

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE HASSIBA BEN BOUALI DE CHLEF**

**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

MEMOIRE DE MAGISTER

**Spécialité : GENIE DES PROCEDES
Option : GENIE CHIMIQUE**

Présenté par

DJELLOULI DELLA Siham

Ingénieur en génie chimique

THEME

**EXTRACTION ET SEPARATION DES ACIDES LACTIQUE
ET TARTRIQUE PAR SOLVANTS-DILUANTS**

Soutenu le 10 mai 2009 devant le jury composé de :

- Mr ACHOUR Djillali	Professeur à UHB Chlef	Président
- Mr OUAGUED Abdallah	Professeur à UHB Chlef	Examineur
- Mr BRADA Moussa	Maître de conférences (A) CU Khemis-miliana	Examineur
- Mr DOUANI Mustapha	Maître de conférences (B) UHB Chlef	Examineur
- Mr LABBACI Abdallah	Maître de conférences (A) UHB Chlef	Encadreur

Sommaire

Introduction générale	13
Chapitre I : Les acides lactique et tartrique	
I.1- Introduction	16
I.2- L'acide lactique	16
I.2.1- Propriétés physico-chimiques	16
I.2.2- Productions	18
I.2.3- Utilisations	19
I.3- L'acide tartrique	20
I.3.1- Propriétés physico-chimiques	20
I.3.2- Productions	22
I.3.3- Utilisations	23
I.4- Procédés d'extraction des acides carboxyliques	23
I.4.1- Cristallisation	24
I.4.2- Dialyse et électrodialyse	25
I.4.3- Microfiltration et ultrafiltration	25
I.4.4- Chromatographie	25
I.4.5- Distillation	25
I.4.6- Extraction liquide-liquide	26
I.5- conclusion	27
Chapitre II : Extraction liquide-liquide	
II.1- Introduction	28
II.2- Equilibre liquide-liquide	31
II.2.1- Paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide	32
II.3- Critères de choix de l'extractant	34
II.4- Critères de choix du diluant	35
II.5- Mécanismes d'extraction	36
II.5.1- Extraction physique	37
II.5.2- Extraction par réaction chimique	38
II.5.2.1- Extraction par solvatation	38
II.5.2.2- Extraction par neutralisation	39
II.5.2.3- Extraction par échange d'anions	40
II.6- Travaux antérieurs sur l'extraction des acides carboxyliques	41
II.6.1- Extractants conventionnels	41
II.6.2- Extractants organophosphorés	41

II.6.3- Amines aliphatiques de masse molaire élevée	44
II.6.4- Séparation des acides carboxyliques	48
II.7- Conclusion	52
Chapitre III : Base théorique du mécanisme d'extraction des acides carboxyliques par les extractants TBP et TOA	
III.1- Introduction	54
III.2- Description théorique de la formation du complexe (acide_TBP)	54
III.3- Description théorique de la formation du complexe (acide_amine)	55
III.4- Développement du mécanisme d'extraction	57
III.4.1- Formation de liaison hydrogène	57
III.4.2- Formation d'une paire d'ions	58
III.5- Développement théorique des équations du modèle d'extraction	59
III.5.1- Détermination du coefficient de distribution	63
III.6- Séparation des acides carboxyliques	64
III.7- Choix des constituants de la phase organique	66
Chapitre IV : Extraction des acides lactique et tartrique par la tri-n-octylamine	
IV.1- Introduction	67
IV.2- Etude expérimentale	67
IV.2.1- Matériels et procédures	68
IV.2.2- Analyse des phases (extrait et raffinat)	69
IV.3- Extraction de l'acide lactique par la tri-n-octylamine	70
IV.3.1- Influence de la concentration de l'extractant TOA en présence de dodécane sur le coefficient de distribution total	70
IV.3.2- Influence de la concentration de l'extractant TOA en présence du décanol-1 sur le coefficient de distribution total	71
IV.3.3- Influence de la concentration de l'extractant TOA en présence de dodécane sur le coefficient de distribution total à concentration constante en décanol-1	72
IV.3.4- Influence du pourcentage volumique du modificateur en présence du diluant inerte sur le coefficient de distribution total à différentes concentrations constantes de TOA	73
IV.4- Extraction de l'acide tartrique par la tri-n-octylamine	74
IV.4.1- Influence de la concentration de l'extractant TOA en présence de dodécane sur le coefficient de distribution total	74
IV.4.2- Influence de la concentration de TOA en présence de décanol-1 sur le	75

coefficient de distribution total à concentration constante en dodécane	
IV.4.3- Influence de la concentration de l'acide tartrique dans la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total	76
IV.5- Conclusion	79
Chapitre V : Extraction des acides lactique et tartrique par le tri-butylphosphate	
V.1- Introduction	80
V.2- Etude expérimentale	80
V.2.1- Matériels et procédures	81
V.2.2- Analyses des phases (extrait et raffinat)	82
V.3- Extraction de l'acide lactique par le tri-butylphosphate	82
V.3.1- Influence du pourcentage volumique du TBP sur le coefficient de distribution total	83
V.3.2- Influence de la concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse sur le coefficient de distribution total	84
V.3.3- Influence du pH de la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total	86
V.4- Extraction de l'acide tartrique par le tri-butylphosphate	87
V.4.1- Influence du pourcentage en volume en TBP sur le coefficient de distribution total	87
V.4.2- Influence de la concentration initiale de l'acide tartrique dans la phase aqueuse sur le coefficient de distribution total	89
V.4.3- Influence du pH de la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total	91
V.4- Conclusion	93
Chapitre VI : Essais de séparation des acides lactique et tartrique par les extractants TBP et TOA	
VI.1- Introduction	94
VI.2- Etude expérimentale	94
VI.2.1- Matériels et procédures	94
VI.2.2- Analyses des phases (extrait et raffinat)	95
VI.3- Extraction des acides lactique et tartrique par le solvant « TBP_dodécane »	96
VI.3.1- Influence de la concentration initiale en TBP sur le pourcentage d'acide extrait	96
VI.3.2- Influence du pH sur le pouvoir extractant du solvant « TBP_dodécane »	96

VI.4- Extraction des acides lactique et tartrique par le solvant « TOA_dodécane_décanol-1 »	101
VI.5- Conclusion	102
Conclusion générale et perspectives	103
Références bibliographiques	105
Annexes	
Annexe 1	112
Annexe 2	120

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

Figure I.1. Production de l'acide lactique par fermentation de résidus agricoles	6
Figure I.2. Techniques de séparation utilisées en fonction de la concentration en soluté	11
Figure III.1. Représentation schématique du système d'extraction à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase organique (cas avec le TBP)	42
Figure III.2. Description des interactions lors de l'extraction entre l'extractant (E), le diluant inerte (DI) et actif (DM) et l'acide organique (HA)	43
Figure IV.1. Influence du pourcentage volumique de l'extractant TOA sur le coefficient de distribution total	57
Figure IV.2. Influence du pourcentage volumique en TOA en présence du décanol-1 sur le coefficient de distribution total	58
Figure IV.3. Influence du pourcentage de TOA à différentes concentrations en décanol-1 sur le coefficient de distribution total en présence du dodécane	59
Figure IV.4. Influence du pourcentage volumique de décanol-1 sur le coefficient de distribution à différentes concentrations constantes en TOA en présence de dodécane	60
Figure IV.5. Influence du pourcentage volumique en TOA sur le coefficient de distribution total	61
Figure IV.6. Influence du pourcentage volumique en TOA sur le coefficient de distribution total à différentes concentrations constantes en dodécane	62
Figure IV.7. Influence du pourcentage volumique en TOA sur le coefficient de distribution total	64
Figure IV.8. Influence de la concentration en TOA sur le coefficient de distribution total	64
Figure IV.9. Influence de la concentration en TOA sur le coefficient de distribution total	65
Figure IV.10. Influence de la concentration de TOA sur le coefficient de distribution total	65
Figure V.1. Influence du pourcentage volumique de TBP sur le coefficient de distribution total	70
Figure V.2. Influence du pourcentage volumique en TBP à différentes concentrations constante de l'acide lactique sur le coefficient de distribution total	71
Figure V.3. Influence de la concentration initiale de l'acide lactique sur le coefficient de distribution total	72
Figure V.4. Influence du pH de la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total	73
Figure V.5. Influence du pourcentage volumique de TBP sur le coefficient de distribution total	74
Figure V.6. Influence du pourcentage volumique de TBP sur le coefficient de distribution total pour les acides lactique et tartrique	75
Figure V.7. Influence du pourcentage volumique en TBP à différentes concentrations constantes en acide tartrique sur le coefficient de distribution total	76
Figure V.8. Influence de la concentration initiale de l'acide tartrique sur le coefficient de	77

distribution total

Figure V.9. Influence du pH initial de la phase aqueuse sur le coefficient de distribution total	78
Figure VI.1. Pourcentage des acides lactique et tartrique extraits en fonction de la concentration initiale en TBP	83
Figure VI.2. Influence du pH sur la séparation d'une solution d'acides lactique et tartrique à 25°C	84
Figure VI.3. Influence du pH sur la séparation d'une solution d'acides lactique et tartrique à 25°C	85
Figure VI.4. Influence du pH sur la pureté des acides lactique et tartrique à 25°C	86
Figure VI.5. Influence du pH sur la pureté des acides lactique et tartrique à 25°C	87
Figure VI.6. Influence de la concentration en tri-n-octylamine sur l'extraction des acides lactique et tartrique	88

