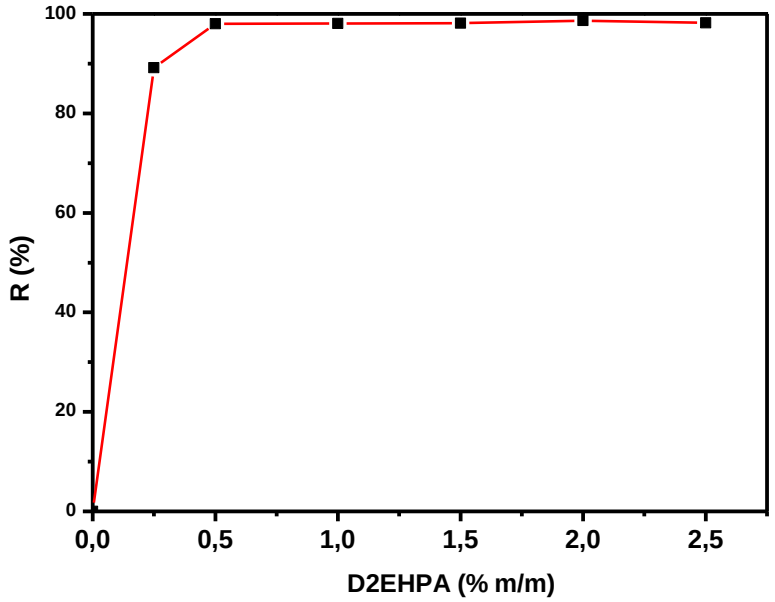


Figure IV.5 : Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de Cd^{+2} $[Cd^{2+}]$=500ppm.

Nous avons observé que le taux de transport des ions de Cd(II) augmente avec l'augmentation de la quantité de D2EHPA dans la phase membranaire. Il atteint une valeur maximale de 97,66 % à une concentration de D2EHPA égale à 2% m/m. On remarque qu'en

augmentant la concentration de D2EHPA, le rendement d'extraction devient pratiquement constant à des concentrations élevés.

Une augmentation de la concentration en D2EHPA, dans la phase membranaire, augmente la capacité d'extraction. D'autre part, l'augmentation de la concentration en extractant au-dessus de seuil diminue la stabilité de l'émulsion, et par conséquent diminue le rendement d'extraction. Cela est dû à la compétitivité entre les molécules de D2EHPA et celles du tensioactif vue que le D2EHPA possède des propriétés tensioactives. Ainsi, la tension interfaciale va augmenter, conduisant à la formation des gouttelettes larges dans le globule l'émulsion qui deviennent instables **[9]**. Ces résultats sont en bon accord avec ceux donnés précédemment **[10-12]**. Des auteurs ont montré que lorsqu'on dépasse la concentration admissible, les gouttelettes d'émulsion se gonflent, ce qui dilue la phase d'épuration et par conséquent diminue le rendement d'extraction. Aussi l'augmentation de la concentration d'extractant augmente la viscosité ce qui affecte la membrane liquide. Ces conclusions sont en accord avec celles des travaux antérieurs **[13, 14].**

L'expérience nous a montré que l'extraction par le D2EHPA est avantageuse, car il est un transporteur interfacialement actif. Il réduit la tension interfaciale à des concentrations inférieures à 2,65. 10^{-2} M pour l'extraction de Cd(II). Ceci a justifié le choix de l'extractant D2EHPA. En conclusion, les ions de Cd(II) ont été extraits à un rapport D2EHPA/Triton X-100 égale à 2.

IV.3.3. Effet de la nature du solvant

Bien que des expériences aient été réalisées avec des diluants aromatiques, les diluants aliphatiques sont généralement préférés en raison de l'insolubilité dans l'eau et la meilleure stabilité de l'émulsion **[9, 15]**. La viscosité et la densité des diluants sont des principaux paramètres qui assurent l'épaisseur et la perméabilité de la membrane pour l'ion métallique **[16]**. Différents diluants organiques produisent des changements dans la stabilité de l'émulsion, le pourcentage de transport, le facteur d'enrichissement et le gonflement **[11]**. Des diluants polaires et apolaires ont été testés dans la préparation de la membrane liquide émulsionnée.

Nous avons commencé d'étudier l'effet du diluant sur l'extraction du Cd(II) où trois solvants présentant les caractéristiques suivants ont été utilisés : Dichlorométhane (polarité: p= 3,1) **[17];** viscosité: η(cP) = 0,44 **[18]** et densité (g/cm3): ρ = 1,327 **[19])**, chloroforme (p= 4,1) **[17]**; η = 0,5387 **[20];** ρ = 1,4797 **[20]**), kérosène (p = n/a) **[21]**; η = 1,62 **[22]**; ρ = 0,81

[22]). La figure IV.6 représente l'évolution du rendement d'extraction du Cd(II) en fonction de la nature du diluant.

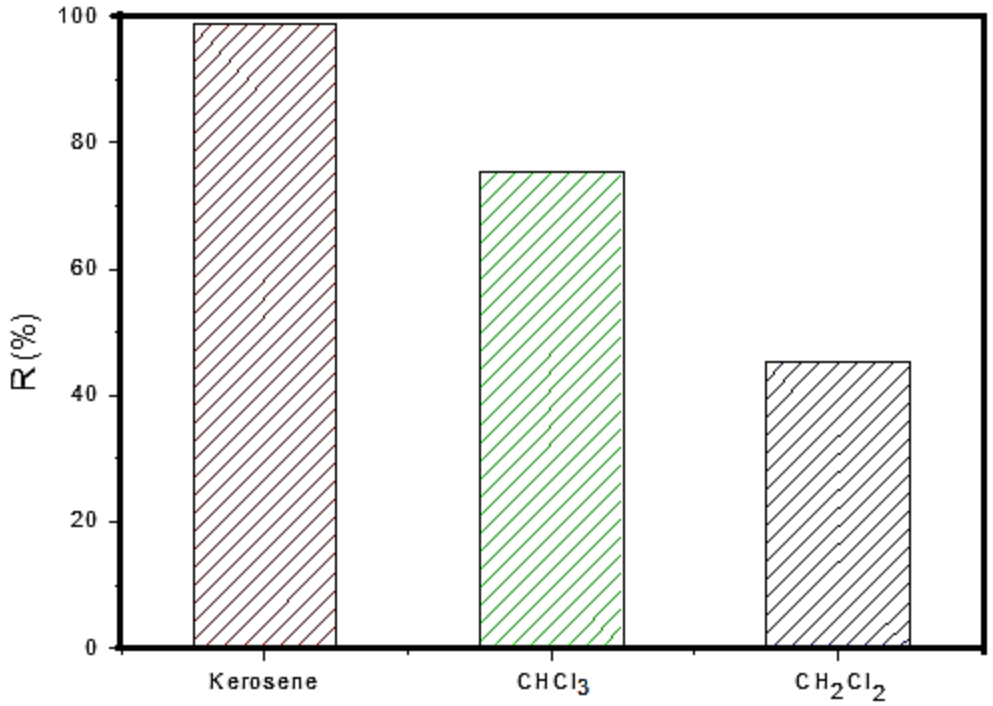


Figure IV.6 : Influence de la nature de solvant sur l'extraction de Cd^{+2} [Cd^{2+}]=500ppm ; [D2EHPA/Triton X-100=2].

Les résultats ont montré que les ions de Cd(II) ont été transportés à 79,74% lors de l'utilisation du chloroforme comme solvant. Ceci a été attribué à la polarité et la viscosité du solvant. La théorie a montré que le D2EHPA existera sous la forme monomère dans les solvants polaires avec un bon coefficient de diffusion dont la complexations du métal est plus élevée, et par conséquent l'extraction est plus efficace **[25]**. Ces conclusions n'ont pas été confirmées dans la présente étude. Le chloroforme est un solvant polaire devrait donner le meilleur rendement d'extraction des ions de Cd(II). En effet, il est plus dense, favorable à concevoir une émulsion de type Huile dans Eau (H/E), en présence de Triton X-100 comme agent tensio-actif. Ce faible transport des ions de Cd(II) a été attribué à la viscosité.

L'extraction des ions de Cd(II) par le D2EHPA, en utilisant le kérosène comme solvant dans la préparation de la membrane liquide émulsionnée, a donné de bons résultats. Ceci est dû à l'effet de solvatation, où le D2EHPA était bien solvate dans la solution membranaire, ce qui mène à améliorer le transport à l'interface. D'autre part, le kérosène est un bon diluant.

Nous avons constaté que le choix du solvant est délicat car un bon solvant tendre probablement à éliminer l'extractant de l'interface lorsqu'il est fortement solvaté. Cela aurait

un effet négatif sur l'équilibre d'extraction. Autrement, un solvant d'une faible solvatation n'aura pas la capacité de dissoudre suffisamment d'extractant dans un procédé d'extraction industriel. Ainsi, les interactions entre solvant-extractant, solvant-tensioactif, ou n'importe quelle combinaison peuvent être significatives, et donc il est très difficile de tirer une conclusion claire sur cet effet, telle rapportée ailleurs **[26].**

En conclusion, le choix du diluant était le kérosène en raison de son rapport polarité / viscosité / densité harmonieux.

IV.3.4. Effet de la vitesse d'agitation de la phase membranaire sur la formation d'émulsion

La vitesse d'agitation influe sur la formation des gouttelettes d'épuration dispersées dans le globule d'émulsion, lors de la préparation de la phase émulsionnée. Elle affecte la stabilité de la membrane et le taux de transfert d'ion métallique par la technique de membrane liquide émulsionnée **[9]**. Donc, la vitesse influe sur l'extraction et la formation précise de l'émulsion sera essentielle à la réussite du processus de MLE. Les vitesses d'agitation allant de 8000 à 24000 tpm, donneront des gouttelettes de taille moyenne qui deviendra plus petite avec l'augmentation de temps d'émulsification **[27].**

Les résultats des expériences de l'influence de la vitesse d'agitation sur la formation d'émulsion, sont portés dans les figures IV.7 pour les ions de Cd(II). On observe que la stabilité de l'émulsion augmente lorsque la vitesse d'agitation passera de 8000 à 24000 tpm. En effet, une vitesse d'émulsification efficace conduira à une bonne dispersion des gouttelettes de la phase interne dans la membrane **[28],** ce qui donne une bonne stabilité de l'émulsion. Alors, lorsque ces gouttelettes deviennent plus petites, elles auront beaucoup plus de temps à produire la coalescence. Ceci donnera une surface de contact importante pour l'extraction et donc obtenir une meilleure récupération des ions métalliques **[29].** D'autre part, quand la vitesse d'émulsification augmente au-delà de 20000 tpm, la stabilité de l'émulsion diminue (figure IV.7). Des auteurs ont constaté que l'émulsion a une forte tendance à se casser lorsque la vitesse d'agitation est élevée **[30].** Ce changement est dû à l'augmentation de l'effet du gonflement causé par le transport des molécules d'eau à partir de la phase d'alimentation.Ceci est en bon accord avec les résultats donnés antérieurement **[11].**

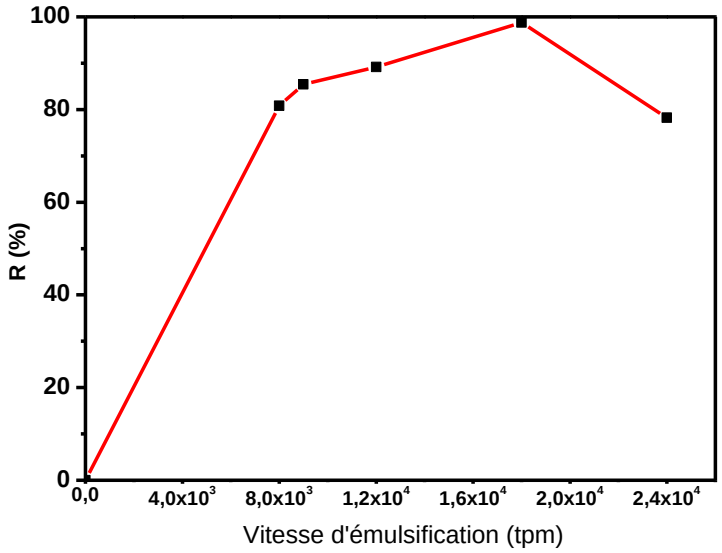


Figure IV.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur la formation de l'émulsion Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2].

IV.3.5. Effet de temps d'agitation de la phase membranaire sur la formation d'émulsion

Le temps d'agitation de la membrane liquide est un des paramètres les plus importants dans le processus MLE car il régit la maturation des globules d'émulsion **[11,31].** L'effet de ce paramètre sur le taux de transport des ions de Cd(II) est représenté sur les figures IV.8. D'après ces dernières, la stabilité de l'émulsion augmente avec l'augmentation de la durée de la formation des gouttelettes d'épuration. En effet, le rendement d'extraction a augmenté avec la durée d'émulsification pour atteindre 94% pour Cd(II) à 10 min de temps d'agitation, nécessaire pour assurer la formation complète des gouttelettes.