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Propriétés physiques de l'acide lactique	4
Tableau I.2. Propriétés physiques de l'acide tartrique	8
Tableau I.3. Propriétés chimiques des isomères de l'acide tartrique	9
Tableau II.1. Applications de l'extraction liquide-liquide	16
Tableau II.2. Types de transferts	16
Tableau II.3. Coefficient de distribution m des acides carboxyliques extraits par le tri-butylphosphate pur à 25°C. concentration initiale en acide dans la solution aqueuse 0.1mol/l	29
Tableau II.4. Nombre de solvation du système : acide carboxylique-extractant-diluant.	29
Tableau II.5. Tableau récapitulatif des travaux sur l'extraction des acides carboxyliques par les composés organophosphorés	30
Tableau II.6. Tableau récapitulatif des travaux sur l'extraction des acides carboxyliques par les amines	33
Tableau II.7. Tableau récapitulatif des travaux sur la séparation de mélange des acides carboxyliques	37
Tableau IV.1. Propriétés physico-chimiques du n-dodécane	54
Tableau IV.2. Propriétés physico-chimiques du décanol-1	55
Tableau IV.3. Propriétés physico-chimiques de la tri-n-octylamine	55
Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques du dodécane	67
Tableau V.2. Propriétés physico-chimiques du tri-butylphosphate	68

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

F	Alimentation
S	solvant
R	raffinat
EX	Extrait
V	Volume
C	Concentration
m	Coefficient de distribution global
P	Coefficient de distribution particulière
E (%)	Pourcentage d'acide extrait
P (%)	Pureté d'acide extrait
E	Extractant
K _a	Constante de dissociation
K _E	Constante d'extraction
K _S	Constante de solvation
n	Nombre de molécules d'extractant liées à la molécule d'acide
β	degré de sélectivité
La barre « — »	désigne la phase organique à l'équilibre
Alamine 308	Amine tertiaire contenant >94% TIOA
Alamine 336	Mélange des amines tertiaires (C ₈ - C ₁₀)
Aliquat 336	Chlorure de tri (C ₈ - C ₁₀) méthylammonium
Amberlite LA-1	Amine secondaire
DBP	Dibutyl phosphate
DIBK	di-iso-butylcétone
DIPE	di-iso-propyléther
D2EHPA	di (2-éthylhexyl) acide phosphorique
HOSTAREX A324	Tri-iso-octylamine
HOSTAREX A327	Tri-n-octyl/ n-décylamine
MIBK	Méthyl-iso-butylcétone
TAA	Tri-alkylamine
TAmA	Tri-amylamine
TBA	Tri-butylamine
TBP	Tri-butylphosphate
TBPO	Oxyde de tri-butylphosphine
TEHA	Tri-éthylhexylamine
TIOA	Tri-iso-octylamine
TOA	Tri-n-octylamine
TOMAC	Chlorure de trioctylméthyl ammonium
TOPO	Oxyde de trioctylphosphine
TPA	Tripropylamine
TPeA	Tripentylamine
TPPO	Oxyde de triphenylphosphine
TRPO	Oxyde de trialkylphosphine

*Il est interdit de pleurer sans apprendre,
De se lever un jour sans savoir ce qu'il faut faire,
D'avoir peur des problèmes,
Il est interdit de ne pas pouvoir survivre aux problèmes,
De ne pas battre et de ne pas atteindre tous ses objectifs,
De ne pas avoir, en réalité, de rêves.*

Pablo Neruda

Je dédie ce travail à la mémoire de mon très cher PAPA.

REMERCIEMENTS

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées principalement au sein du laboratoire de chimie de l'université HASSIBA BEN BOUALI de CHLEF, au département de génie des procédés sous la direction de Monsieur ALABBACI maître de conférences au département de génie des procédés.

Je voudrais adresser mes très sincères remerciements à Monsieur A.LABBACI, pour m'avoir permis de mener à bien ces recherches. Veuillez trouver dans ces pages le fruit de vos encouragements.

Mes remerciements les plus vifs vont également vers Monsieur D.ACHOUR, professeur à l'université HASSIBA BEN BOUALI, pour avoir accepté d'examiner le manuscrit de ce travail et d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Que Monsieur le professeur A.OUAGUED, professeur à l'université HASSIBA BEN BOUALI de CHLEF qui a examiné et jugé ce mémoire et qui m'a fait l'honneur d'en être examinateur trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Que Monsieur M.DOUANI maître de conférences à l'université HASSIBA BEN BOUALI de CHLEF, trouve ici toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour ces nombreux conseils que j'ai beaucoup appréciés.

Je remercie aussi Monsieur M.BRADA, maître de conférences au centre universitaire de khemis-Miliana, pour avoir voulu examiner ce mémoire et avoir accepté de faire partie du jury.

Pour n'oublier personne, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les acides organiques sont très largement utilisés dans les industries chimiques, pharmaceutiques, alimentaires et biotechnologiques. Leur marché annuel est approximativement de 18 billions de tonnes en Europe et de 5 billions aux Etats-Unis. Ils sont fabriqués essentiellement par fermentation extractive ou par synthèse chimique. De plus, ils sont présents dans les effluents des industries agro-alimentaires. Ces industries engendrent des volumes importants d'eaux chargées en différents composés, notamment des substances organiques, des métaux lourds, etc...., qui sont rejetés dans les eaux courantes. Afin de préserver l'environnement, ces industries doivent traiter leurs effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel. Pour cela, de nombreuses techniques de purification (floculation, précipitation, filtration et procédés biologiques) sont utilisées. Néanmoins, la présence de substances organiques comme les acides carboxyliques peuvent perturber le fonctionnement des procédés de traitement biologiques. Il est donc important de les éliminer préalablement et éventuellement de les valoriser si on les obtient avec un degré de pureté élevé.

La demande de production d'acides carboxyliques dans différents domaines augmente et par conséquent la recherche de voies de récupérations qui doivent répondre à certains critères à la fois sur le plan technologique et économique est à mettre en œuvre.

Le choix des méthodes de séparation constitue donc un facteur de compétitivité important. Les techniques classiques comme la distillation, la précipitation, la filtration et la chromatographie d'échange d'ions utilisées pour la séparation et la purification des acides carboxyliques sont généralement couplées entre elles et le procédé global devient de ce fait économiquement peu rentable.

Ces dernières années, l'extraction liquide-liquide qui est une technique couramment utilisée pour la séparation de molécules chimiques et de bio-molécules, est de plus en plus utilisée. Efficace et peu coûteuse, elle est capable de répondre aux critères de sélectivité, de productivité et de pureté.

Dans le but d'optimiser le fonctionnement d'un procédé d'extraction liquide-liquide, il est extrêmement important de prendre en compte, d'une part, le choix de l'extractant qui devra être le plus performant possible et d'autre part, il est nécessaire de bien connaître les facteurs qui gouvernent les mécanismes mis en jeu pour prévoir les interactions entre le soluté et le solvant afin d'améliorer le processus

Ainsi, le principe d'extraction d'acides carboxyliques par un composé organophosphoré, implique une solvatation de l'acide par des liaisons de type donneur-accepteur. Dans le cas de l'utilisation des amines, le mécanisme d'extraction est réalisé par un transfert de protons, c'est-à-dire par la formation de paire d'ions. Ces types d'interactions permettent de prédire l'association moléculaire extractant-acide.

L'objectif principal de notre travail, est non seulement d'extraire et séparer les acides lactique et tartrique, mais aussi d'étudier les différents facteurs qui influent sur le rendement de l'extraction de ces acides par le tri-butylphosphate et la tri-n-octylamine, tels que la composition du solvant (concentration de l'extractant dans le mélange extractant_diluant inerte_diluant actif), la nature de l'acide et le pH en solution.

Le travail exposé dans ce mémoire est divisé en deux parties.

La première partie de nos travaux est consacrée à l'étude bibliographique concernant d'une part les propriétés physico-chimiques des acides lactique et tartrique à récupérer, les techniques de leur extraction, et d'autre part une description de procédé d'extraction. Ainsi, nous avons développé dans un troisième chapitre la base théorique du mécanisme d'extraction des acides carboxyliques par les extractants tri-butylphosphate et tri-n-octylamine.

Dans la seconde partie, nous avons étudié tout particulièrement l'extraction des acides lactique et tartrique, à partir de solutions synthétiques au moyen d'une amine tertiaire (la tri-n-octylamine) mélangé à un diluant actif (alcool) et un diluant inerte (hydrocarbure). Nous examinerons l'effet simultané des diluants actif et inerte sur le coefficient de distribution total des acides, ainsi que la concentration de l'acide dans la phase aqueuse initiale.

Dans un second volet, et afin d'illustrer l'influence des différents facteurs sur l'extraction des acides lactique et tartrique par la tri-n-octylamine, nous présentons les résultats obtenus lors de l'extraction de ces acides par un composé organophosphoré tel que le tri-butylphosphate dilué dans un hydrocarbure tel que le mélange TBP_dodécane. Nous évaluerons le coefficient de distribution global des deux acides.

Un dernier chapitre est consacré aux essais de séparation des acides lactique et tartrique.

CHAPITRE I

LES ACIDES LACTIQUE ET TARTRIQUE

I.1- Introduction

La récupération de substances chimiques présentes dans les effluents aqueux de l'industrie agro-alimentaire par une méthode conventionnelle comme la précipitation d'un sel de calcium, est un procédé coûteux qui consomme beaucoup d'énergie.

La technique d'extraction liquide-liquide est de plus en plus utilisée pour récupérer les matières organiques de ces effluents. Ainsi les eaux résiduaires de l'industrie de la canne à sucre, chargées en composés organiques, génèrent des volumes importants d'acides carboxyliques comme les acides citriques, lactiques et maliques.

Dans le cas présent, cette méthode peut, vraisemblablement, convenir pour la récupération des acides tartriques et lactiques dans les effluents aqueux industriels.

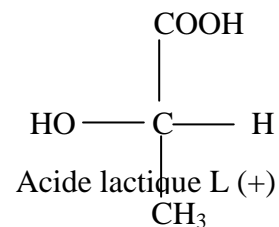
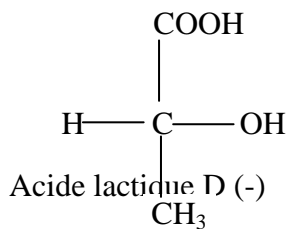
Dans ce but, nous examinerons tout d'abord les propriétés physique et chimique de l'acide lactique puis les processus de sa production et ses utilisations. Nous procéderons de la même manière pour l'acide tartrique.

I.2- L'acide lactique

L'acide lactique ou acide hydroxy-2 propénoïque, est un acide mono carboxylique de formule brute $C_3H_6O_3$. Il est le premier composant acide du lait. Une importante source d'acide est le petit lait dans lequel les protéines sont récupérées par une méthode d'ultrafiltration en utilisant un microorganisme le *Lactobacillus bulgaricus* [1,2]. Il est présent dans de nombreuses denrées alimentaires et l'un des constituants du sang animal et des tissus musculaires [3]

I.2.1- Propriétés physico-chimiques

L'acide lactique est le plus simple acide hydroxylé. Possédant un carbone asymétrique, il est optiquement actif avec deux configurations stéréo isomériques qui ont été proposées en 1891 :

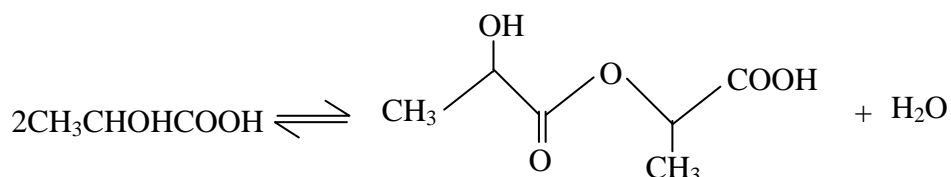


Les différentes formes de l'acide lactique sont incolores et solubles dans l'eau. A température ambiante, elles sont sirupeuses, hygroscopiques et extrêmement solubles dans les solvants organiques.

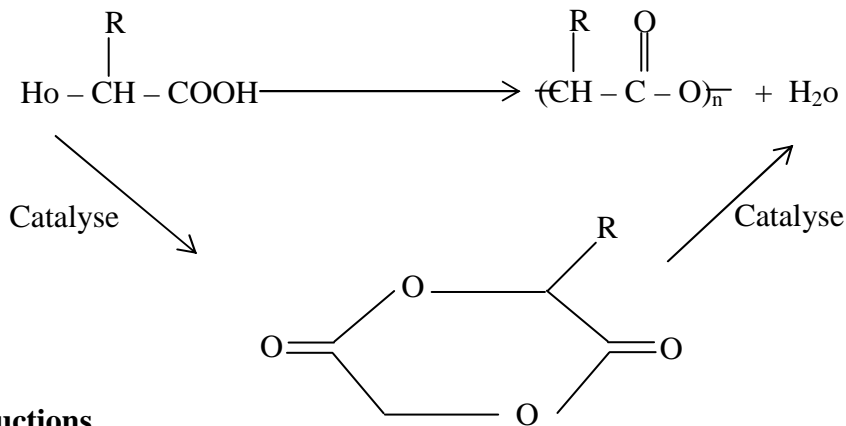
Tableau I.1. Propriétés physiques de l'acide lactique.

PROPRIETES	VALEURS	REFERENCES
Masse molaire (g/mol)	90.08	[4]
Masse volumique kg /dm ³	1.21	[4]
Point de fusion (°C)	25-28	[4]
Constante de dissociation Ka (à 25°C)	1.37 10 ⁻⁴	[3]
Enthalpie de dissociation ΔH (à 25°C) J/mol	263	[3]
Energie libre ΔF (à 25°C) kJ/mol	20. 9	[3]

L'acide lactique qui contient une fonction hydroxyle et un groupement fonctionnel carboxyle, s'estérifie facilement et forme des polyesters linéaires.



L'équilibre entre les divers constituants est atteint lentement et peut prendre plusieurs semaines à température ambiante. Des polymères linéaires prédominants mais également cycliques peuvent se former. Le dimère cyclique, le lactide (ou 3,6-diméthyl dioxane-2,5-dione) peut être formé dans de bonnes conditions :



I.2.2- Productions

Environ la moitié de l'acide lactique est obtenue par fermentation à partir de mélasse, d'amidon ou de sucre de canne et le reste par synthèse chimique [5, 6, 7,8].

Actuellement sa production est supérieure à 150.000 tonnes par an.

L'acide lactique peut être produit à partir du petit lait (lactosérum) par ultrafiltration et sous l'action de la bactérie *Lactobacillus Bulgaricus* et est séparé après par ultrafiltration [9]. D'autres microorganismes utilisés pour obtenir l'acide lactique sont *Lactobacillus Delbrueckii*, *L. Casei*, *L. Leichmanii*, *Streptococcus Lactic...* etc. [10]. La fermentation à l'aide de *Rhizopus Arrhizus* s'avère très avantageuse car ce champignon rend possible la production de la forme L (+) de l'acide lactique tandis que la plupart des autres bactéries produisent un mélange DL.

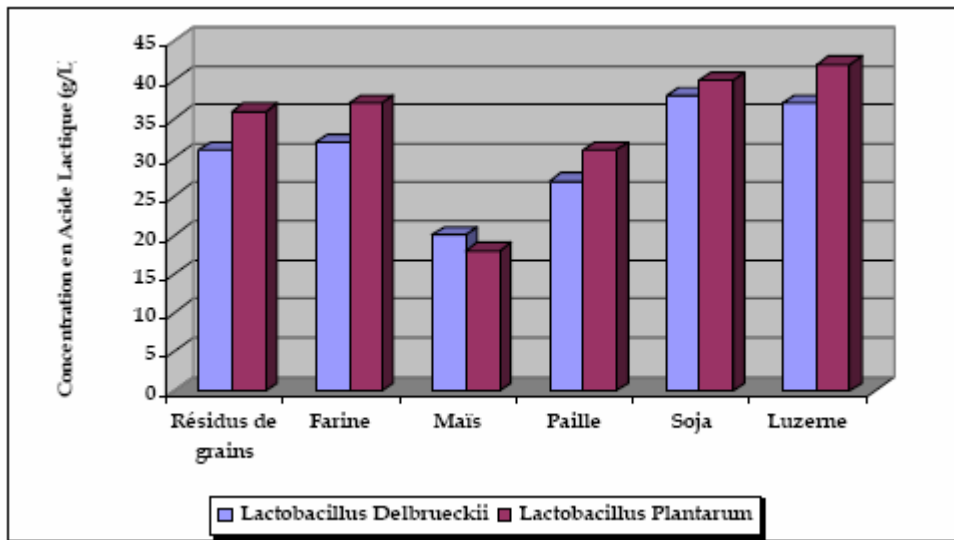


Figure I.1. Production de l'acide lactique par fermentation de résidus agricoles

L'acide lactique est obtenu à partir d'une grande variété de matières brutes comme le maïs, le petit lait, la canne à sucre et les fruits. La possibilité de le produire à partir de la biomasse, du pétrole, du gaz naturel et du charbon est envisagée [11]. Par contre, il est difficile de transformer le groupe fonctionnel hydroxylé par fermentation de l'acide lactique.

L'acide lactique synthétisé à partir de sources de pétrole, domine le marché à cause de son prix compétitif [9].

I.2.3- Utilisations

L'acide lactique est utilisé principalement dans l'industrie agro-alimentaire comme conservateur et exhausteur de goût [6].

Les polyesters dérivant de cet acide sont utilisés dans la préparation de gâteaux et autres produits de cuisson. Il est utilisé en tant qu'acidulant en raison de sa saveur acide très légère par rapport aux autres acides alimentaires [12].

Il est très utilisé pour ajuster le pH de produits tels que la confiture et la gelée. Il augmente la saveur des jus de fruits.

Cet acide est aussi largement utilisé en cosmétologie et dans l'industrie pharmaceutique comme coagulant du sang.

L'acide lactique a d'autres applications non-alimentaires comme son utilisation pour la fabrication de colorants. Il entre dans la synthèse de produits insecticides ou fongicides (substance propre à détruire les champignons parasites). L'acide lactique est facilement estérifiable, propriété pour laquelle il est employé pour la production de polymères thermoplastiques utilisés dans la fabrication de plastiques biodégradables [13].

L'acide lactique est un produit dont les avantages sont inhérents à ses propriétés optiques, à son groupe hydroxylé et aussi à sa fonction acide. Il peut être converti en éthanol, propylène glycol, et employé pour la fabrication de polymères acryliques et de polyesters. L'avantage de l'utilisation des copolymères d'acide lactique réside dans la biodégradabilité de ces produits [1].

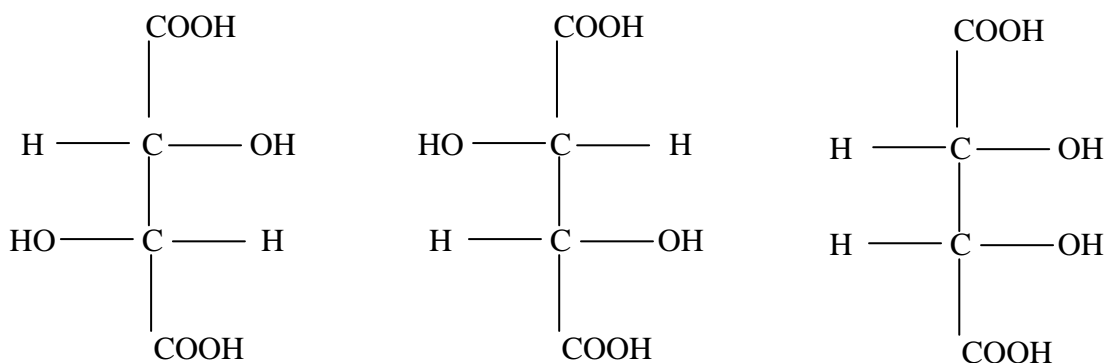
I.3- L'acide tartrique

L'acide tartrique ou acide dihydroxy-2,3-butanedioïque ou acide dihydroxy-2,3 succinique est un diacide dialcool, il fut découvert par Scheele en 1769 dans les lies de vin [3].