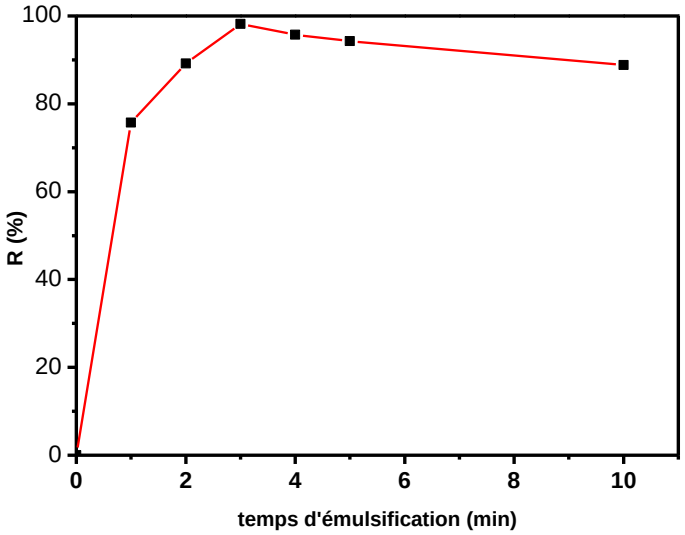


Figure IV.8 : Effet de temps d'agitation sur la formation d'émulsion : Cd^{+2} [Cd^{2+}]=500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2].

Pour des temps d'agitation faible (<3 min), la stabilité relative de l'émulsion est due à la taille des gouttelettes internes qui est grande provoquant ainsi le phénomène de coalescence **[28]**. Une augmentation de temps d'agitation au-delà de 3 minutes réduit la stabilité de l'émulsion. Ceci est attribué à la taille des gouttelettes qui devient plus petite. En effet, le volume de la phase d'épuration des gouttelettes internes sera faible et donc le taux de transport des ions métalliques diminue. Selon d'autres auteurs **[32]**, ce phénomène peut être expliqué par le cisaillement interne élevé conduisant à un très grand nombre de petites gouttelettes, ce qui est propice à leur diffusion en phase externe (phase d'alimentation).

IV.3.6. Effet de la concentration de la phase d'épuration

Comme l'étape d'extraction se produit à l'interface entre la solution d'alimentation et la membrane liquide, l'extraction du métal exige nécessairement une étape de dé-extraction simultanée, à l'interface entre la membrane et la solution d'épuration. Dans cette étape, l'extractant est régénéré et le métal est épuré **[6, 33].** La capacité de la membrane à extraire le métal est limité par la concentration de la phase interne. L'influence de la concentration d'acide sulfurique sur l'extraction de Cd(II) est donnée par les figures IV.8. D'après ces dernières, il est clair que le taux de transport des ions métalliques par MLE dépend de la concentration de H^+ dans la phase réceptrice. Lorsque la concentration en acide sulfurique passe de 0,1 à 0,5M, le taux de transport des ions métalliques augmente. Après cette concentration, le rendement d'extraction chute. Ceci est dû à l'augmentation de la force

motrice (gradient de H^+) qui va causer la cassure du complexe métallique D2EHPA-métal et par conséquent la libération des ions métalliques d'où le rendement d'extraction diminue **[34].** Aussi d'autres travaux ont montré que cette diminution est due à l'instabilité de l'émulsion à cause de gonflement des gouttelettes d'émulsion qui seront susceptibles d'être casser **[35].**

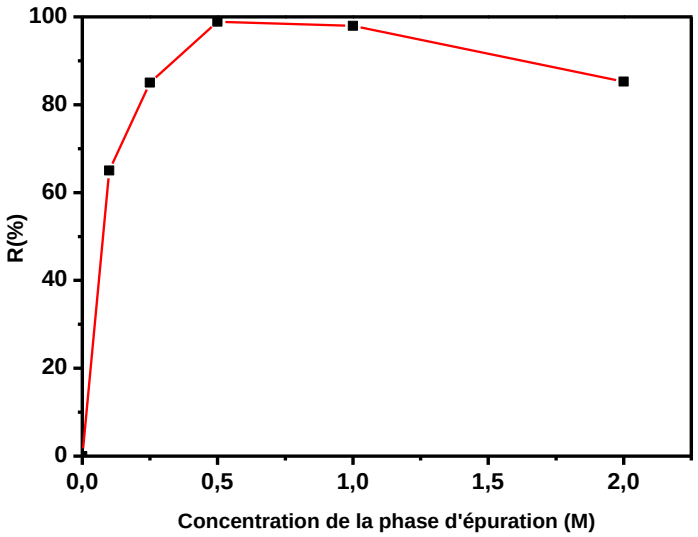


Figure IV.9 : Effet de la concentration d'acide sur l'extraction de Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2].

L'augmentation de l'acidité de la phase interne à un certain niveau augmentera l'efficacité d'extraction en raison de la différence de potentiel chimique entre les phases interne et externe. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés sur l'extraction du cobalt en utilisant l'acide sulfurique à 0,5 M qui a donné une faible cassure de l'émulsion **[13].**

D'après la figure IV.9. Le taux de transport des ions métalliques a augmenté lorsque la concentration en acide est progressivement augmentée jusqu'à 0,5 M. Ceci est dû aux mécanismes d'extraction Cd(II), par le D2EHPA dans le kérosène, Cependant, pour des acidités élevées, l'extraction diminue en raison du problème de gonflement de la membrane. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la différence de force ionique entre les phases interne et externe. Ceci entrainera plus de quantités d'eau à travers la membrane menant au gonflement des gouttelettes internes et produisant la coalescence. Aussi, la différence de pression osmotique entre les phases interne et externe est plus probablement responsable de ce gonflement **[27,36].**

IV.3.7. Effets du temps de contact et de vitesse d'agitation de la phase d'alimentation

La vitesse d'agitation de la phase aqueuse d'alimentation influe sur le transfert de masse au cours de la réaction d'extraction. La stabilité de l'émulsion est aussi liée au temps de contact dans le processus d'extraction **[37]**. Les conclusions tirées précédemment ont été prises en considération dans l'étude de l'effet d'agitation de la phase d'alimentation sur l'extraction. Les effets du temps de contact et de vitesse d'agitation sur la réaction d'extraction de Cd(II), ont été étudiés. Les résultats du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction de la vitesse d'agitation à différents temps, sont donnés par les figures IV.10. On remarque que les rendements d'extraction des ions métalliques par D2EHPA/Triton X-100 augmentent avec le temps de contact. Pour l'extraction de Cd(II), le rendement d'extraction maximal par D2EHPA/Triton X-100 est de 97,70%, obtenu sous une vitesse d'agitation de 200 tpm durant 30 min.

On constate que lors de l'extraction du Cd(II), les rendements croient avec la vitesse d'extraction durant les premières trente minutes. Après, les profils des courbes de Cd(II) ne changent pas. L'augmentation de la vitesse d'agitation de 100 à 300 tours par minute augmente les forces de cisaillement qui agissent sur le globule d'émulsion et conduisent à la formation des globules de petite taille, dans la phase externe. Cela permettra d'améliorer la zone interfaciale entre les phases d'alimentation et membranaire, et donc d'augmenter le taux de transfert de masse **[7].** Lorsque la vitesse d'agitation atteint 100 tours par minute, le profil de concentration ne change pas trop, au cours de ses premières trente minutes d'extraction. Ceci indique que l'effet de fluide à la résistance de transfert de masse devient négligeable **[38].** Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres travaux antérieurs **[39].**

En augmentant encore la vitesse d'agitation à 300 tpm, le taux de transport des ions métalliques diminue. Plusieurs auteurs ont montré qu'une vitesse d'agitation excessive produit la coalescence et enfin la rupture des globules d'émulsion **[40,41].** Une étude est faite sur l'extraction du chrome a montré qu'une bonne stabilité est obtenue dans la gamme de 200 à 275 tpm **[42]**. On conclut que la vitesse d'agitation optimale qui donne une meilleure stabilité dépend des conditions de paramètres utilisés, tels que les compositions d'émulsion, l'équipement, et le type de métal à extraire **[27].**

La stabilité d'émulsion est aussi fonction du temps de contact. Nous avons noté que, à t_{40} (temps requis pour l'extraction de 40% du métal), 97,70% des ions Cd(II) ont été extraits, ce qui rend la réaction d'extraction des ions de Cadmium très rapide. Alors, le taux de transport des ions métalliques devient indépendant du temps de contact d'où le temps d'équilibre de la réaction d'extraction est rapidement atteint.

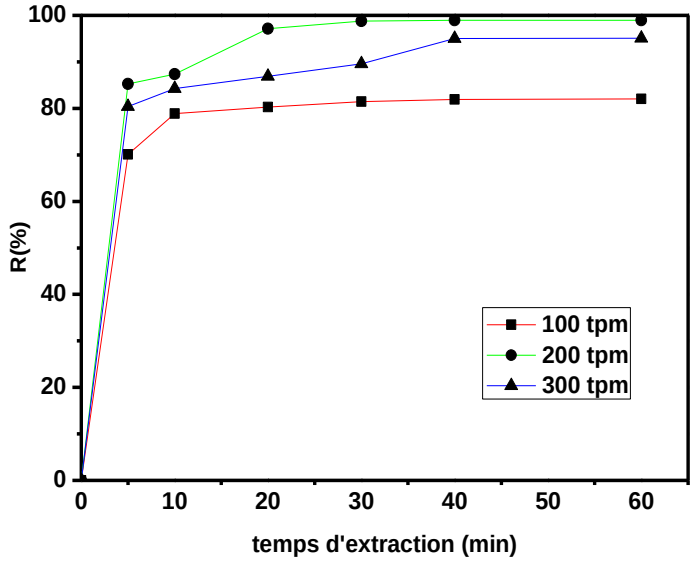


Figure IV.10 : Effets de la vitesse d'agitation et du temps de contact sur l'extraction de Cd^{2+} $[Cd^{2+}]$=500ppm ; [D2EHPA/Triton X-100=2].

Autrement, un long temps de contact favorise le transport de grandes quantités d'eau vers la phase interne d'épuration en causant le gonflement et la cassure d'émulsion **[43,44]**. Donc le temps de contact devrait être optimal.

Les expériences de l'évolution de l'extraction des ions de Cd(II) en fonction de la vitesse d'agitation et le temps de contact, ont montré que dans l'extraction du Cd(II), le rendement augmente en passant à une vitesse de 200 tpm. Il atteint 97,7% à 40 min d'agitation. En effet, les conditions optimales de vitesse d'agitation et du temps de contact pour l'extraction des ions de Cd(II), Ceci est attribué à la différence dans leurs potentiels ioniques et leurs constantes de diffusion, pendant le transfert de masse.

IV.3.8. Effet de la concentration de la phase d'alimentation

L'extraction des ions métalliques, dans le processus de MLE, est directement liée au gradient de concentration qui est la force motrice entre les phases interne et externe. Il est prévu que la variation de la concentration du métal dans la phase externe peut affecter le taux de transfert de masse via la membrane liquide émulsionnée **[45]**. L'influence de la concentration initiale de la phase d'alimentation (phase externe) sur extraction de Cd(II), est donnée par la figure IV.11.

On observe que le taux de transport des ions de Cadmium diminue quand le contenu initial de la phase d'alimentation en Cadmium passe de 300 à 700 ppm (figure IV.11). A une concentration de Cadmium égale à 300 ppm, le rendement d'extraction est maximal. Il est de 99%, à partir d'une concentration initiale de 500ppm, à 40 minutes d'agitation Ce dernier reste le même dans le cas d'extraction à partir de d'autres concentrations initiales en métal. Alors, le temps d'équilibre est de 40 min. Dans le cas d'une concentration initiale en Cadmium égale à 700 ppm, le rendement est de 57%.

Donc, lorsqu'on concentre la solution d'alimentation en Cadmium, on perd environ 30% de rendement d'extraction. Ceci est dû à la saturation des gouttelettes internes des globules d'émulsion qui est atteinte plus rapidement pour des concentrations élevées dans la phase externe.

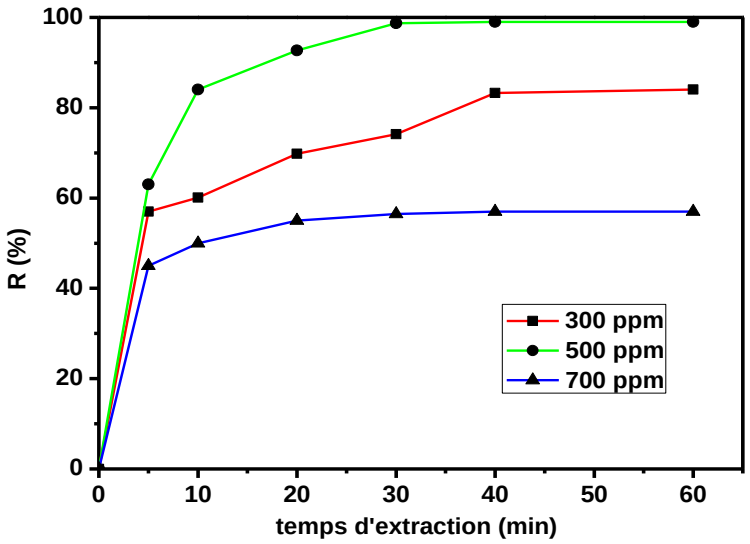


Figure IV.11 : Effet de la concentration de la phase d'alimentation de Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500 ppm; [D2EHPA/Triton X-100=2].