C'est en étudiant l'acide tartrique que Pasteur a découvert l'isomérisie optique en 1848. En effet, cet acide présente deux centres chiraux qui implique l'existence de plusieurs isomères optiques.

I.3.1- Propriétés physico-chimiques

Possédant deux carbones asymétriques l'acide tartrique devrait avoir, théoriquement, quatre isomères optiques, mais en réalité trois isomères seulement existent.



Acide R-R (+) tartrique considéré Acide S-S(-) tartrique ou Acide méso tartrique
 cations [14]. Sa nature polyfonctionnelle lui confère une grande réactivité chimique.

La forme naturelle, rencontrée dans les jus de raisin, est l'acide R-R (+) tartrique qui est dextrogyre. La forme lévogyre est l'acide S-S (-) tartrique qui est présente dans une plante du Mali appelée *Bauhinia Reticulata*.

Une autre forme, dite méso, est inactive, de même que le mélange racémique qui est constitué d'un mélange équimoléculaire des deux formes lévogyre et dextrogyre.

Il se présente sous forme solide et a un aspect cristallin, translucide. Il est très soluble dans l'eau (57 % en masse à 20°C).

L'acide tartrique est un diacide faible. Ses constantes de dissociation et quelques propriétés sont rassemblées dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Propriétés physiques de l'acide tartrique.

PROPRIETES		VALEURS	REFERENCES
Masse molaire (g/mol)		150.09	[15]
Point de fusion (°C)		168-170	[15]
Constante de dissociation	K ₁	1.04 10 ⁻³	[3]
	K ₂	4.55 10 ⁻⁵	[3]
Solubilité (% massique)	Eau à 20°C	57.14	[3]
	Ethanol à 18°C	20.4	[12]
	Ether à 15°C	0.4	[12]

Tableau I.3. Propriétés chimiques des isomères de l'acide tartrique

ACIDE TARTRIQUE	Point d'ébullition normal (°C)	Pouvoir rotatoire	Solubilité à 15°C (g/100g H ₂ O)	REFERENCES
Dextrogyre	170	+12 °	139	[3]
Lévogyre	170	-12°	139	[3]
Racémique	206	Inactif	206	[3]
Méso	140	Inactif	125	[3]

I.3.2- Productions

On trouve principalement l'acide tartrique dans les raisins. Les principales sources industrielles sont celles découlant des résidus produits par les industries vitivinicoles [12,14]

D'autres fruits, comme ceux du Tamarinier, ou plantes, comme les feuilles d'une plante du mali (*Bauhinia Reticulata*), peuvent donner naissance à une production industrialisée de l'acide tartrique. Cependant, il ne s'agit que d'une production limitée à l'acide S-S (-) tartrique.

Une des voies de synthèse de l'acide R-R (+) tartrique est réalisée par fermentation bactérienne dont le point de départ est la transformation du glucose en acide 5-oxo gluconique qui est ensuite converti en tartre [14].

L'acide méso tartrique peut être préparé par voie microbienne à partir de l'acide trans-époxy succinique.

Un autre procédé, plus utilisé, consiste à traiter les sous-produits vitivinicoles, par exemple en précipitant l'acide sous forme de sel insoluble par addition de carbonate de calcium et de sulfate de calcium.

I.3.3- Utilisations

L'acide R-R(+) tartrique est un succédané de l'acide malique. Il est utilisé comme acidulant des boissons gazeuses et des jus de fruits. Cet acide est employé dans les industries agro-alimentaires et vitivinicoles : Il rentre dans la composition des conserves, biscuits, confiseries et chocolat [8]. Dans l'industrie pharmaceutique, il est utilisé pour la synthèse d'acides aminés.

La capacité de l'acide tartrique et de ses sels à former des complexes avec les métaux permet leurs utilisations dans les traitements de surface de certains d'entre eux comme le cuivre, l'aluminium et les ferreux et même dans d'autres domaines comme les tanneries ou les teintureries.

L'acide tartrique peut être une matière première dans les synthèses organiques : comme dans la synthèse de butane diol ou des esters d'alcools aliphatique légers.

De plus la séparation et l'extraction des acides tartriques et lactiques contribueraient à la dépollution et à la valorisation des effluents de déminéralisation du sucre de raisin.

I.4- Procédés d'extraction des acides carboxyliques

Les procédés d'extraction et de séparation des acides carboxyliques doivent tenir compte des caractéristiques biologiques et physico-chimiques des systèmes ainsi que des facteurs économiques. Les techniques envisagées dépendent de la nature et de la pureté exigée du produit final et surtout de son prix de revient sur le marché [39].

Il existe plusieurs techniques de récupération des solutés, leur sélection dépend de la concentration en solutés dans le milieu naturel (Fig.I.2).

I.4.2- Dialyse et électrodialyse

Par dialyse, il est possible de séparer l'acide organique. Celle-ci est basée sur l'existence d'un gradient de concentration de soluté de part et d'autre d'une membrane. Généralement, la dialyse est suivie d'une électrodialyse qui utilise des membranes anioniques et cationiques pour une séparation dépendant de la charge et de la taille de l'ion. Cette méthode permet de récupérer l'acide organique en continu, mais elle coûte cher. Par ailleurs, elle est peu utilisée, car il est nécessaire de l'associer à d'autres techniques, comme l'ultrafiltration. Cependant, elle est parfois utilisée pour la récupération des acides organiques (malique, lactique, acétique et propionique) et des aminoacides. Dans le cas de l'extraction de l'acide lactique, les rendements sont faibles et le passage au stade pilote s'avère difficile.

I.4.3- Micro filtration et ultrafiltration

Cette technique utilise des filtres ou membranes très fines pour l'extraction et la purification de l'acide organique. Parfois cette méthode est couplée à l'électrodialyse afin d'améliorer son efficacité, ce qui augmente de façon exorbitante le coût du procédé.

I.4.4- Chromatographie

Les techniques chromatographiques développées dans les procédés d'extraction et de purification des acides organiques, sont généralement des chromatographies ioniques à basse pression. Elles sont efficaces, mais difficiles à mettre en œuvre industriellement à cause de la lenteur du procédé. Cette méthode ne peut pas être utilisée seule et doit être couplée à l'électrodialyse ou à l'ultrafiltration, par suite son coût dans un procédé d'extraction devient très élevé.

I.4.5- Distillation

C'est une technique relativement simple basée sur la différence de volatilité entre les composés. Elle ne peut être utilisée seule, elle est généralement couplée à une cristallisation. Ces procédés sont actuellement bien maîtrisés et leurs coûts d'utilisation sont relativement faibles. Ils sont donc économiquement viables pour la production des acides organiques et d'autres produits d'origine chimique et biologique. Un brevet développé par la société Du Pont montre que ces deux méthodes de la récupération de l'acide lactique ont un réel impact. Cependant, l'inconvénient de leur utilisation est le chauffage à différentes températures qui dépendent du produit à récupérer.

I.4.6- Extraction liquide-liquide

La technique est très efficace et peu coûteuse. Elle a été très utilisée au cours des dernières années pour l'extraction et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [66].

Cette opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides permet la séparation d'un ou plusieurs constituants en utilisant la distribution inégale des solutés au sein de liquides non miscibles. Cette technique sera plus développée dans le chapitre suivant.

I.5- Conclusion

Lors de ce chapitre introductif, nous avons mis l'accent sur l'importance des acides carboxyliques en tant que molécules à haute valeur ajoutée, et nous avons présenté dans le détail les propriétés physico-chimiques de ces acides.

Il apparaît que les acides organiques, qui conduisent à de nombreuses applications industrielles, peuvent être produits à partir de dérivés du pétrole. Les procédés de fermentation sont des alternatives intéressantes, mais dont le développement industriel est souvent limité par des coûts de purification élevés. La récupération de ces acides dans les effluents agro-industriels pourrait être une nouvelle voie de valorisation à condition de trouver un procédé de fractionnement sélectif.

Le chapitre suivant est consacré à l'extraction liquide-liquide et de ses mécanismes.

CHAPITRE II

EXTRACTION LIQUIDE_LIQUIDE

II.1- Introduction

Au cours des quarante dernières années, l'extraction liquide-liquide est, parmi les procédés physico-chimiques de séparation du génie chimique, celui qui a connu le développement le plus spectaculaire.

Son développement a connu plusieurs phases d'expansion successives, assurant des séparations d'une qualité meilleurs pour l'industrie nucléaire et pharmaceutique, puis participant à l'expansion de l'industrie pétrolière et pétrochimique [16].

Enfin, elle connaît un essor dans le domaine de l'hydrométallurgie consécutif à la hausse des coûts de matières premières et du souci généralisé de protection de l'environnement.

Actuellement, ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de purification est le plus utilisé, lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables comme c'est dans le cas pour [9, 17] :

- _ La séparation de composés à fortes différences de solubilité (traitement de combustibles nucléaire irradiés) ;
- _ Couplage de l'extraction liquide-liquide avec la distillation fractionnée (distillation extractive) acquiert une importance industrielle de plus en plus grande. Il permet la séparation de composés dont les points d'ébullition sont très voisins, et la séparation de mélange azéotropes [18].

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer, de purifier ou de répartir des substances. Parmi les nombreuses applications, on cite :

Tableau II.1. Applications de l'extraction liquide-liquide

Industrie pétrochimique : production des composés aromatiques, séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatique, purification de pétrole, raffinage des huiles de graissage, procédé d'alkylation.
Industrie chimique : synthèse des polymères, fibres, pesticides, herbicides, concentration et purification des solutions diluées.
Industries pharmaceutique et biotechnologique : séparation des composés thermosensibles ou instables telle la pénicilline, récupérer des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation, purification des produits génétiques
Industrie nucléaire : traitement des déchets, obtention des produits de haute pureté
Industrie métallurgique : récupération et purification des métaux
Industrie environnementale : traitement des eaux polluées pour la récupération et le recyclage des produits à haute valeur ajoutée.