En effet, lorsque la concentration en ions métalliques est élevée, le complexe métallique devra diffuser à travers la solution membranaire vers une région plus profonde du globule pour libérer de métal dans la solution d'épuration. Ceci suggère que la résistance de transfert de masse dans le globule d'émulsion sera important **[46].** En revanche, plus le parcours de diffusion dans les globules d'émulsion augmente, les gouttelettes internes de la région périphérique seront saturées plus rapidement **[47,48].**

IV.3.9. Effet du pH de la phase d'alimentation

Le pH est un paramètre important dans le transport des ions métalliques par MLE en utilisant le D2EHPA comme extractant **[10]**. Son importance apparait dans la nature d'espèce métallique, présent dans la solution aqueuse, ainsi que le groupement fonctionnel de l'extractant. Le D2EHPA est un acide organophosphorique, il libère les H^+ pour transporter le métal en formant le complexe métallique **[25].**

Les résultats sont donnés dans la figure IV.12, on constate que, l'extraction des ions de Cd(II) évolue avec l'augmentation du pH initial de la phase d'alimentation de 2 à 8,2 (figure IV.12). Alors, l'extraction maximale est obtenue à pH égale 7,6. Au-delà de ce pH, le rendement diminue. Ceci est attribué à l'augmentation de l'acidité du milieu car l'avancement de la réaction d'extraction fait diminuer le pH de la phase aqueuse. Donc, on assistera à une désextraction du Cd^{2+} par le D2EHPA. Ceci est dû aux propriétés physicochimiques de ce dernier qui agit par un échange cationique.

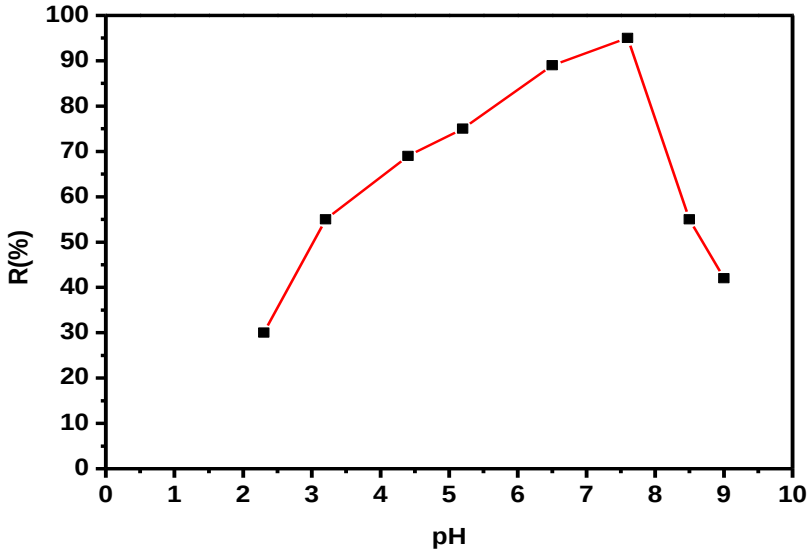


Figure IV.12 : Effet du pH initial de la solution d'alimentation sur l'extraction de Cd^{2+} [Cd^{2+}]=500ppm, [D2EHPA/Triton X-100=2].

IV.4.CONCLUSION

L'étude de la prédominance des espèces métalliques en fonction de l'acidité de la phase aqueuse a été comparée à des données provenant de logiciels semi-empiriques pour déterminer les différentes formes des espèces métalliques prises dans le mécanisme d'extraction.

REFERENCES CHAPITRE IV

[1] R.A. Kumbasar, Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions by emulsion liquid membrane using Alamine 336 as extractant, J. Membr. Sci. 325, 460–466 (2008).

[2] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique, Desalination 162, 237–247 (2004).

[3] M.T .Reis, J.M.R .Carvalho, Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes. J. Membr. Sci 237, 97–107 (2004).

[4] A.K. Chakravarti, S.B. Chowdhury, D.C. Mukherjee, Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper (II) from waste waters, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 166, 7–25 (2000).

[5] R.Ali. Kumbasar, Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier, Sep. Purif. Technol. 68, 208–215 (2009).

[6] R. Ali Kumbasar, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. J. Hazard. Mater. 167, 1141-1147 (2009).

[7] Z. Gu, W.S. Ho, N. N. Li, Emulsion liquid membrane: design considerations, in: W.S. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), Membrane Handbook, Chapman & Hall, New York 656–700 (1992).

[8] R.A. Kumbasar, Selective transport of cobalt (II) from ammoniacal solutions containing cobalt (II) and nickel (II) by emulsion liquid membranes using 8-hydroxyquinoline. J. Ind. Eng. Chem 18, 145-151 (2012).

[9] M .Chiha, O .Hamdaoui, F. Ahmedchekkat, C. Pétrier, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process. Ultrasonics Sonochemistry 17, 318–325 (2010).

[10] B. Sengupta, M.S. Bhakhar, R. Sengupta, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I, Hydrometallurgy 89, 311-318 (2007).

[11] R.K. Goyal, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using $[BMIM]^{+}[NTf_2]^{-}$ as stabilizer and TOMAC as extractant. Desalination 278, 50-56 (2011).

[12] M.A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi. Extraction of metal ions by ELM Separation Technology. J. Disper. Sci. Technol. 33, 346-356 (2012).

[13] M.S. Gasser, N.E. El-Hefny, J.A. Daoud, Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane. J. Hazard. Mater. 151, 610-615 (2008).

[14] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM) Desalination 194, 69-80 (2006).

[15] N. Othman, H. Mat, M. Goto, Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system. J. Membr. Sci. 282, 171–177 (2006).

[16] A. Dâas, O. Hamdaoui, Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. J. Membr. Sci. 348, 360–368 (2010).

[17] M. Vaubourdolle, Toxicologie, Sciences Mathématiques, Physiques et Chimiques. Third edition, Wolters Kluwer, Malmaison 785–787 (2007).

[18] M. Peesan, A. Sirivat, P. Supaphol, R. Rujiravanit, Dilute solution properties of hexanoyl chitosan in chloroform, dichloromethane, and tetrahydrofuran.Carbohydr. Polym. 64, 175–183 (2006).

[19] W. Hayduk, S.C. Cheng, Review of relation between diffusivity and solvent viscosity in dilute liquid solutions, Chem. Eng. Sci. 26, 635–646 (1971).

[20] R.K. Biswas, H.P. Singha, Densities, viscosities and excess properties of bis-2,4,4-trimethylpentylphosphinic acid (Cyanex 272) + diluent binary mixtures at 298.15 K and atmospheric pressure. J. Mol. Liq. 135, 179–187 (2007).

[21] S.L. Chen, B.H. Yan, F.Y. Huang, Influence of kerosene and distilled water as dielectrics on the electric discharge machining characteristics of Ti–6A1–4V. J. Mater. Process. Technol. 87, 107–111 (1999).

[22] S. Shen, Solvent extraction separation of tyramine from simulated alkaloid processing wastewater by Cyanex 923/kerosene. Sep. Purif. Technol. 103, 28–35 (2013).

[23] A.A. Mohammad, K.H.A.E. Alkhaldi, M.S AlTuwaim, A.S. Al-Jimaz, Viscosity and surface tension of binary systems of N,N-dimethylformamide with alkan-1-ols at different temperatures. J. Chem. Thermodyn. 56, 106–113 (2013).

[24] M.S. AlTuwaim, K.H.A.E. Alkhaldi, A.S. Al-Jimaz, A.A. Mohammad, Comparative study of physico-chemical properties of binary mixtures of N,N-dimethylfor- mamide with 1-alkanols at different temperatures. J. Chem. Thermodyn. 48, 39–47 (2012).

[25] N. Belkhouche, M.A. Didi, D. Villemin, Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture. Solvent Extr. Ion Exch. 23, 677–693 (2005).

[26] R.A. Kumbasar, O. Tutkun, Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion type of liquid membranes using TOPO as mobile carrier. Hydrometallurgy 75, 111– 121 (2004).

[27] A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal an overview on emulsion stabilization and destabilization. J. Chem. Eng. 171, 870-882 (2011).

[28] S. Venkatesan, K.M. Meera Sheriffa Begum, Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier. Desalination 236, 65–77 (2009).

[29] S. Bourenane, M.E.H Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from wastewater using a liquid surfactant membrane emulsion, Ac. Chem. Solv 50, 663–675 (2003).

[30] R. Sabry, A. Hafez, K. Maaly, A. El-Hassanin, Removal of lead by an emulsion liquid membrane Part I. Desalination 212, 165-175 (2007).

[31] S. Saravanan, K.M. Meera Sheriffa Begum, N. Anantharaman, Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique. J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy 41, 333–342 (2006).

[32] A.L.Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability. Desalination 287.30-34 (2012).

[33] B. Mokhtari, K. Pourabdollah, Inclusion desalination of alkali metal cations by emulsion liquid membranes and nano-baskets of p-tert-calix[4]arene bearing di-[N-(X)sulfonyl carboxamide] and di-(1-propoxy) in para-cone conformation. Desalination 292, 1–8 (2012).

[34] E.A.Fouad, H.Y. Bart, Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor. J. Membr. Sci. 307, 156–168 (2008).

[35] P.S. Kankekar, S.J. Wagh, V.V. Mahajani, Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution, Chemical Engineering and Processing 49, 441–448 (2010).

[36] T. Kageyama, H .Matsumiya, M. Hiraide, Separation of traces of heavy metals from an iron matrix by use of an emulsion liquid membrane, Analytical and Bioanalytical Chemistry 379, 1083–1087 (2004).

[37] R.A. Kumbasar, I .Sahin , Separation and concentration of cobalt from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ), J. Membr. Sci 325, 712–718 (2008).

[38] N.Belkhouche, M.A. Didi, Extraction of Bi (III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180. Hydrometallurgy 103.50-57 (2010).

[39] H.R. Mortaheba, H. Kosuge, B. Mokhtarani, M. H. Amini, H. R. Banihashemi, Study on removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane. J. Hazard. Mater 165, 630–636 (2009).

[40] F. Valenzuela, C. Fonseca, C. Basualto, O. Correa, C. Tapia, J. Sapag, Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method. Minerals Engineering 18, 33–40 (2005).

[41] F. Valenzuela, C. Araneda, F. Vargas, C. Basualto, J. Sapag, Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage. Chemical Engineering Research and Design 87, 102–108 (2009).

[42] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh, Studies on membrane stability and recovery of uranium(VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process. Hydrometallurgy 64, 49–58 (2002).

[43] R.A. Kumbasar, Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant, Sep. Purif. Technol. 64, 56–62 (2008).

[44] P.S. Kankekar, S.J. Wagh, V.V. Mahajani, Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution. Chemical Engineering and Processing 49, 441–448 (2010).

[45] H. Matsumiya, T. Kageyama, M. Hiraide, Multielement preconcentration of trace heavy metals in seawater with an emulsion containing 8-quinolinol for graphite-furnace atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta 507, 205–209 (2004).

[46] R. A. Kumbasar, Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant. Hydrometallurgy 95, 290–296 (2009).

[47] M.Alaguraj, K. Palanivelu, M. Velan, Removal of Cu (II) using emulsion liquid membrane. Int.J. ChemTech Res 1, 722-726 (2009).

[48] Z. Yanlin, L. Peihong, Z. Qiuyun, C.Wen. Separation of Cadmium (II) from Spent Nickel/Cadmium Battery by Emulsion Liquid Membrane. J. Chem. Eng. 88, 95–100 (2010).

CHAPITRE V

MODELISATION PAR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

Ce chapitre est consacré à l'optimisation des facteurs influençant sur l'extraction tels que : Rapport D2EHPA/TritonX-100, concentration initiale de phase d'alimentation et le pH initial par la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) selon la conception de Box-Behnken. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle (MSR) a montré que toutes les valeurs sont en bon accord et toutes les interactions des variables sont significatives à l'exception de l'interaction entre la concentration de la phase initiale et celle de la phase d'épuration.

V.1. INTRODUCTION

Le choix des facteurs clés qui évaluent le procédé d'extraction de et Cd(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée, est en fonction de l'optimisation des paramètres opératoires. La littérature a montré que de nombreux facteurs peuvent influencer l'extraction du métal par membrane liquide émulsionnée **[1-5].** Les trois paramètres les plus influant sur le procédé sont savoir le rapport D2EHPA/Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et le pH initial de la phase d'alimentation sont considérés dans l'étude de la modélisation

V.2. MODELISATION DE L'EXTRACTION DU Cd(II) PAR LES PLANS D'EXPERIENCES

Pour l'extraction des ions de Cd(II), les paramètres précités sont choisis comme variables indépendantes et désignés respectivement comme X1, X2 et X3. Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1, et sont présentés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Facteurs et leur niveaux correspondants : Cas du Cd(II)

Facteurs	Niveaux		
	-1	0	+1
D2EHPA/Triton X-100, X 1	0.5	2	3.5
[Cd+2] (ppm), X2	300	500	700
pH, X3	5	7	9

Les points expérimentaux de l'extraction du Cd(II) suivant le modèle de Box-Behnken sont présentés dans le tableau V.2. L'analyse a été réalisée pour estimer la fonction de réponse, donc le rendement d'extraction peut être prévu par le modèle quadratique comme le montre l'équation (V.1).

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i X_i + \sum_{i<j} \sum_{i=1}^{n} a_i X_i X_j + \sum_{i=1}^{n} a_i X_i^2 + \ldots\ldots\ldots e \qquad \textbf{(V.1)}$$

L'analyse statistique des résultats a été effectuée par l'analyse de la variance ANOVA. Elle évalue le modèle et ses paramètres, ainsi que la détermination des influences individuelles et interactives des facteurs sur le rendement d'extraction de cadmium(II), et ce

en déterminant les coefficients de l'équation (V.1). La signification statistique a été vérifiée par le test de Fisher. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de probabilité avec un niveau de confiance de 95%. Finalement, des tracés des surfaces de réponse ont été faits afin de visualiser les effets individuels et interactifs des variables indépendantes. Cela conduira à la détermination des valeurs de facteur pour l'extraction maximal de Cd(III).

Tableau V.2: Matrice de Box-Behnken de l'extraction du Cd(II)

N° Exp	Facteurs			Rendement d'extraction, R (%)	
	X1 %	X2 C	X3 pH	Valeurs actuelles	Valeurs prévues
1	-1	0	-1	88,56	88,26
2	-1	-1	0	86,63	85,83
3	-1	1	0	80,61	81,41
4	-1	0	1	89,10	89,40
5	0	1	-1	82,34	82,27
6	0	1	1	83,01	83,44
7	0	-1	1	86,45	86,02
8	0	-1	-1	90,35	90,42
9	1	0	-1	84,43	84,80
10	1	-1	0	74,76	74,03
11	1	0	1	80,32	81,05
12	1	1	0	88,89	88,52
13*	0	0	0	97,45	97,75
14*	0	0	0	97,86	97,75
15*	0	0	0	97,94	97,75

*Trois points au centre du modèle

V.2.1. Analyse statistique

Les variables de processus de MLE pour l'extraction du Cd(II) ont été examinés par la méthode des surfaces de réponse en accord avec la matrice de Box-Behnken. Les expériences ont été vérifiées à l'aide d'analyse statistique, et un modèle quadratique modifiée a été proposé en fonction des résultats. L'équation du modèle de régression pour l'extraction du Cd(II) est exprimée par l'équation (V.2).

$$Y= 97,75+1,39X_1 – 0,82X_2 + 2,68X_3 + 2,61X_1X_2 + 4,56X_2X_3 – 4,04X_1^2 – 7,48X_2^2 – 8,17X_3^2$$

(V.2)

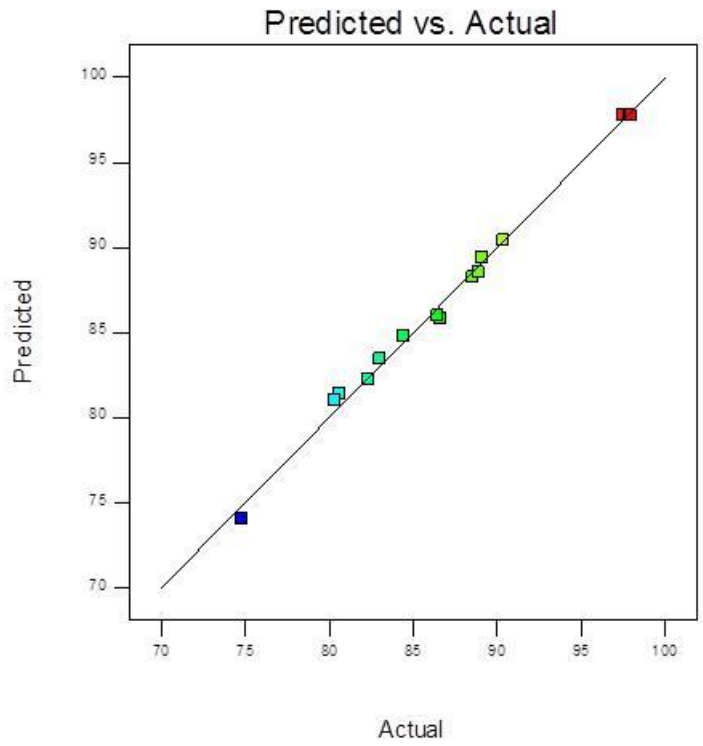


Figure V.1 : Rendement d'extraction du Cd(II), prévu par rapport aux valeurs réelles et expérimentales.

Les données dans le graphique qui présentent les valeurs de réponses réelles par rapport aux valeurs prédites (figure V.1), doivent être réparties de manière équitable et par une ligne de quarante cinq degrés. ANOVA est utilisée pour vérifier la signification et la forme du modèle en question **[6,7].** Les résultats de l'analyse sont donnés par le tableau (V.3).

Tableau V.3 : ANOVA pour un modèle cubique réduit. Extraction du Cd(II).

ANOVA for Response Surface Quadratic model						
Source	**Sum of Squares**	**df**	**Mean Square**	**F Value**	**p-value Prob > F**	
Model	644,22	9	71,58	108,89	< 0,0001[a]	significant
X_1	15,48	1	15,48	23,56	0,0047 [a]	
X_2	5,41	1	5,41	8,23	0,035 [a]	
X_3	57,62	1	57,62	87,65	0,0002 [a]	
X_1X_2	27,14	1	27,14	41,29	0,0014 [a]	
X_1X_3	2,61	1	2,61	3,97	0,103	
X_2X_3	83,17	1	83,17	126,53	< 0,0001 [a]	
X_1^2	60,38	1	60,38	91,84	0,0002 [a]	
X_2^2	206,66	1	206,66	314,36	< 0,0001 [a]	
X_3^2	246,38	1	246,38	374,8	< 0,0001 [a]	
Residual	3,29	5	0,66			
Lack of Fit	3,15	3	1,05	15,19	0,0624	not significant
Pure Error	0,14	2	0,069			
Cor Total	647,5	14				

DS = 0,81 %; Mean = 87,25; VC = 0,93%; R^2 = 0,9949; R^2ajusté = 0,9858;

R^2prevu = 0,9217; Précision adéquate= 10,35 ; [a] variable significative

DS : Déviation de Student

VC : Variation du coefficient

R : Coefficient de régression

Lack of Fit : erreur due au modèle

Pure Error : erreur due à l'expérimentateur

F-value : valeur de Fisher

P-value : valeur probable suivant le teste de Fisher

Prob : probabilité (critique suivant le teste de Fisher)

Dl : Degré de liberté

"F-value" du modèle est 9,98, implique que le modèle est significatif. Il y a seulement une chance de 1,04% pour que le modèle puisse se produire à cause du bruit. Les valeurs de probabilité inferieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas X_1, X_2, X_3, X_1X_2, X_2X_3, X_1^2, X_2^2, X_3^2 sont les termes significatifs. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Donc seul la variable du

terme X_1X_3 du modèle n'est pas significatif Elle a été supprimée de l'équation (V. 2) pour améliorer le modèle.

La valeur "Lack of Fit" de15,19 implique que l'erreur due au modèle est significative. Mais, il y a seulement 6,24% de chance que la valeur "Lack of Fit" pourrait grandir et se produire en raison du bruit.

R^2 prévu, représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2prévu et R_a^2 ajusté doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat. La différence entre R^2 prévu et R_a^2 ajusté est de 0,0091, donc le modèle choisi est adéquat à l'étude envisagée sur l'extraction des ions du Cd(II) par D2EHPA/Triton X-100 en utilisant la technique de MLE.

Une précision adéquate est une estimation du rapport signal à bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Le rapport de 10,35 implique que le signal est bon, et par conséquent, le modèle en question peut être utilisé pour balayer l'espace expérimental. Le coefficient de variation "VC" donne l'erreur exprimée en un pourcentage de la moyenne.

Les courbes de surfaces des réponses donnent les interactions des variables et également déterminent le niveau optimal des variables pour une réponse maximale. Le traçage des surfaces de réponse pour des interactions significatives entre deux variables en fonction du rendement d'extraction du Cd(II), est présenté par les figures V.2 à V. 4.

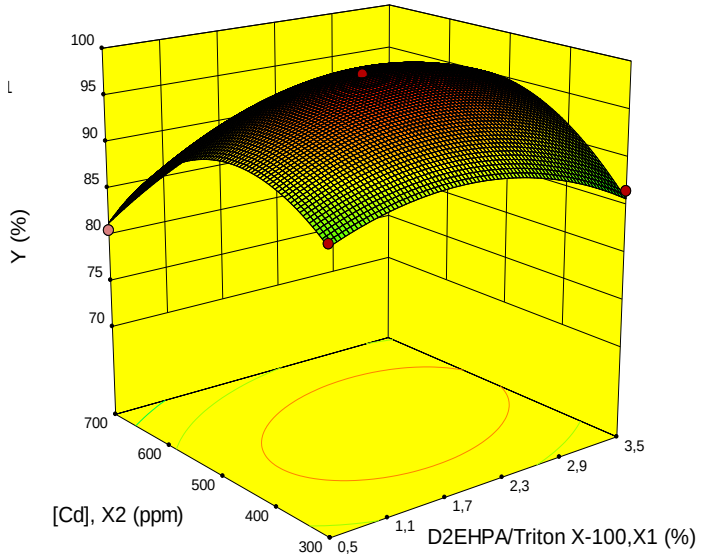


Figure V.2 : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre l'effet quadratique du rapport D2EHPA/Triton X-100 (X_1) et la concentration de la phase d'alimentation (X_2).

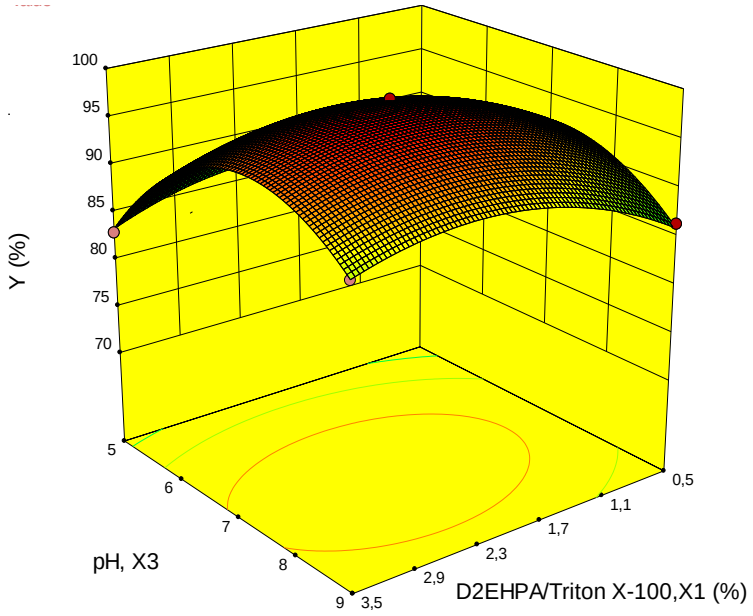


Figure V.3 : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre l'effet quadratique du rapport D2EHPA/Triton X-100 (X_1) et l'effet du pH initial (X_3)

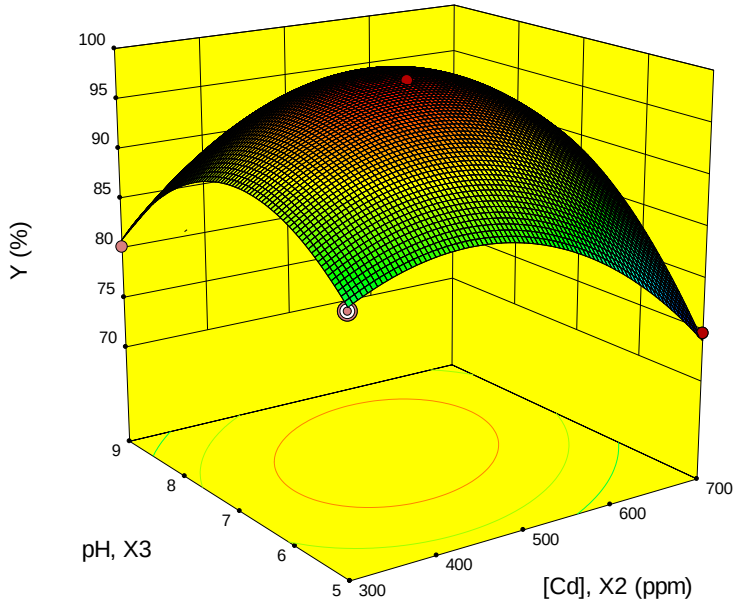


Figure V.4 : Tracé de la surface de réponse de l'interaction entre l'effet quadratique du l'effet du pH initial (X_3) et la concentration de la phase d'alimentation (X_2).

L'optimisation statistique des trois paramètres a été réalisée par Design-Expert 10 (version d'essai), ce qui a donné lieu à diverses solutions, entraînant une extraction de Cd de plus de 98%. Les conditions optimales ont été choisies autour du centre du dessin **[8,9].** Les

valeurs codées du rapport D2EHPA / Triton X-100, la concentration de la phase d'alimentation et la variation de pH initiale de la solution d'alimentation sont respectivement de 0,04, 0,26 et 0,17. Dans ce cas, l'extraction est prévue à 98,10%. Les valeurs réelles pour le rapport D2EHPA / TritonX-100, la concentration de la phase d'alimentation et le changement de pH initial de la solution d'alimentation, calculée à partir des valeurs codées, sont respectivement de 2,39, 509,44 ppm et 7,34. Toutes ces valeurs optimales sont dans la plage expérimentale des facteurs pris dans cette étude. Ainsi, le modèle choisi peut décrire la méthode d'extraction de Cd (II) par ELM de manière juste et exacte.