Les transferts de matières ont lieu d'une phase à une autre. Chaque type de transfert est désigné de façon particulière comme cela est exprimé dans le tableau **II.2**.

Tableau II.2. Types de transferts [19].

De la phase	A la phase	Type de transfert
Liquide	Liquide	Extraction
Liquide	Solide	Adsorption
Liquide	Gazeuse	Evaporation
Solide	Liquide	Extraction
Solide	Gazeuse	Désorption
Gazeuse	Liquide	Absorption
Gazeuse	Solide	Adsorption

Il y a transfert de matière d'un constituant d'une phase à une autre grâce à une différence de potentiel chimique de ce constituant dans les deux phases, il s'agit normalement d'une opération à température et pression constantes [20, 21].

L'extraction liquide-liquide est l'opération fondamentale qui consiste à extraire un ou plusieurs constituants d'une phase aqueuse par dissolution préférentielle de ces derniers dans un solvant non miscible à l'eau puis, à séparer par décantation les deux phases liquide obtenues. Au cours de cette opération, un transfert de soluté se produit généralement d'une phase aqueuse vers la phase organique puis après décantation, on obtient une phase riche en solvant appelée *extrait* et une phase riche en diluant désignée par *raffinat*.

Dans un étage d'extraction, on dit qu'on atteint l'équilibre de distribution de soluté lorsqu'il n'est plus possible de modifier la composition des phases résultantes, en améliorant la durée et la qualité du contact entre les phases.

Pour que cette séparation soit possible, il est nécessaire que les deux phases soient immiscibles ou peu miscibles et possèdent des masses volumiques différentes. Par ailleurs une opération de régénération du solvant est indispensable afin de recycler ce dernier dans le procédé [11].

L'extraction liquide-liquide se déroule en deux étapes principales :

- Dans un premier temps, on assure un contact intime entre une solution aqueuse contenant le soluté (F) et un solvant non miscible avec l'eau (\bar{S}), pendant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases ;
- Dans un deuxième temps, les deux phases liquides se séparent par décantation en une phase riche en soluté (\overline{EX}) et une phase pauvre en soluté (R) qui renferme essentiellement l'inerte.

Ces deux étapes doivent toujours être complétées par une étape de régénération du solvant qui est généralement du solvant qui est généralement recyclé par la suite dans le procédé. On récupère ainsi le soluté intéressant.

L'extraction liquide-liquide peut être réalisée à un ou plusieurs étages et en fonction de circulation des fluides, à Co-courant, courants croisés et à contre courants.

II.2- Equilibre liquide-liquide

La mise en œuvre d'une technique d'extraction liquide-liquide implique la connaissance des équilibres entre phases. Ces informations sont indispensables pour concevoir l'appareillage et définir les paramètres opératoires du procédé tels que la température du fonctionnement et le taux de solvant optimum [14, 15].

Si l'on ajoute un solvant organique liquide à une solution contenant un soluté ; les deux liquide étant immiscibles ou partiellement miscible, le soluté se partage alors entre les deux phases liquides jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. A mesure que s'effectue ce transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique s'accroît tandis que son potentiel en phase aqueuse s'abaisse.

Lorsqu'ils deviennent égaux, l'équilibre est atteint et les concentrations dans chacune des phases cessent de varier.

Comme d'autres phénomènes, l'équilibre des phases est régi par une loi très importante due à W.GIBBS (1878) et que l'on connaît sous le nom de *règle des phases*. Cette règle se rapporte à l'équilibre des différentes masses homogènes constituant le système physique [19] :

$$V = C + 2 - \varphi \quad (II.1)$$

Où : C : Le nombre de constituants indépendants ;

φ : Le nombre des phases ;

V : Le nombre de degrés de liberté.

Dans le cas typique de l'extraction liquide-liquide on a deux phases liquide et trois constituants (solvant, soluté, diluant), aussi, selon la règle des phases les systèmes ternaires présentent donc, trois degrés de liberté. Autrement dit, à température et pression fixées, la composition d'une phase détermine la composition de l'autre phase à l'équilibre.

Le diagramme triangulaire équilatéral est le plus souvent employé pour la représentation des équilibres des systèmes ternaires.

II.2.1- Paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide

a. Coefficient de partage :

Le coefficient de partage ou de distribution « m » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait et la concentration totale en soluté dans le raffinat [18, 22] :

$$m = \frac{\bar{C}}{C} \quad (II.2)$$

D'habitude C est mesurée et \bar{C} est calculée par bilan de matière :

$$V_m C_m = V \cdot C + \bar{V} \cdot \bar{C} \quad (II.3)$$

V_m : volume de la phase aqueuse initiale ;

C_m : concentration initiale en soluté ;

V : volume de la phase aqueuse à l'équilibre ;

C : concentration en soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre ;

\bar{V} : Volume de la phase organique à l'équilibre ;

\bar{C} : Concentration en soluté dans la phase organique à l'équilibre ;

L'expression du coefficient de partage sera donc :

$$m = \frac{V_m \cdot C_m - V \cdot C}{V \cdot C} \quad (II.4)$$

La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires pour deux phases extrait et raffinat à l'équilibre, les variations de concentration en soluté dans la phase riche en solvant en fonction de la concentration en soluté dans la phase pauvre en solvant ; c'est une courbe traduisant l'équilibre de distribution du soluté entre extrait et raffinat.

b. Le pourcentage de soluté extrait :

Le pourcentage de soluté extrait E (%) est la quantité de soluté extraite dans la phase organique par rapport à la quantité de soluté présente dans la phase aqueuse initiale :

$$E(\%) = \frac{V_m \cdot C_m - V \cdot C}{V_m \cdot C_m} * 100 \quad (II.5)$$

a. La sélectivité :

On exprime le degré de sélectivité d'un solvant par le rapport :

$$\beta = \frac{\text{le rapport entre les quantités de soluté et d'inerte dans l'extract}}{\text{le rapport entre les quantités de soluté et d'inerte dans le raffinat}}$$

Lorsque l'on doit séparer deux solutés 1 et 2, il faut considérer la sélectivité du solvant par rapport à chacun des deux. Cette sélectivité est définie par le facteur de séparation :

$$\beta^* = \frac{\bar{c}_1/c_2}{c_1/c_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (II.6)$$

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires représentant la variation de la concentration en soluté dans l'extract en fonction de la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant.

c. La pureté :

La pureté d'un constituant dans une phase peut être déterminée comme le rapport entre sa concentration et la somme des concentrations de tous les constituants. Par exemple, la pureté du composé 1 dans la phase organique $\bar{P}(\%)$ et la pureté du composé 2 dans la phase aqueuse $P(\%)$ sont égales à :

$$\bar{P}(\%) = \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_1 + \bar{c}_2} * 100 \quad (II.7)$$

Afin de pouvoir réaliser une bonne extraction, il est nécessaire de choisir le solvant le plus adéquat. Le solvant inclut l'extractant et/ou le diluant inerte et/ou diluant actif qui doivent répondre à certaines conditions [15].

II.3 – Critères de choix de l'extractant

Lors de la séparation par extraction liquide-liquide, il est primordial de déterminer le solvant le plus approprié. Ce choix affectera de façon notable la rentabilité du procédé.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont sélectionné un grand nombre de composés chimiques qui présentent un pouvoir extractant. Souvent ce sont les hydrocarbures d'amines et les composés organophosphorés qui, en raison de leur fort pouvoir extractant peuvent être utilisés seuls ou mélangés avec d'autres composés.

L'extractant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques :

- L'extractant doit assurer une bonne sélectivité.
- Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace du soluté
- Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation.
- Une tension inter faciale adéquate. En effet, si cette valeur est très élevée elle nuira à la dispersion réciproque des deux phases et diminuera par suite l'aire de contact. Par contre, une valeur de tension inter faciale basse peut conduire à la formation d'une émulsion stable qui gêne la séparation des phases et la décantation devient alors impossible. L'addition d'agent tensioactif peut engendrer des émulsions qui bloquent le transfert du soluté [15].
- La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.
- L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait [23].
- Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.

- De même, l'utilisation d'un extractant toxique, volatil et inflammable doit être limité.
- L'extractant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas.
- L'extractant doit avoir un prix compétitif, être stockable et d'un approvisionnement relativement aisé. Toute rupture de stock conduit à une perte financière par arrêt des installations.

Pour réaliser de bonnes conditions de séparation, l'extractant devrait donc présenter une combinaison optimale de toutes les propriétés énoncées ci-dessus. En pratique, on ne peut résoudre le problème que si l'on considère seulement les plus importantes de ces propriétés [14].

II.4- Critères de choix du diluant

Les extractants purs présentent généralement des caractéristiques physico-chimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent, ils possèdent une viscosité et une tension inter faciale assez importantes, ou une masse volumique voisine de celle de l'eau. Ces extractants sont alors combinés à des composés organiques qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en réduisant la viscosité et la densité [24].

Les diluants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agir sur la cinétique d'extraction. On distingue deux types de diluants :

- _ Diluants inertes (diluants) ;
- _ Diluants actifs (modificateurs).

Les diluants inertes sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction [9, 25]. Les composés souvent utilisés sont des alcanes à longue chaîne carbonée comme le : n-dodécane, n-heptane, n-hexane ou des composés cycliques comme le : xylène, toluène, lesquels sont des diluants non polaires. D'autre part les diluants inertes comme le : kérosène, benzène, paraffines à longue chaîne limitent la capacité du solvant [26, 27].

Par contre, les diluants actifs augmentent la capacité de l'extractant et empêchent l'obtention d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de la réaction extractant-soluté [9, 28].

Les diluants actifs les plus souvent utilisés sont des composés organiques polaires, donneurs et accepteurs de protons comme les alcools à longue chaîne, les cétones, les esters et les composés organophosphorés.