V.3. CONCLUSION

Grace à ce chapitre nous avons pu constituer une base comparative entre la méthodologie des surfaces de réponses et la matrice donnée selon la conception de Box-Benkhen qui nous a permis de définir les conditions optimales de l'extraction pour les facteurs choisis : le rapport D2EHPA / Triton X-100, la concentration initiale de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne. Pour des conditions optimales, le modèle quadratique modifié nous a permis de prédire les rendements d'extraction qui sont de l'ordre de à 98% avec une exigence de précision de 95%.

V.4. REFERENCES CHAPITRE V

[1] M.T.A. Reis, O.M.F. Freitas, S. Agarwal, L.M. Ferreira, R.C. Ismael, R.Machado, J.M.R Carvalho, Removal of phenols from aqueous solutions by emulsion liquid membranes. Hazard. Mater192, 986– 994 (2011).

[2] H. Jiao, W. Peng, J. Zhao, C, Xu, Extraction performance of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane using response surface methodology. Desalination. 313, 36-43(2013).

[3] S. Nosrati, N.S., Jayakumar, M.A. Hashim., Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology. Desalination 266, 286-290 (2011).

[4] E.Y. Yazici, H. Deveci, Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H 2 SO 4 -CuSO 4 -NaCl solutions, Hydrometallurgy 139.30–38(2013).

[5] M. Cobas, M.A. Sanromán, M. Pazos, Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: F. vesiculosus, Bioresource Technol. 160 166–174(2014).

[6] V. Eyupoglu, R.A. Kumbasar , Extraction of Ni(II) from spent Cr–Ni electroplating bath solutions using LIX 63 and 2BDA as carriers by emulsion liquid membrane technique, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 21, 303-310(2015)

[7] N.Benyahia, N. Belkhouche, J. Jönsson, A comparative study of experimental optimization and response surface methodology of Bi(III) extraction by emulsion organophosphorus liquid membrane , Journal of Environmental Chemical Engineering. 2,1756-1766 (2015).

[8] B. Swain, C. Mishra, J. Jeong, J. Lee, H. Hong, B.D. Pandey,Separation of Co(II) and Li(I) with Cyanex 272 using hollow fiber supported liquid membrane: A comparison with flat sheet supported, liquid membrane and dispersive solvent extraction process, Chemical Engineering Journal, 271.61-70 (2015).

[9] R.K. Goyal, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim ,A comparative study of experimental optimization and response surface optimization of Cr removal by emulsion ionic liquid membrane, Journal of Hazardous Materials, 195.383–390(2011).

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse consiste à étudier l'optimisation expérimentale des propriétés interfaciales d'une émulsion de bitume Algérien par l'analyse de l'effet du pH de l'eau et de l'addition d'un tensioactif cationique industriel sur la stabilité, en appliquant ces paramètre optimisé expérimentalement sur la technique d'extraction par membranes liquide émulsionnée (MLE) pour la formation des micro-émulsions stable et utilisé à la récupération ou à la séparation des métaux, notamment Cd(II) .

La première partie consacré à l'étude de stabilisée de l'émulsion de bitume qui pourrait être maintenue pendant une longue période a été l'un des intérêts des chercheurs au cours de la dernière décennie. Malheureusement, il n'est pas si faciles de le faire, car les émulsions sont des systèmes instables et se brisent par de nombreux facteurs tels que la coalescence, la floculation. Ces facteurs pourraient changer la taille des gouttelettes. Par conséquent, avoir une formule exacte dans la production de l'émulsion de bitume est si important pour obtenir une stabilité à long terme. Dans les émulsions concentrées, les particules dispersées de bitume sont si proches l'une de l'autre et il n'y a qu'un film mince de phase continue entre elles. Ces particules sont séparées l'une par l'autre par une répulsion électrostatique.

Au cours de notre étude nous avons montré que le pH a une très grande influence sur la stabilité et les propriétés interfaciales de l'émulsion de bitume. A des pH acides, les groupes fonctionnels portés par les molécules natives de surface (asphaltènes et résines) présents dans le bitume deviennent partiellement chargés, augmentant ainsi leur comportement hydrophile, ainsi leur activité de surface. Lorsque le tensioactif cationique (Dinoram-S) est ajouté à la phase aqueuse, les émulsions présentent une meilleure stabilité, principalement dans un milieu très acide (pH 2). Pour une concentration de 25 mmol L^{-1} de Dinoram-S, l'émulsion atteint son état de stabilité maximale pour lequel le volume d'eau séparé et la taille moyenne des gouttelettes dispersées atteints des valeurs minimale de l'ordre de 5% en volume et 13 µm. La tension interfaciale prend sa valeur la plus basse (13 mN m^{-1}) pour cet échantillon d'émulsion optimisé. Les groupes polaires à la fois du tensioactif cationique et des molécules tensioactives sont plus ionisés à faible pH et rapidement co-adsorbés (τ = 166 s) à l'interface eau-bitume, conduisant à une tension interfaciale inférieure et une stabilité supérieure.

La 2ème partie de ce travail est destiné à l'extraction et à la récupération de composants toxiques de métaux lourds. Le Cadmium (Cd) a été pris comme exemple de polluant, à partir d'un système modèle utilisant une technique de séparation à base de membrane liquide émulsionnée (MEL). L'objectif principal de ce travail est d'explorer la bénédiction environnementale dans le système (MEL). La présence de composants porteurs dans un solvant augmente souvent le mécanisme de transport de soluté. Bien que la Di (2-ethylhexyl) l'acide phosphorique (D2EHPA) soit un très bon support pour montrer une excellente extraction. La performance du processus de séparation à base de MEL est affectée par divers paramètres physiques et chimiques, à savoir. pH, concentration, vitesse d'agitation, concentration du support etc... Une condition de fonctionnement optimale a été définie afin de générer le transport de soluté le plus efficace.

Nous avons préparé la membrane liquide organophosphorée émulsionnée (MLOgE)) en utilisant du D2EHPA en tant qu'agent d'extraction organophosphoré en présence du tensioactif Triton X-100 en milieu nitré. Une étude de la prédominance des espèces métalliques en fonction de l'acidité de la phase aqueuse a été comparée à des données provenant de logiciels semi-empiriques pour déterminer les différentes formes des espèces métalliques prises dans le mécanisme d'extraction. Les expériences de séparation de ces ions à partir de leur mélange synthétique ont montré que le cadmium peut être extrait facilement.

Les facteurs les plus influents sur l'extraction choisi dans notre thèse sont : le rapport D2EHPA / Triton X-100, la concentration initiale de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne ont été optimisés par la méthode de surface de réponse (MSR) selon la conception de Box-Behnken. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle (MSR) montre que toutes les valeurs sont en bon accord. Ainsi, toutes les interactions des variables sont significatives sauf pour l'interaction entre le rapport D2EHPA / TritonX-100 et la concentration de la phase de purification. Dans des conditions optimales, le modèle quadratique modifié nous a permis de prédire les rendements d'extraction qu'est de l'ordre de à 98%.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse consiste à étudier l'optimisation expérimentale des propriétés interfaciales d'une émulsion de bitume Algérien par l'analyse de l'effet du pH de l'eau et de l'addition d'un tensioactif cationique industriel sur la stabilité, en appliquant ces paramètre optimisé expérimentalement sur la technique d'extraction par membranes liquide émulsionnée (MLE) pour la formation des micro-émulsions stable et utilisé à la récupération ou à la séparation des métaux, notamment Cd(II) .

La première partie consacré à l'étude de stabilisée de l'émulsion de bitume qui pourrait être maintenue pendant une longue période a été l'un des intérêts des chercheurs au cours de la dernière décennie. Malheureusement, il n'est pas si faciles de le faire, car les émulsions sont des systèmes instables et se brisent par de nombreux facteurs tels que la coalescence, la floculation. Ces facteurs pourraient changer la taille des gouttelettes. Par conséquent, avoir une formule exacte dans la production de l'émulsion de bitume est si important pour obtenir une stabilité à long terme. Dans les émulsions concentrées, les particules dispersées de bitume sont si proches l'une de l'autre et il n'y a qu'un film mince de phase continue entre elles. Ces particules sont séparées l'une par l'autre par une répulsion électrostatique.

Au cours de notre étude nous avons montré que le pH a une très grande influence sur la stabilité et les propriétés interfaciales de l'émulsion de bitume. A des pH acides, les groupes fonctionnels portés par les molécules natives de surface (asphaltènes et résines) présents dans le bitume deviennent partiellement chargés, augmentant ainsi leur comportement hydrophile, ainsi leur activité de surface. Lorsque le tensioactif cationique (Dinoram-S) est ajouté à la phase aqueuse, les émulsions présentent une meilleure stabilité, principalement dans un milieu très acide (pH 2). Pour une concentration de 25 mmol L^{-1} de Dinoram-S, l'émulsion atteint son état de stabilité maximale pour lequel le volume d'eau séparé et la taille moyenne des gouttelettes dispersées atteints des valeurs minimale de l'ordre de 5% en volume et 13 µm. La tension interfaciale prend sa valeur la plus basse (13 mN m^{-1}) pour cet échantillon d'émulsion optimisé. Les groupes polaires à la fois du tensioactif cationique et des molécules tensioactives sont plus ionisés à faible pH et rapidement co-adsorbés (τ = 166 s) à l'interface eau-bitume, conduisant à une tension interfaciale inférieure et une stabilité supérieure.

La 2ème partie de ce travail est destiné à l'extraction et à la récupération de composants toxiques de métaux lourds. Le Cadmium (Cd) a été pris comme exemple de polluant, à partir d'un système modèle utilisant une technique de séparation à base de membrane liquide émulsionnée (MEL). L'objectif principal de ce travail est d'explorer la bénédiction environnementale dans le système (MEL). La présence de composants porteurs dans un solvant augmente souvent le mécanisme de transport de soluté. Bien que la Di (2-ethylhexyl) l'acide phosphorique (D2EHPA) soit un très bon support pour montrer une excellente extraction. La performance du processus de séparation à base de MEL est affectée par divers paramètres physiques et chimiques, à savoir. pH, concentration, vitesse d'agitation, concentration du support etc... Une condition de fonctionnement optimale a été définie afin de générer le transport de soluté le plus efficace.

Nous avons préparé la membrane liquide organophosphorée émulsionnée (MLOgE)) en utilisant du D2EHPA en tant qu'agent d'extraction organophosphoré en présence du tensioactif Triton X-100 en milieu nitré. Une étude de la prédominance des espèces métalliques en fonction de l'acidité de la phase aqueuse a été comparée à des données provenant de logiciels semi-empiriques pour déterminer les différentes formes des espèces métalliques prises dans le mécanisme d'extraction. Les expériences de séparation de ces ions à partir de leur mélange synthétique ont montré que le cadmium peut être extrait facilement.

Les facteurs les plus influents sur l'extraction choisi dans notre thèse sont : le rapport D2EHPA / Triton X-100, la concentration initiale de la phase d'alimentation et la concentration de la phase interne ont été optimisés par la méthode de surface de réponse (MSR) selon la conception de Box-Behnken. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle (MSR) montre que toutes les valeurs sont en bon accord. Ainsi, toutes les interactions des variables sont significatives sauf pour l'interaction entre le rapport D2EHPA / TritonX-100 et la concentration de la phase de purification. Dans des conditions optimales, le modèle quadratique modifié nous a permis de prédire les rendements d'extraction qu'est de l'ordre de à 98%.

RESUME

Ce travail fait l'objet d'une étude de l'influence du pH de l'eau et de la teneur en tensioactifs cationiques sur les propriétés interfaciales et la stabilité d'une émulsion aqueuse de bitume Algérien. Bien que la stabilité soit quantifiée à la fois par la méthode de la bouteille d'essai et les mesures de distribution de taille, les propriétés de l'interface eau-bitume ont été évaluées en utilisant le tensiomètre. La microscopie optique a été utilisée pour visualiser les gouttelettes d'eau dispersées dans la phase huileuse. Les résultats ont montré que l'addition du tensioactif cationique à une concentration de 25 mmol L^{-1} dans l'eau acide (pH=2) améliore la stabilité de l'émulsion bitumineuse et diminue la tension interfaciale.

Une étude comparative sur l'optimisation des paramètres de processus d'une séparation en émulsion liquide par membrane a été a réalisé pour la séparation de l'ion métallique Cd (II) à l'aide d'acide di- (2 éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) en tant que support organophosphoré. L'émulsion a été stabilisée avec le tensioactif non ionique biodégradable (TritonX-100). L'extraction du cadmium (II) a été évaluée en fonction du rendement d'extraction (Y%), considéré comme une réponse analytique.

Une méthode de lissage empirique a été utilisée, où les résultats ont été représentés à l'aide du modèle de Box-Behnken. La méthodologie des surfaces de réponse a été réalisée pour les paramètres spécifiques : rapport D2EHPA / Triton X-100 (X_1), concentration initiale de la phase d'alimentation (X_2) et pH de la phase d'alimentation (X_3). Les résultats indiquent que l'extraction du Cd (II) est complète et que les valeurs optimisées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, ce qui donne un rendement d'extraction Cd (II) supérieur à 97%.

Mots-clés **:** Bitume algérien, MLE, Tensioactif cationique, Cd (II), Optimisation, BBD, RSM.

ABSTRACT

The influence of water pH and cationic surfactant content on the interfacial properties and stability of an Algerian bitumen aqueous emulsion were investigated. While the stability was quantified by both the test-bottle method and size distribution measurements, the interfacial properties of the water–bitumen interface were assessed using interfacial tension measurements. Optical microscopy was also used to visualise the dispersed water droplets in the oil phase. The results showed that addition of the cationic surfactant at a concentration of 25 mmol L^{-1} in acidic water (pH 2) improves the bitumen emulsion stability and effectively decreases the interfacial tension.

In parallel, a comparative study on the optimization of the process parameters of an emulsion liquid membrane separation was undertaken. Indeed, the separation of the metal ion Cd (II) with a liquid membrane extraction using di-(2 ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) as an organophosphorous support was carried out. The emulsion was stabilized with the nonionic biodegradable surfactant (TritonX-100). The cadmium (II) extraction was evaluated as function of the extraction yield (Y %), considered as an analytical response. An empirical smoothing method was used, where the results were represented on three dimensional plots using the Box-Behnken design. The response surfaces methodology was accomplished for the specific parameters: D2EHPA / Triton X-100 ratio (X_1), initial feed phase concentration (X_2) and feed phase pH (X_3). The results indicated that Cd (II) extraction was complete and optimized values were in a good agreement with experimental values, resulting in a Cd (II) extraction yield greater than 97%.

Keywords: Algerian bitumen, MLE, Cationic surfactant, Cd (II), Optimization, BBD, RSM.

DE GRUYTER

Chemical Papers 70 (9) 1196–1203 (2016)
DOI: 10.1515/chempap-2016-0061

ORIGINAL PAPER

Influence of pH and cationic surfactant on stability and interfacial properties of Algerian bitumen emulsion

[a]Abdelkader Benderrag, [b,c]Mortada Daaou*, [d]Boumedienne Bounaceur, [a]Boumedienne Haddou

[a]*Laboratory of Physical Chemistry of Materials: Catalysis and Environment,* [b]*Laboratory of Organic Synthesis, Physical Chemistry, Bimolecular and Environment (LSPBE), University of Sciences and Technology of Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB, PO BOX 1505, El M'naouer, Oran 31000, Algeria*

[c]*Laboratory of Macromolecular Physical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Oran, Es-senia, Oran 31000, Algeria*

Received 10 September 2015; Revised 6 February 2016; Accepted 7 February 2016

The influence of water pH and cationic surfactant content on the interfacial properties and stability of an Algerian bitumen aqueous emulsion were investigated. While the stability was quantified by both the test-bottle method and size distribution measurements, the interfacial properties of the water–bitumen interface were assessed using interfacial tension measurements. Optical microscopy was also used to visualise the dispersed water droplets in the oil phase. The results showed that addition of the cationic surfactant at a concentration of 25 mmol L^{-1} in acidic water (pH 2) improves the bitumen emulsion stability and effectively decreases the interfacial tension.
© 2016 Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences

Keywords: Algerian bitumen, cationic surfactant, interfacial properties, emulsion stability

Introduction

In recent years, bitumen emulsion technology has come to be considered as the "green" alternative to hot bituminous mixtures since it affords advantages such as potential cost savings and reduced negative impacts on the environment. Bitumen emulsions represent a technological option with applications such as surface-dressing, tack-coating, driveway sealants (Gingras et al., 2005) and road construction. Their stability is a basic property which should be as high as possible, especially during storage and transport. However, this is not so readily achievable because emulsions are unstable systems affected by many mechanisms such as coalescence, flocculation, etc. (Tadros & Vincent, 1983; Hunter, 1989; Weiss & McClements, 2000). The chemical stability is found to be related to the emulsion formulation, such as emulsifier type and amount, water pH and bitumen content (Weiss & McClements, 2000; Sjöblom, 2005).

A number of researchers (Weiss & McClements, 2000; Gutierez et al., 2002; Long et al., 2002; Tsamantakis et al., 2005; Fortuny et al., 2007; Firoozifar et al., 2010) have investigated bitumen emulsions with a view to enhancing their stability. Firoozifar et al. (2010) studied the effect of both solvents' addition and water pH with regard to bitumen emulsion stability. They found it to be controlled by the acidity of the water phase and the density of the bituminous phase, which may be adjusted by the addition of suitable solvents. Other studies (Weiss & McClements, 2000; Gutierez et al., 2002; Long et al., 2002) found that, at low or high pH, the functional groups borne by asphaltene molecules became charged, hence they accumulated more readily at the interface increasing their hydrophilic behaviour and enhancing their surface activity. Tsamantakis et al. (2005), conducting research into water in bitumen emulsions, using heptane–toluene mixture as a solvent, found that the rigid interfacial films detected by

*Corresponding author, e-mail: daaou_mortada@yahoo.fr

Unauthenticated
Download Date | 5/29/16 3:26 PM

the micropipette technique were formed at acidic pH values and disappeared at basic pH values. Fortuny et al. (2007) studied the effects of salinity, temperature, water content and pH on the stability of crude oil emulsions upon microwave treatment. They found that the demulsification process could be achieved with high efficiency for emulsions containing high water content, except when high pH and salt contents were simultaneously involved. Daaou and Bendedouch (2012) concluded that the neutral medium was more efficient in stabilising Algerian crude oil emulsion and that the addition of non-ionic surfactants had a greater potential for improving their stability.

Emulsion stability may be determined by a number of methods (Wang & Alvarado, 2009). The most common method on the laboratory scale is the simple bottle test: varying amounts of potential demulsifiers are added to a series of tubes or bottles each containing the same amount of the emulsion to be broken (Mat, 2006). More recently, Moradi et al. (2011) studied the effect of salinity on water-in-crude oil emulsion by measuring the droplet-size distribution visualised by the optical microscopy. They found the emulsions to be more stable at the lower ionic strength of the aqueous phase, a result consistent with those obtained by electrorheology and bottle tests (Wang et al., 2010).

In Algeria, bitumen emulsion technology represents only 4 % of consumption in road construction, whereas higher consumptions are observed in France and other European countries (> 40 %). This may be due to problems encountered during the production of emulsions, particularly stability control and inadequate bitumen emulsion quality. For instance, one of the main industrial bitumen emulsion manufacturers, situated in the west of Algeria (SARL-SADEM, Algeria), which produces a cationic bitumen emulsion, suffers severely from bitumen emulsion destabilisation during its transportation and storage.

In this investigation, the Algerian bitumen aqueous emulsion was studied in order to improve its stability. The sample emulsion consisted of 60 vol. % of bitumen and 40 vol. % of water. The present work examines in detail the roles of the water pH and the cationic surfactant content. Experiments were performed on bitumen emulsions at different pH values of the aqueous phase in the absence and presence of the same surfactant used by the Algerian factory (SARL-SADEM). The latter uses Dinoram-S at a concentration of 17 mmol L^{-1} in acidic water (pH 4). The test-bottle method and size distribution measurements by light- scattering were used to evaluate the emulsion stability. The interfacial tension was also monitored to better understand the stabilisation mechanisms. Optical microscopy was used only to confirm the water-in-oil emulsion type.

Table 1. General characteristics of Algerian bitumen sample (laboratory datasheet)

Parameter	Value
Density at 25 °C/(kg L^{-1})	1.1
Softening point[a] / °C	69
Penetration grade at 25 °C[b] /mm	3.8
Ductility at 25 °C[c] /cm	≤ 20
Spring-back at 25 °C/%	≤ 50
Solubility in carbon disulphide/mass %	≤ 99.5
Heating mass loss/%	< 1

a) Specification test to measure the hardness of bitumen under specified conditions in which the indentation of bitumen in mm at 25 °C is measured using a standard needle with a loading of 100 g and 5 s duration; details of the test can be found in ASTM D5 (D04 Committee, 2013) and/or EN 1426 (European Committee for Standardisation, 2015) as well as other sources; *b*) a specification test measuring the temperature, measured in °C, at which a material under standardised test conditions attains a specific consistency (see ASTM D36 (D08 Committee, 2014) and/or EN1427 (European Committee for Standardisation, 2007)); *c*) the ductility test of a bituminous material gives a measure of its adhesive property and its ability to stretch; it is measured by the distance in centimetres to which it will elongate prior to breaking when two ends of a briquetted specimen of the material are pulled apart at a specified speed (5.00 ± 0.25) cm min^{-1} and a specified temperature (25.0 ± 0.5) °C (see ASTM D 113-86 (D04 Committee, 2007)).

Experimental

The bitumen examined, with the physicochemical properties given in Table 1, was supplied by the Algerian Refinery Company. The cationic surfactant, Dinoram-S (DS), was provided by the CECA Arkema Group, France (99.8 mass %). DS is a blend of alkylpropylenediamine (92 mass %) and alkylpropylenemonoamine (7.8 mass %) in which the hydrochloric alkalinity is equal to 6 meq g^{-1}. Sodium hydroxide and hydrochloride acid were purchased from Sigma–Aldrich (Germany) with nominal purities of 99.9 mass % and 36.5–38 mass %, respectively.

Emulsion preparation

The oil phase was prepared by the dissolution of 7 g of bitumen in 2 g of kerosene (77.8 mass % of bitumen) so as to achieve a kinematic viscosity of the solution ranging from 400 m^2 s^{-1} to 600 m^2 s^{-1} (cutback 400/600) in accordance with AFNOR-T66.005 norm (Association Française de Normalisation, 2010).

The aqueous solutions at different pH were prepared by mixing adequate amounts of NaOH in demineralised distilled water for basic solutions (pH 8–13), whereas the acidic medium (pH 2–6) was prepared with HCl in water. The pH value for each solution was measured a digital pH meter – model IN-112 apparatus. Solutions of the cationic surfactant (Dinoram-S) at three water pH values (2, 3 and 4) were used

Unauthenticated
Download Date | 5/29/16 3:26 PM

in the bitumen emulsion preparation as the aqueous phase at the concentration of 17 mmol L^{-1}. 40 mL of each aqueous phase were added to 60 mL of the oil phase. The mixture was then homogenised by mechanical agitation (Ultra Turrax T 25 basic, IKA Werke), at 18000 min^{-1} for 15 min, at ambient temperature (Daaou et al., 2005).

The solutions of the cationic surfactant with different concentrations (0–50 mmol L^{-1}) at acidic water (pH 2) were used as the aqueous phase. The emulsion was prepared then homogenised as described above.

Stability emulsion evaluation

The stability was monitored by measuring the volume of the water (V_s) separated from the emulsion by the test bottle method and the data recorded in accordance with Eq. (1):

$$\varphi = V_s/V_t \quad (1)$$

where φ is the volume fraction (or, $\Phi = 100\varphi$) of the separated water and V_t is the total volume of water in the test tube. The lower the stability of the emulsion, the larger the water partition. The amount of separated water is directly correlated to the instability of the emulsion since destruction of the interfacial film and the subsequent water droplet coalescence is the determinant step in the demulsification process (McLean & Kilpatrick, 1997).

An optical microscope (Leica DM500) using a 40× objective with 0.45 μm resolution was used to visualise the dispersed water droplets in the oil phase and to confirm the existence of the water-in-oil type emulsion (Zhang et al., 2010; Moradi et al., 2011). The sample images corresponding to stable emulsions were taken using a digital Motic camera.

The size distribution measurements of the mechanically dispersed water droplets in bitumen emulsion as a function of time were carried out using a laser light-scattering instrument, Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, UK). The instrument uses the Mie-scattering theory to convert the diffraction patterns to particle-size distribution. The results were recorded as a volume average distribution. The droplet size is expressed as the volume mean diameter, $D_{0.5}$. All measurements were performed at 25 ℃.

The dynamic interfacial tensions properties were measured using a commercial dynamic surface tension instrument (IT Concept). In this technique, one drop of the oil phase was formed at the end of a syringe tip in a glass transparent thermostated cell filled with the aqueous phase where the image of the drop was taken using a video camera. The dynamic interfacial tension was monitored by analysing the drop shape by a computer program that uses the Laplace equation describing mechanical equilibrium under capillary and gravity forces (Benjamins et al., 1996; Poteau et al., 2005). All experiments were performed at ambient temperature (25 ℃) and atmospheric pressure.

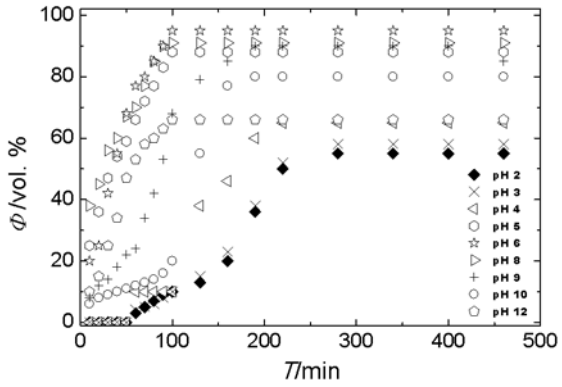


Fig. 1. Stability of bitumen emulsion at different water pH as a function of time, expressed as volume percentage of separated water in the absence of cationic surfactant.

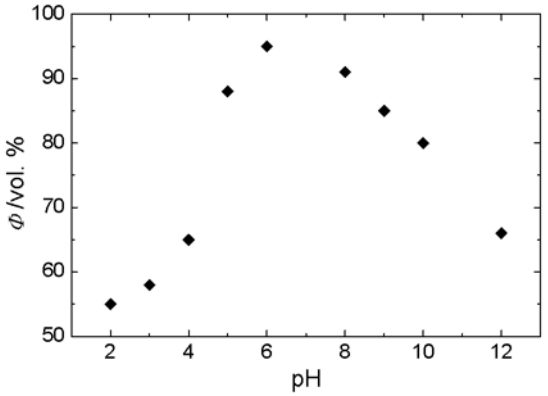


Fig. 2. Volume percentage of water separated after equilibrium time (250 min) at various pH values and in the absence of cationic surfactant.