Dans la formation des complexes acide-extractant, les diluants actifs donnent des interactions chimiques plus fortes que les diluants inertes et ils participent à la formation de liaison hydrogène [28].

Les principales qualités requises pour un diluant sont les suivantes :

- Une solubilité totale avec l'extractant.
- Une solubilité dans la phase aqueuse la plus faible possible.
- Un point éclair élevé (supérieur à 60°C) et une faible tension de vapeur dans les conditions d'emploi.
- Avoir une température d'ébullition si possible supérieure à 170°C.
- Une faible viscosité, inférieure à 6 mPa.s.
- Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une tension interfaciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³.

II.5- Mécanismes d'extraction

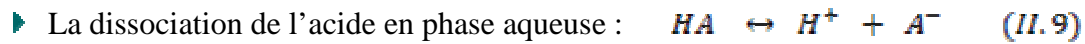
En appliquant principalement la théorie des solutions (loi d'action de masse, constante d'équilibre et pH en solution), aux liaisons chimiques, aux divers facteurs structuraux et aux forces intermoléculaires, on explique les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques par solvant.

II.5.1- Extraction physique

Le mécanisme d'extraction physique (interactions soumises aux forces de Van Der Waals) résulte de la différence de solubilité du soluté entre la phase aqueuse et la phase organique. Elle ne dépend pas de la concentration en extractant [9].

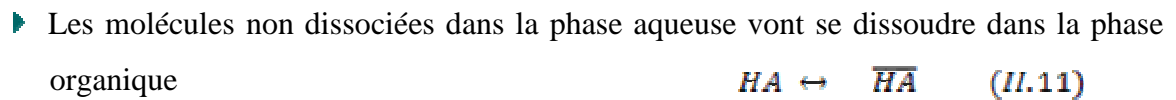
La plupart des acides existent dans la phase organique en tant que dimères à cause des fortes liaisons hydrogène entre leurs molécules, surtout dans un diluant non polaire. D'autre part, dans la phase aqueuse les acides sont présents sous la forme de monomères, les liaisons hydrogènes s'établissent préférentiellement avec les molécules de l'eau [30.31].

On peut décrire le transfert d'un acide mono carboxylique de la phase organique vers la phase aqueuse par les équations :



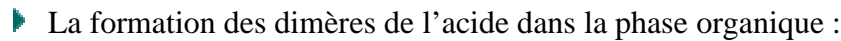
Avec une constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (II.10)$$



Avec une constante d'extraction du monomère :

$$K_M = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]} \quad (II.12)$$



Avec une constante de dimérisation :

$$K_D = \frac{[(\overline{HA})_2]}{[\overline{HA}]^2} \quad (II.14)$$

La concentration totale en acide dans la phase aqueuse est égale à :

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] \quad (II.15)$$

Et dans la phase organique :

$$\bar{C}_{HA} = [\overline{HA}] + 2.[(\overline{HA})_2] \quad (II.16)$$

Le coefficient de distribution d'un mono acide extrait par extraction physique devient :

$$m = \frac{K_M + 2 \cdot K_M^2 \cdot K_D \cdot [HA]}{1 + K_a/[H^+]} \quad (II.17)$$

II.5.2- Extraction par réaction chimique

L'extraction par réaction chimique est un processus lié à des phénomènes dépendant de la concentration en extractant et des conditions expérimentales. Trois types de mécanisme peuvent être distingués :

- Extraction par solvation.
- Extraction par neutralisation.
- Extraction par échange d'anions.

II.5.2.1- Extraction par solvation

Lors de cette extraction, les extractants peuvent engager un doublet électronique (généralement d'un atome d'oxygène) dans une liaison de coordination avec les protons et certaines atomes métalliques. Ce caractère solvatant implique la solvation de l'acide par des liaisons de type donneur-accepteur [30].

Lorsqu'un acide mono carboxylique est extrait par un extractant fortement solvatant E, la première étape inclut la dissociation de l'acide en phase aqueuse d'après l'équation (II.9).

Au cours de la deuxième étape, un produit (acide-solvatant) est formé dans la phase organique :



Avec une constante de solvation :

$$K_s = \frac{[\overline{HAE_n}]}{[HA] \cdot [\bar{E}]^n} \quad (II.19)$$

Où n est le nombre de solvation.

Ce mécanisme d'extraction est une caractéristique des composés où l'oxygène est lié à un atome de carbone, phosphore, soufre, donc, pour les éthers, les cétones, les esters, les alcools et les composés organophosphorés. Parmi eux, les plus utilisés en extraction liquide-liquide sont :

- La méthyl-iso-butyl cétone (MIBK).
- Le di-iso-propyl éther (DIPE).
- L'éther éthylique.
- Le décanol.
- Le butanol.
- Le tri-n-butylphosphate (TBP).
- L'oxyde de tri-octyl-phosphine (TOPO).

II.5.2.2- Extraction par neutralisation

Généralement, l'extraction d'un acide par une forte base de Lewis est basée sur la neutralisation. Le processus est réalisé par formation de paires d'ions ou par des liaisons hydrogène [32].

Ces extractants forment un cation ammonium qui, afin d'assurer la neutralité, peut être lié à un anion :



Des liaisons hydrogène peuvent intervenir aussi entre l'extractant et l'acide au cours d'une extraction par une base :



Les paires d'ions obtenus au cours de l'extraction peuvent additionner des molécules d'acide en créant une liaison hydrogène :



Il est possible que les anions A^- et Y^- soient identiques ou différents.

Le mécanisme qui intervient au cours de cette extraction dépend fortement de la propriété acide-base de l'acide extrait et du solvant utilisé. Il dépend également de l'effet de plusieurs paramètres comme le pH, la force de l'acide, la basicité de l'extractant et les propriétés des diluants.

Les extractants qui agissent avec les acides organiques par neutralisation sont :

- La tri-n-octyl-amine (TOA).
- La tri-iso-octyl-amine (TIOA).
- L'Alamine 336 (mélange des amines tertiaires $C_8 - C_{10}$).

- L'HOSTAREX A324 (de la TIOA commerciale)...

II.5.2.3- Extraction par échange d'anions

Les sels dont les cations possèdent un caractère très basique peuvent échanger leurs anions avec ceux de la phase aqueuse, comme c'est le cas pour les sels d'ammonium quaternaires $R_4N^+X^-$ et les sels des amines tertiaires $R_3NH^+X^-$. Un échange d'anions a lieu entre une solution aqueuse contenant un acide ou son sel et un sel d'ammonium utilisé comme extractant [33].

L'interaction s'établit d'après les réactions suivantes :



Ce mécanisme dépend du pK_a de l'acide, du PH de la phase aqueuse et de la composition de la phase organique.

Les composés qui interviennent dans un processus d'extraction par échange d'anions sont :

- Le chlorure de tri ($C_8 - C_{10}$) méthyl ammonium (Aliquat 336).
- Le chlorure de tri-octyl-méthyl ammonium (TOMAC).
- L'Alamine 336.

II.6- Travaux antérieurs sur l'extraction des acides carboxyliques

Les acides lactique et tartrique sont très solubles dans l'eau. Afin de pouvoir extraire ces acides, les énergies d'interaction entre les molécules de l'extractant et les acides doivent être au moins du même ordre de grandeur que celles des liaisons hydrogène existantes entre les molécules d'eau et celles d'acide.

Trois classes principales d'extractants satisfont à cette condition.

II.6.1- Extractants conventionnels

Dans cette catégorie, on peut citer comme extractants : les alcools, les éthers, les esters, les aldéhydes et les cétones. L'atome d'oxygène dans ces composés est lié directement au squelette carboné d'un composé organique qui agit comme une base de Lewis lors de la solvataion d'un acide carboxylique [9].

L'extraction par ces solvants dépend du nombre de groupes carboxyliques, de la nature et de la force des acides. Les acides mono carboxyliques sont mieux extraits que les acides di- ou poly carboxyliques avec le même nombre d'atomes de carbone à cause de la grande affinité de la solution aqueuse pour ces derniers [30].

II.6.2- Extractants organophosphorés

Le mécanisme d'extraction repose toujours sur la solvataion de l'acide, mais la forte basicité de l'oxygène lié à un atome de phosphore rend le processus de solvataion spécifique. Il présente donc un pouvoir donneur plus grand, car le groupe phosphoryle constitue une base de Lewis plus forte.

L'oxygène lié aux radicaux carbonés par l'intermédiaire du phosphore présente un pouvoir donneur important qui s'élève graduellement de la série : phosphates, phosphonates, phosphonites et oxyde de phosphine.

De nombreux auteurs ont montré que les composés organophosphorés permettent d'extraire efficacement les acides carboxyliques [30, 34].

Les coefficients de distributions obtenus avec les composés organophosphorés sont plus importants que ceux obtenus avec les alcools, les éthers et les cétones [30]. Les acides mono carboxyliques sont de nouveaux mieux extraits que les acides di-carboxyliques.

Tableau II.3. Coefficient de distribution m des acides carboxyliques extraits par le tri-butylphosphate pur à 25°C. Concentration initiale en acide dans la solution aqueuse 0.1mol / l [30]

Acide	tartrique	malique	Lactique	citrique	maléique	succinique	propénoïque
m	0.6	1.3	1.4	2.0	3.6	5.7	8.4

Le nombre de solvation (nombre de molécules d'extractant associées à une molécule d'acide dans la phase organique) est expérimentalement accessible. Il correspond généralement au nombre des groupes $-COOH$, ce qui traduit une association stoechiométrique entre le groupe phosphoryle et le groupe carboxylique [9, 11, 30,35]

Tableau II.4. Nombre de solvation du système : acide carboxylique-extractant-diluant

acides	extractants	diluants	Nombre de solvation	Référence
Propionique	TOPO	n- hexane	1	30
Lactique	D2EHPA	diéthylbenzène	1	30
Lactique	TBP	n- dodécane	1	11
Succinique	TOPO	n- hexane	2	30
Malique	TBP	n- dodécane	2	11,30
Tartrique	TBP	n- dodécane	2	30
citrique	TBP	n- dodécane	3	11

L'oxyde de trialkylphosphine mélangé avec du kérosène a été utilisé par Wang et al.[50], pour mettre en évidence l'équilibre d'extraction des acides mono carboxyliques (formique, acétique, propionique, butyrique, caproïque, monochloroacétique, dichloroacétique, trichloroacétique, lactique). Ces auteurs ont montré que les coefficients de distribution augmenteront avec la concentration en TRPO et diminueront si la teneur en acide

dans la solution initiale croît. Suivant les résultats de qui ont donné une conclusion générale qui est vraie dans un intervalle de concentration en acide bien définie, car le coefficient de distribution ne croît pas toujours avec l'augmentation de la concentration d'acide organique dans la phase aqueuse.

Tableau II.5. Tableau récapitulatif des travaux sur l'extraction des acides carboxylique par les composés organophosphorés.

Acide	Extractants	Diluant	Références
Acétique, formique	TBP, DBP, TBPO, TPPO	Chevron25, n-hexane/n-hexanol, chloroforme	9
Acétique	TOPO	2-éthyl-1-hexanol, 2-heptane, chevron25	9
Acétique, glycolique, propionique, lactique, pyruvique, butyrique, succinique, fumarique, maléique, malique, itaconique, tartrique, citrique, iso-citrique	TOPO	hexane	49
Formique, acétique, propionique, butyrique, caproïque, monochloroacétique, dichloroacétique, trichloroacétique, lactique	TRPO	Kérosène	50
Acétique, glycolique, propionique, lactique, succinique, fumarique, malique, itaconique Acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque	TBP	hexane	35
Acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque	TBP	hexane	51
Formique, acétique	TRPO, TBP	Kérosène	52
Oxalique	TBP	hexane	53
Trans-aconitique	TBP	hexane	54
Aconitique, malique, citrique	TBP	Dodécane	44
Aconitique, lactique	TBP	Dodécane	34
Benzoïque	TBP	Kérosène	55
Glycolique, glyoxylique	TRPO	MIBK	56
Glyoxylique, glycolique, acrylique, benzoïque	TRPO	Kérosène	57
Formique, acétique, lactique, propionique, butyrique, oxalique, fumarique, maléique, succinique, itaconique, malique, tartrique, aconitique, citrique	TBP	Dodécane	60

Ingale et Mahajani [51] ont utilisé le tri-n-butylphosphate pour extraire les acides carboxyliques. Ils ont étudié l'effet de la présence d'acides inorganiques ou de leurs sels sur l'extraction des acides acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque dans le cas où ils sont seuls, ainsi que pour différents mélanges

Les auteurs ont trouvé qu'une solution aqueuse acidifiée par un acide minérale favorise l'extraction des acides organiques et que le système HCL-NACL possède un effet positif plus prononcé sur l'extraction que dans le cas du système $H_2SO_4-Na_2SO_4$.

II.6.3- Amines aliphatiques de masse molaire élevée

L'utilisation des amines aliphatiques à longue chaîne associées à d'autres composés organiques tels qu'alcool, éther ou hydrocarbure a été de plus en plus envisagée lors des récents développements de procédé au niveau industriel. Le mécanisme d'extraction des acides carboxyliques par les amines est représenté par des liaisons hydrogène et/ou par formation de paires d'ions. Cependant, d'autres types d'interactions peuvent être considérés comme des liaisons types dipôle -dipôle entre espèces chimique.

A partir de cette théorie sur l'extraction des acides carboxyliques par une amine, un certain nombre d'auteurs ont proposé des modèles d'extraction [36, 37,38]. Ils introduisent quelques modifications pour tenir compte de certains paramètres physico-chimiques et thermodynamiques, afin de décrire le comportement réel des molécules d'acide qui peuvent être liées à l'amine.

San Martin et al [1] ont développé un modèle afin de pouvoir déterminer les complexes formés entre l'acide et l'amine. Ils se sont intéressés aussi à l'influence de la température sur l'extraction de l'acide lactique ; d'après leurs résultats expérimentaux la concentration en acide dans la phase organique diminue avec l'augmentation de la température.

Pour extraire l'acide lactique, Juang et Huang [28] ont utilisé comme extractant la TOA diluée avec le xylène et/ou le di (2-éthylhexyl) acide phosphorique (D2EHPA). Ils ont prouvé que la présence de D2EHPA dans la phase organique provoque un effet de synergie. Les auteurs ont déterminé les complexes formés entre l'acide lactique et la TOA, de plus ils ont confirmé que la température a un effet négatif sur l'extraction.

Prochazka et al. [39] ont étudié l'extraction des acides hydroxyle-carboxyliques (lactique, malique et citrique) avec une amine tertiaire –la trialkylamine (TAA) diluée avec du 1-octanol et du n-heptane. Les résultats obtenus ont été intégrés dans un modèle mathématique mettant en évidence les interactions acide-amine. Les auteurs ont conclu que pour chaque acide plusieurs complexes peuvent exister dans la phase organique.

Les auteurs se sont intéressés d'abord à l'équilibre liquide-liquide et à la détermination des complexes (acide-amine). Ils ont conclu que tous les acides sont susceptibles de former des complexes avec plus d'une molécule d'acide par molécule d'amine mais cela dépend aussi de la nature du diluant ; les cétones favorisent et les alcools empêchent leur formation. Par suite, des analyses spectroscopiques, pour déterminer la structure des complexes et le mécanisme de leur formation, ont été effectués.

Malmay et al. [40] ont extrait les acides aconitique, citrique, lactique, malique et oxalique par la tri-iso-octylamine (TIOA) mélangée avec différents composés organiques. Le chloroforme, le 1-octanol et le mélange heptane-1-hexanol ont été montrés que le coefficient de distribution passe par un maximum avec l'augmentation de la concentration en amine quel que soit le type du diluant actif.

Pour extraire l'acide tartrique, Poposka et al. [26] ont utilisé l'HOSTAREK A324 (de la tri-iso-octylamine commerciale), mélangée avec deux diluants -actif et inerte, l'isodécane et le kérosène. A partir des résultats expérimentaux et des prédictions des modèles, les auteurs n'ont conclu que plusieurs types de complexes (acide-amine) peuvent être formés.

Les amines primaires ne sont pas utilisées. En effet, celles dont la masse moléculaire est faible, forment des sels d'ammonium très solubles dans l'eau. Celles dont la masse molaire est plus élevée, ont tendance à entraîner une solubilisation du solvant et la formation de gels.

Les amines secondaires ont été très peu étudiées. Ce type d'extraction a été principalement utilisé pour extraire l'acide acétique à partir des solutions aqueuses [12].

Les amines tertiaires à longues chaînes carbonées, qui ont été d'avantage étudiées, donnent les meilleurs coefficients de distribution.

Tableau II.6. Tableau récapitulatif des travaux sur l'extraction des acides carboxyliques par les amines.

Acides	Extractants	Diluants actifs	Diluants inertes	Réf.
Lactique	Alamine 336	-	Toluène	9
Lactique	Aliquat 336	-	n-nonane	9
Lactique, succinique	Alamine 336, amberlite LA-2	Chloroforme, 1-octanol, MIBK	-	9
Tartrique	TAA	1-octanol	n-heptane	61
Tartrique, succinique	TOA	-	Xylène	9
Acétique, lactique, succinique, malonique, fumarique, maléique	Alamine 336	Chloroforme, chlorure de méthylène, MIBK, nitrobenzène, 1-octanol	n-heptane	62
Lactique, malique, citrique	TAA	1-octanol	n-heptane	39
Citrique	TAA	Chloroforme, MIBK	n-heptane	28

Citrique	TOA	-	Xylène	9
Butyrique	TOA	-	n-alkanes	31
Lactique	TOA, Aliquat 336	1-décanol	n-dodécane	33
Citrique	TAA	MIBK, 1-octanol, chlorure de méthylène, chloroforme	p-xylène, toluène, benzène	58
Acétique, glycolique, propionique, lactique, succinique, fumarique, malique, itaconique	TOA	-	Hexane	35
Glycolique, glyoxylique	TOA	1-octanol	-	56
Formique, acétique, lactique, propionique, butyrique, oxalique, fumarique, maléique, succinique, itaconique, malique, tartrique, aconitique, citrique.	TOA	1-décanol	Dodécane	60
Aconitique, citrique, lactique, malique, oxalique	TIOA	Chloroforme, 1-hexanol, 1-octanol	Heptane	40
Citrique	TOA	isodécanol	Paraffines	9
Oxalique	TOA	Chloroforme, MIBK	Toluène	9
Citrique	TAA	MIBK	-	9
Malique, maléique, glutarique	Primene JMT, TEHA, TOA	1-octanol	Kérosène	9
Lactique	TOA, Aliquat 336	MIBK, octanol	Paraffines	2
Lactique, acétique, propionique, butyrique,	Alamine 336, Aliquat 336	2-octanol	Kérosène	9
Formique, acétique, propionique, butyrique	TOA	-	-	9
Citrique	TAA	1-octanol	n-heptane	32
Propionique	TOA	-	Dodécane	9
Citrique	TOA	-	Xylène	9
Citrique	TOA	isodécanol	Paraffines	63
Lactique	TOA	MIBK, octanol	Paraffines	9
Citrique	TAA	1-octanol, chloroforme	n-heptane	9
Lactique	TAmA, TBA, TPeA, TOA	Chlorure de méthylène, TBP, chloroforme, 1- octanol, iso-butyl alcool, 1-chlorobutane, MIBK, n-décanol	Hexane, cyclohexane , iso-octane, n-heptane, kérosène, pentane, chlorobenzène	9
Succinique	TPA	1-butanol, 1-hexanol, 1- octanol	-	37
Succinique	TPA, TBA, TPeA, TOA	1-octanol	n-heptane	9
Citrique	TOA	Octanol, cyclohexanol,	Paraffines	9

		iso-butyl alcool		
Oxalique	TOA	n-octanol	Kérosène	9
Acétique	TOA	–	Toluene	9
Succinique	TPA, TBA, TPeA, TOA	1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol	–	9
Acétique, propionique, butyrique, valérique	TOA	1-octanol, chloroforme, MIBK, tétrachlorméthane	–	9

L'influence du pH de la solution initiale sur l'extraction a été étudiée dans un intervalle de valeurs comprises entre 1.5-10. En général, pour les deux extractants l'Alamine 336 et l'Aliquat 336, le coefficient de distribution diminue avec l'augmentation du pH et ceci pour une concentration dans la phase aqueuse à l'équilibre supérieure à 10g/l. Les auteurs ont montré aussi que le diluant polaire augmente le pouvoir extractif de l'Alamine 336, quant à l'efficacité de l'Aliquat 336, elle dépend plutôt de sa concentration dans le solvant et non de type de diluant.