Results and discussion

Effect of aqueous phase pH on emulsion stability

pH effect without surfactant

Fig. 1 shows the kinetic bitumen emulsion stability at different water pH values. After 250 min, the volume of the separated water remained constant for all water pH values. Prior to this equilibrium time, the volume of separated water increased with time. At this level, the variation in separated water volume versus aqueous phase pH is plotted in Fig. 2. Evidently, the aqueous phase pH affects the bitumen emulsion stability. For a more acidic medium (pH 2–4), the separated water volume varies from 55 vol. % to 65 vol. %. In the neutral- and basic-pH media from 7 to 11, the separated water exceeds 75 vol. %, whereas at

Unauthenticated
Download Date | 5/29/16 3:26 PM

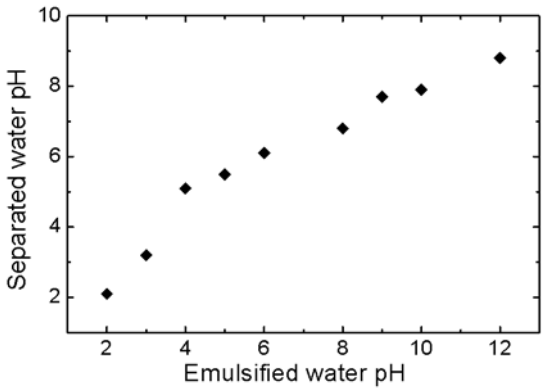


Fig. 3. Separated water pH vs. corresponding initial emulsified water pH.

pH 12 the separated water achieves 68 vol. %. These results indicate that the bitumen emulsion is unstable in moderate acidic, neutral and basic media except at pH 12. At these pH values, the separated water exceeds 50 vol. %. These results are comparable with those obtained by Strassner (1968) who studied crude oil emulsions at different pH values and found that Venezuelan crude oil emulsions at pH < 6 were very stable, while those at pH > 10 were less stable. The pH effect on emulsion stability is usually attributed to the ionisation of polar groups of the surface-active components naturally present in the bitumen (asphaltenes and resins) which induce sufficient electrostatic repulsive interactions to stabilise the emulsion (Acevedo et al., 2001). These materials are complex mixtures of hydrocarbons with amphoteric properties, containing oxygen, sulphur and nitrogen atoms involved in various acid and base functional groups.

The residual aqueous-phase pH after demulsification is plotted as a function of the corresponding initial pH in Fig. 3. The plot shows it to be consistently less acidic when the initial pH is acidic and neutral or less basic when the initial pH is basic. This suggests that the native surface-active compounds present in the bitumen adsorbed at the oil–water interface contain predominantly acidic functional groups such as carboxylic functions.

Depending on the pH, the charges of the asphaltenes and resins acquired at low pH (cationic) and high pH (anionic) values improve the hydrophilic behaviour and surface-activity of these compounds. The latter accumulate more readily at the interface when they are charged. Fig. 4a shows the interfacial tension measured at equilibrium for different pH values. It has the lowest values at either very low or high water pH (2 and 12). For the other pH values, the interfacial tension is higher. These results may indicate that the interface contains higher amounts of native surface-active compounds at very high or low pH values. Fig. 4b illustrates the variation in interfacial tension as a function of time for different pH values. For all systems, it is observed that the interfacial tension exhibits a slow decrease during the experiment because of the diffusion of the surface-active molecules from the bulk oil phase and their reorganisation at the water–oil interface. The time needed for adsorption and reorganisation of the surface-active molecules at the interface was calculated from the fits of the curves on Fig. 4b with the following exponential equation (Serrien et al., 1992; Arla et al., 2007):

$$\gamma = \gamma_{\mathrm{eq}} + (\gamma_0 - \gamma_{\mathrm{eq}})\mathrm{e}^{-t/\tau} \qquad (2)$$

where γ is the surface tension, γ_0 is the initial surface tension, γ_{eq} is the surface tension at equilibrium and τ is the characteristic time for the reorganisation process of the the surface-active molecules at the water–oil interface (Quintero et al., 2009). τ is calculated at different pH values varying from 250 s to 400 s and is in agreement with that obtained by Jeribi et al. (2002) and Arla et al. (2007) who ascertained that

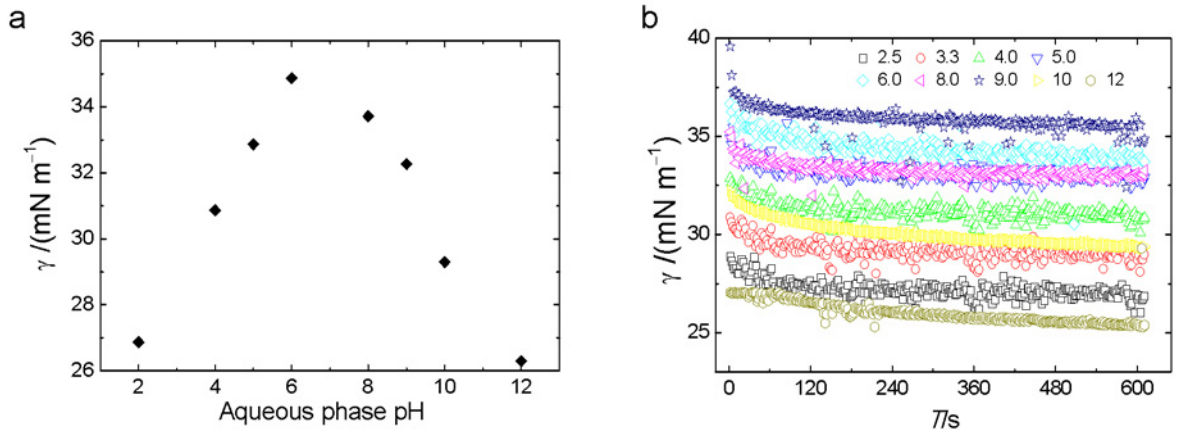


Fig. 4. Water–bitumen interfacial tension in the absence of surfactant at equilibrium as a function of pH (a) and as a function of time for different pH (b).

Unauthenticated
Download Date | 5/29/16 3:26 PM

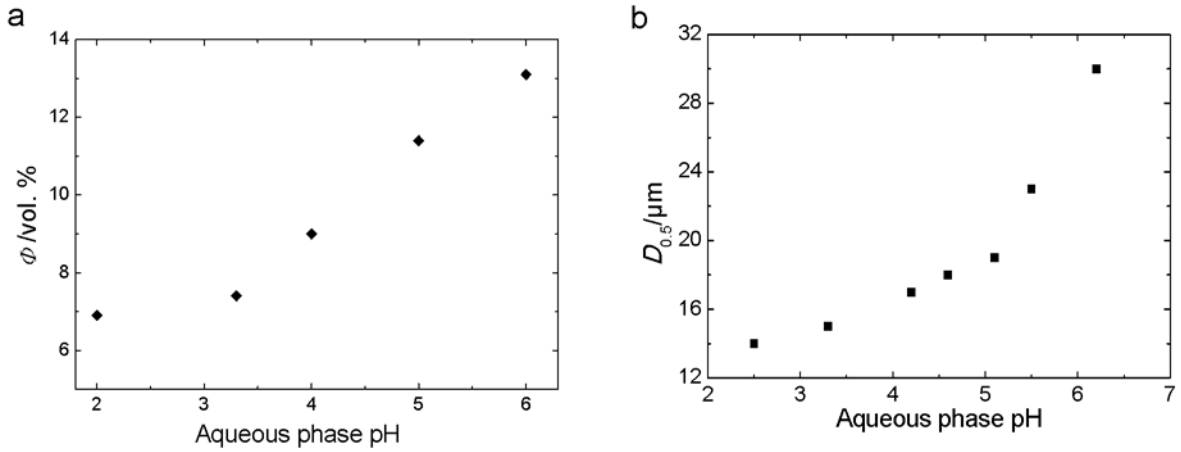


Fig. 5. Variation in separated water volume (a) and dispersed water droplet size (b) as a function of aqueous phase acidic pH in the presence of cationic surfactant (17 mmol L^{-1}).

the reorganisation of asphaltenes at the water–crude oil interface could lead to a slow decrease in interfacial tension over a long period of time (10^2–10^5 s).

pH effect in presence of surfactant

Figs. 5a and 5b show the variation in the separated water volume percentage and the average water droplet size as a function of the acidic pH value of the aqueous phase, respectively. Inspection of the figures indicates that the emulsion stability is enhanced when the pH value decreases. In effect, when the pH increases from 2 to 6, the separated water volume as recorded from the bottle test rises from 7 vol. % to 13 vol. % and the average droplet size measured by laser light-scattering increases from 14 μm to 30 μm. It should be noted that the stability of the industrial emulsion as previously defined (pH 4) could be improved simply by lowering the pH even further. An optical microscopy image of the most stable emulsion sample (pH 2 and 17 mmol L^{-1} of Dinoram-S) is given in Fig. 6, showing that, in this case, the size distribution appears to be roughly bimodal. However, it should be noted that the number of small droplets predominates, possibly explaining why the coalescence of the larger droplets is not favoured and, consequently, the emulsion is stable in this case. In effect, the $D_{0.5}$ value of 14 μm represents the average size of the small droplet population.

The influence of the cationic surfactant addition on the bitumen–water interfacial tension measured at equilibrium for different acidic pH values is shown in Fig. 7a. The presence of the cationic surfactant evidently affects the bitumen–water interfacial tension. For acidic pH values ranging from 6 to 2, it decreases from 25 mN m^{-1} to 15 mN m^{-1}. This is generally attributed to a co-adsorption at the interface of the native surface-active components present in the bitumen and the added cationic surfactant ionised at

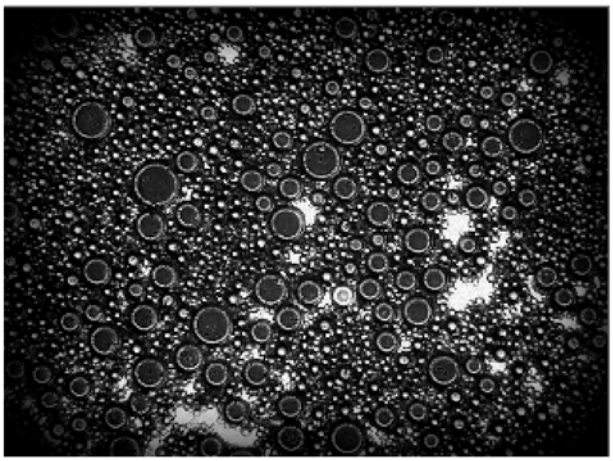


Fig. 6. Microscopic image of most stable water-in-bitumen sample (17 mmol L^{-1} of Dinoram, pH 2).

low pH (Anton & Salager, 1996; Gingras et al., 2005; Poteau et al., 2005; Arla et al., 2007; dos Santos et al., 2011). This result is consistent with the stability of emulsions. At very low pH (2), the interfacial tension achieves the lowest value observed (15 mN m^{-1}), indicating that in this case the concentration at the interface of the surface-active molecules is the highest for the pH range examined (Poteau et al., 2005). Consequently, the interfacial film formed should act as a more efficient barrier to prevent the water droplet coalescence at pH 2 than at pH 6, this effect being almost linear as can be seen from Fig. 7a. This result is consistent with the stability of emulsions as observed by the bottle test.

The decreasing slope of the curves showing the temporal variations of the interfacial tension in Fig. 7b exhibit different behaviours depending upon the acidic pH value. At the lowest pH value, the interfacial tension decreases the most rapidly in the course of the experiment. This result confirms that, at this pH,

Unauthenticated
Download Date | 5/29/16 3:26 PM

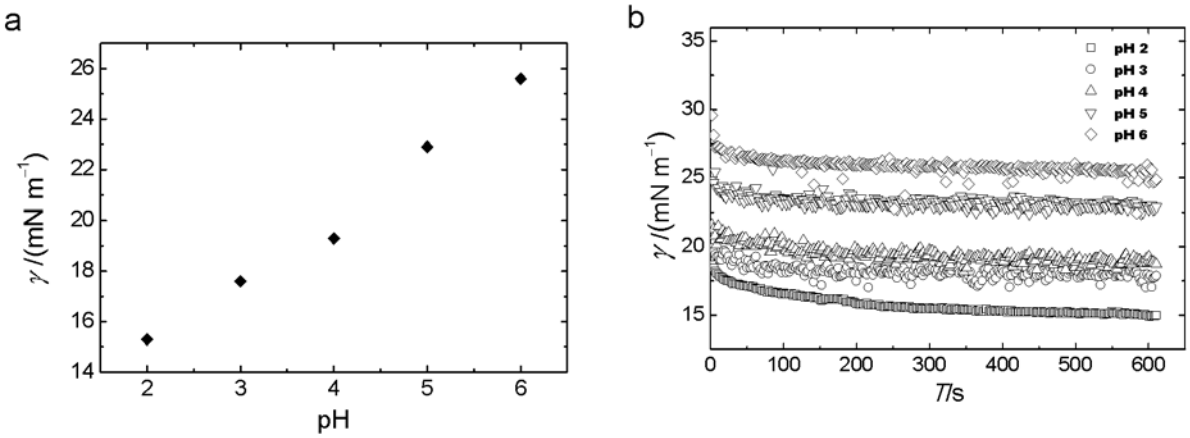


Fig. 7. Water–bitumen interfacial tension in the presence of surfactant (17 mmol L^{-1}) at equilibrium as function of pH (a) and as function of time for different acidic pH values (b).

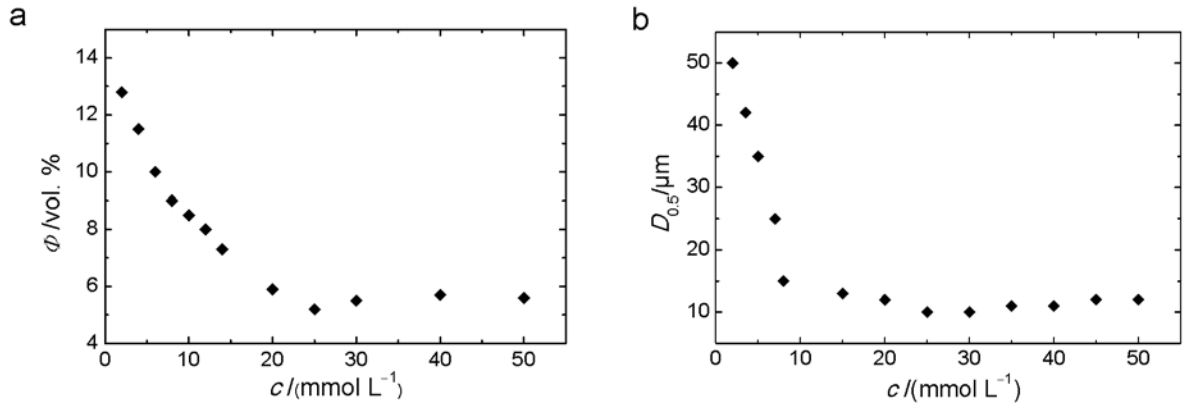


Fig. 8. Variation in percentage of separated water volume (a) and average water droplets size of bitumen emulsion (b) as function of cationic surfactant concentration, at pH 2.

both cationic and native surface-active molecules are ionised, hence can migrate rapidly towards the interface. The reorganisation time of these molecules at the water–bitumen interface estimated from the curve fitting with Eq. (2) is 166 s for pH equal to 2. This value of τ should be compared with the preceding value deduced from Fig. 4b for the same pH in the absence of surfactant. It is much lower than expected.

Effect of cationic surfactant concentration

In order to optimise the concentration of the added cationic surfactant to obtain the highest stability of the bitumen emulsion, its influence in terms of stability at pH 2 was investigated. The volume of the separated water and variations in dispersed droplet size as a function of Dinoram concentration are presented in Figs. 8a and 8b, respectively. The data show a clear diminution of the two emulsion stability parameters (separated water volume as well as dispersed droplet average size) with increasing Dinoram concentrations up to 25 mmol L^{-1}. Beyond this value, they remained constant, indicating 25 mmol L^{-1} of Dinoram to be the optimal concentration. At this concentration, the bitumen emulsion stability displays a relatively weak enhancement in respect of the industrial emulsion formulation since both the separated water volume and dispersed droplet size are reduced from 7 vol. % to 5 vol. % and from 14 μm to 9 μm, respectively. These results are consistent with the interfacial tension measurements given in Fig. 9 for the optimised emulsion sample. Similarly, under the optimal stability conditions (25 mmol L^{-1}; pH 2) the interfacial tension only decreases from 15 mN m^{-1} to 13 mN m^{-1}.

Conclusions

The present study documents the effect of both the water pH and the addition of an industrial cationic surfactant on the stability and interfacial properties of an Algerian bitumen emulsion. The results show that the pH has a marked influence on the stability and interfacial properties of the bitumen emulsion. At very low pH, the functional groups carried by native surface-active molecules (asphaltenes and resins) present in the bitumen become partially charged, in-

Unauthenticated
Download Date | 5/29/16 3:26 PM

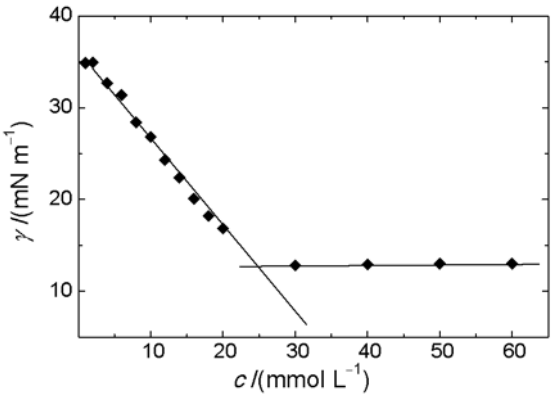


Fig. 9. Water–bitumen interfacial tension vs cationic surfactant concentration at pH 2.

creasing their hydrophilic behaviour, hence enhancing their surface activity. When the cationic surfactant (Dinoram-S) is added to the aqueous phase, the emulsions display a better stability, principally in a very acidic medium (pH 2). At 25 mmol L^{-1} of Dinoram-S, the emulsion achieves its state of maximal stability for which the separated water volume and the dispersed droplet average size assume the smallest values of 5 vol. % and 13 μm, respectively. In addition, consistently, the interfacial tension assumes its lowest value (13 mN m^{-1}) for this optimised emulsion sample. The polar groups of both the cationic surfactant and the native surface-active molecules are more ionised at this low pH and rapidly co-adsorbed (τ = 166 s) at the water–bitumen interface, leading to a lower interfacial tension and higher stability.

References

Acevedo, S., Gutierrez, X., & Rivas, H. (2001). Bitumen-in-water emulsions stabilized with natural surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, *242*, 230–238. DOI: 10.1006/jcis.2001.7728.

Anton, R. E., & Salager, J. L. (1996). Phase behavior of pH-dependent systems containing oil-water and fatty acid, fatty amine or both. In *Proceedings of the 4th World Surfactants Congress*, June 3–7, 1996 (pp. 244–256). Barcelona, Spain: AEPSAT.

Arla, D., Sinquin, A., Palermo, T., Hurtevent, C., Graciaa, A., & Dicharry, C. (2007). Influence of pH and water content on the type and stability of acidic crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, *21*, 1337–1342. DOI: 10.1021/ef060376j.

Association Française de Normalisation (2010). Paints and varnishes – characterization of coating materials. AFNOR-NF T36-005. Paris, France: Association Française de Normalisation.

Benjamins, J., Cagna, A., & Lucassen-Reynders, E. H. (1996). Viscoelastic properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins. *Colloids and Surfaces A*, *114*, 245–254. DOI: 10.1016/0927-7757(96)03533-9.

D04 Committee (2007). Standard test method for ductility of bituminous materials. ASTM D113-07. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International. DOI: 10.1520/d0113-07.

D04 Committee (2013). Standard test method for penetration of bituminous materials. ASTM D5/D5M-13. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International. DOI: 10.1520/d0005_d0005m-13.

D08 Committee (2014). Standard test method for softening point of bitumen (ring-and-ball apparatus). ASTM D36/D36M-14e1. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International. DOI: 10.1520/d0036_d0036m-14e01.

Daaou, M., Bendedouch, D., & Bouhadda, Y. (2005). Treatment of hydrocarbon waste water by demulsification process. In *1st International Seminar in Environment and their Connected Problem* (SIEPC2005), June 5–7, 2005. Bejaia, Algeria: University of Abderrahmane Mira.

Daaou, M., & Bendedouch, D. (2012). Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. *Journal of Saudi Chemical Society*, *16*, 333–337. DOI: 10.1016/j.jscs.2011.05.015.

dos Santos, R. G., Bannwart, A. C., Briceño, M. I., & Loh, W. (2011). Physico-chemical properties of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by mixtures of ionic and non-ionic ethoxylated nonylphenol surfactants and medium chain alcohols. *Chemical Engineering Research and Design*, *89*, 957–967. DOI: 10.1016/j.cherd.2010.11.020.

Firoozifar, S. H., Foroutan, S., & Foroutan, S. (2010). The effect of pH and bituminous density on stabilization of bitumen-in-water emulsion. *Petroleum & Coal*, *52*, 31–34.

Fortuny, M., Oliveira, C. B. Z., Melo, R. L. F. V., Nele, M., Coutinho, R. C. C., & Santos, A. F. (2007). Effect of salinity, temperature, water content and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, *21*, 1358–1364. DOI: 10.1021/ef0603885.

Gingras, J. P., Tanguy, P. A., Mariotti, S., & Chaverot, P. (2005). Effect of process parameters on bitumen emulsions. *Chemical Engineering and Processing*, *44*, 979–986. DOI: 10.1016/j.cep.2005.01.003.

Gutierez, X., Silva, F., Chirinos, M., Leiva, J., & Rivas, H. (2002). Bitumen-in-water emulsions: An overview on formation, stability and rheological properties. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *23*, 405–418. DOI: 10.1080/01932690208984213.

Hunter, R. J. (1989). *Foundations of colloid science*, vol. *2*. New York, NY, USA: Oxford University Press.

Jeribi, M., Almir-Assad, B., Langevin, D., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2002). Adsorption kinetics of asphaltenes at liquid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *256*, 268–272. DOI: 10.1006/jcis.2002.8660.

Long, Y. C., Dabros, T., & Hamza, H. (2002). Stability and settling characteristics of solvent-diluted bitumen emulsions. *Fuel*, *81*, 1945–1952. DOI: 10.1016/s0016-2361(02)00132-1.

Mat, H. B. (2006). *Study on demulsifier formulation for treating Malaysian crude oil emulsion.* Ph.D. thesis, University of Technology, Pahang, Malaysia.

McLean, J. D., & Kilpatrick, P. K. (1997). Effects of asphaltene aggregation in model heptane–toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *196*, 23–34. DOI: 10.1006/jcis.1997.5177.

Moradi, M., Alvarado, V., & Huzurbazar, S. (2011). Effect of salinity on water-in-crude oil emulsion: Evaluation through drop-size distribution proxy. *Energy & Fuels*, *25*, 260–268. DOI: 10.1021/ef101236h.

European Committee for Standardization (2003). Bitumen and bituminous binders. Determination of the efflux time of petroleum cut-back and fluxed bitumens. EN 13357:2002. Brussels, Belgium: European Comitteefor Standardization.

European Committee for Standardization (2007). Bitumen and bituminous binders. Determination of the softening point. Ring and Ball method. EN 1427:2007. Brussels, Belgium: European Comitteefor Standardization.

Unauthenticated
Download Date | 5/29/16 3:26 PM

European Committee for Standardization (2015). Bitumen and bituminous binders. Determination of needle penetration. EN 1426:2015. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization.

Poteau, S., Argillier, J. F., Langevin, D., Pincet, F., & Perez, E. (2005). Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil–water interface. *Energy & Fuels*, *19*, 1337–1341. DOI: 10.1021/ef0497560.

Quintero, C. G., Noïk, C., Dalmazzone, C., & Grossiord, J. L. (2009). Formation kinetics and viscoelastic properties of water/crude oil interfacial films. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP*, *64*, 607–616. DOI: 10.2516/ogst/2009031.

Sjöblom, J. (2005). *Emulsions and emulsion stability*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.

Serrien, G., Geeraerts, G., Ghosh, L., & Joos, P. (1992). Dynamic surface properties of adsorbed protein solutions: BSA, casein and buttermilk. *Colloids and Surfaces*, *68*, 219–233. DOI: 10.1016/0166-6622(92)80208-j.

Strassner, J. E. (1968). Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil–water emulsions. *Journal of Petroleum Technology*, *20*, 303–312. DOI: 10.2118/1939-pa.

Tadros, T. F., & Vincent, B. (1983). Emulsion stability. In P. Becher (Ed.), *Encyclopedia of emulsion technology*, (Vol. *1*, p. 129–268). New York, NY, USA: Dekker.

Tsamantakis, C., Masliyah, J., Yeung, A., & Gentzis, T. (2005). Investigation of the interfacial properties of water-in-diluted-bitumen emulsions using micropipette techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, *284*, 176–183. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.10.004.

Wang, X. Y., & Alvarado, V. (2009). Direct current electrorheological stability determination of water-in-crude oil emulsions. *The Journal of Physical Chemistry B*, *113*, 13811–13816. DOI: 10.1021/jp9030078.

Wang, X. Y., Brandvik, A., & Alvarado, V. (2010). Probing interfacial water-in-crude oil emulsion stability controls using electrorheology. *Energy & Fuels*, *24*, 6359–6365. DOI: 10.1021/ef1008874.

Weiss, J., & McClements, D. J. (2000). Influence of Ostwald ripening on rheology of oil-in-water emulsions containing electrostatically stabilized droplets. *Langmuir*, *16*, 2145–2150. DOI: 10.1021/la9909392.

Zhang, Y., Gong, J., Ren, Y. F., & Wang, P. Y. (2010). Effect of emulsion characteristics on wax deposition from water-in-waxy crude oil emulsions under static cooling conditions. *Energy & Fuels*, *24*, 1146–1155. DOI: 10.1021/ef901065c.

Unauthenticated
Download Date | 5/29/16 3:26 PM