II.6.4- Séparation des acides carboxyliques

Les effluents aqueux agro-industriels contiennent différents acides qui peuvent être récupérés de manière sélective. Afin de rendre l'extraction liquide-liquide une technique encore plus attractive, il est nécessaire d'étudier des méthodes compétitives de séparation des acides carboxyliques dans les solutions contaminées.

Un certain nombre de travaux a été consacré à la séparation des acides à partir de mélange (Tab. II.7). Lors de l'extraction des acides d'un mélange binaire par une base faible, l'acide le plus faible est mieux extrait [41]. Par contre une base forte extrait préférentiellement l'acide le plus fort.

Hong et al. [38] ont testé plusieurs solvants pour récupérer d'une manière sélective l'acide succinique à partir d'un mélange binaire contenant le succinique et l'acétique. Les amines, tripropylamine (TPA), tributylamine (TBA), tripentylamine (TPeA), trioctylamine (TOA), diluées dans le 1-octanol ou le mélange 1-octanol/n-heptane ont été comparées. Ils ont conclu que l'extraction augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans la molécule d'amine, le 1-octanol pur est le diluant sélectif et l'acide succinique est préférentiellement extrait.

Concernant la séparation des acides lactique et tartrique, des résultats satisfaisants ont été obtenus par Achour [12]. L'extraction a été effectuée au moyen d'un extracteur « Morris » fonctionnant en continu et à contre-courant. Après les essais de séparations des deux acides, il a conclu que la composition du solvant adéquat est de 70%(v/v) TBP et 30%(v/v) dodécane, dont on récupère presque la totalité de l'acide lactique.

Marinova et al. [42] ont étudié l'influence de la composition du solvant adéquat pour la séparation des acides lactique et tartrique en utilisant l'extraction à contre courant. Ils ont conclu que la composition du solvant qui a donné les meilleurs résultats pour les séparer est de 15%(v/v) TOA, 15%(v/v) décanol-1, 70%(v/v) dodécane qui possède un excellent pouvoir extractant vis-à-vis de l'acide tartrique que de l'acide lactique. Cette méthode s'avère très intéressante car elle a permis de récupérer complètement l'acide tartrique.

La séparation des acides lactique et malique a été étudiée par Labbaci. [9]. Il a trouvé que la composition la plus performante correspond à 15%(v/v) TOA, 15%(v/v) décanol-1, 70%(v/v) n-dodécane : ce solvant possède un excellent pouvoir extractant vis-à-vis de l'acide malique et un pouvoir extractant moindre vis-à-vis de l'acide lactique ; il permet d'extraire environ 53.6% d'acide lactique et 80% d'acide malique.

Flores Morales.A [58] a étudié l'extraction de quatorze acides carboxyliques avec six concentrations différentes en extractant et trois taux de solvant. Elle a mis en évidence la difficultés d'application du modèle dans certaines conditions expérimentales, difficultés liées à la nature de l'acide, aux liaisons que celui-ci peut former avec le solvant et aussi aux interactions entre molécules dans le mélange extractant-diluant. L'auteur souligne la nécessité d'études plus approfondies

Tableau II.7. Tableau récapitulatif des travaux sur la séparation de mélanges d'acides carboxyliques.

Acides	Extractants	Diluants	Réfé.
Citrique-malique Citrique-lactique	TBP TBP TIOA	Dodécane Dodécane Octanol-1	11
Tartrique-malique	TBP TIOA	Dodécane Octanol-1 Hexanol-1 chloroforme	66
Oxalique-formique	TBP TIOA	Dodécane Hexanol-1 Heptane/hexanol	12
Tartrique-lactique	TBP TIOA 1-décanol	Dodécane 1-octanol	41
Tartrique-malique	TBP TIOA	Dodécane Octanol-1	51
Acétique-propionique Butyrique-valérique- caproïque Acétique-propionique- butyrique-valérique- caproïque	TBP	–	44
Aconitique-malique- citrique	TBP	Dodécane	34

Aconitique-lactique	TBP	Dodécane	9
Citrique-oxalique Acétique-oxalique Citrique-acétique	TOA	Toluène	9
Citrique-oxalique Acétique-oxalique Citrique-acétique	TOA	Chloroforme	64
Propénoïque-lactique Trichloroacétique- dichloroacétique	TEHA JMT TOA	Octanol-1 Octanol-1 Kérosène	9
Lactique-glutarique Lactique-malique Maléique-malique	Primene JMT	Octanol-1	9
Acétique- monochloroacétique Monochloroacétique- dichloroacétique Dichloroacétique- trichloroacétique Formique-oxalique Glycolique-oxalique	TOA	o-xylène, 2-éthyl-hexanol o-xylène o-xylène o-xylène o-xylène benzène	9
Citrique-lactique	TOA	Xylène	38
Succinique-acétique	TPA, TBA, TPeA, TOA	Octanol-1, n-heptane	9

II.7. Conclusion

Cette étude bibliographique est axée sur deux points essentiels, d'une part mettre l'accent sur l'importance des acides carboxyliques en tant que molécules à haute valeur ajoutée, et d'autre part sur l'étude de l'extraction liquide-liquide en tant que procédé de récupération et valorisation de ces molécules à partir des effluents agro-industriels.

Lors de cette étude, il a été question, le choix d'un extractant efficace qui permettra d'achever l'objectif défini. Il est apparu que ce thème a retenu (et retient encore) l'attention de plusieurs chercheurs de part la complexité des mécanismes qui interviennent et la nécessité d'une approche globale.

Une comparaison entre les solvants-solvatants permet de constater que les extractants où l'oxygène est lié à un atome de carbone donnent des coefficients de distribution beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec les composés organophosphorés et notamment le TBP. Les organophosphorés sont de bons extractants pour récupérer les acides carboxyliques à partir des phases aqueuses diluées et présentent l'avantage d'être pratiquement insolubles dans l'eau.

Par rapport à ces types de solvants, les amines tertiaires apparaissent plus intéressantes en raison de la valeur élevée des coefficients de distribution pour l'extraction des acides carboxyliques en milieu aqueux dilué et d'autre part pour leurs faibles solubilités dans l'eau. Par contre, elles présentent une faible sélectivité lorsqu'il s'agit de séparer individuellement des acides carboxyliques en solutions aqueuses.

Parmi les extractants susceptibles d'être utilisés pour extraire les acides lactique et tartrique, nous avons retenu dans un premier temps, les composés suivants :

- ▶ La tri-n-octyl-amine (TOA)
- ▶ Le tri-butyl-phosphate (TBP)

Pour les essais d'extraction, les solutions aqueuses que nous utiliserons sont des mélanges synthétiques.

CHAPITRE III

BASE THEORIQUE DES MECANISME D'EXTRACTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES PAR TBP ET TOA

III.1- Introduction

Devant la difficulté de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction liquide- liquide des acides carboxyliques, il est apparu nécessaire de se pencher sur les mécanismes d'extraction afin de mieux les appréhender et d'essayer de les modéliser. Ainsi, l'étude de l'influence de tous les paramètres intervenant dans le mécanisme doit permettre une meilleure compréhension du phénomène afin de choisir le meilleur solvant pour extraire un acide donné et de fixer les conditions opératoires les plus favorables. L'extraction, en présence de réaction chimique, est un phénomène complexe où chaque paramètre physique et chaque constituant du système interviennent dans le processus d'extraction. La bibliographie présente de nombreux résultats et modèles basés sur la loi d'action de masse [34, 39, 36, 43, 44, 59].

Ces auteurs évaluent les constantes d'extraction et le nombre de solvation ou de complexation, mais les valeurs obtenues sont chaque fois différentes suivant la concentration en extraction et /ou en acide, selon le type de diluant, les conditions opératoires, etc.

Le choix des expériences à réaliser afin d'obtenir le maximum d'informations constitue l'enjeu majeur de la modélisation du phénomène

III.2- Description théorique de la formation du complexe (acide – TBP)

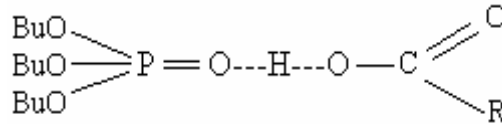
Après la mise en contact entre la phase aqueuse (acide dissocié et non dissocié en solution) et la phase organique (extractant + diluant), un certain nombre de molécules d'acide sont solvatés par l'extractant. Dans ce cas, il existe une structure de coordination entre espèces formées, c'est-à-dire que les molécules d'acide sont liées à des molécules de solvant par liaisons hydrogène ou bien par des forces électrostatique [9].

Lors de la formation du complexe acide-extractant, nous pouvons estimer les aspects suivants :

1. La dissociation de l'acide organique en solution a lieu suivant la réaction :



2. Une liaison associée à la présence d'un doublet libre (TBP), permet la formation d'un complexe par solvataion de l'acide. Ainsi, théoriquement, une molécule du TBP est liée avec une molécule d'acide



Complexe acide –TBP

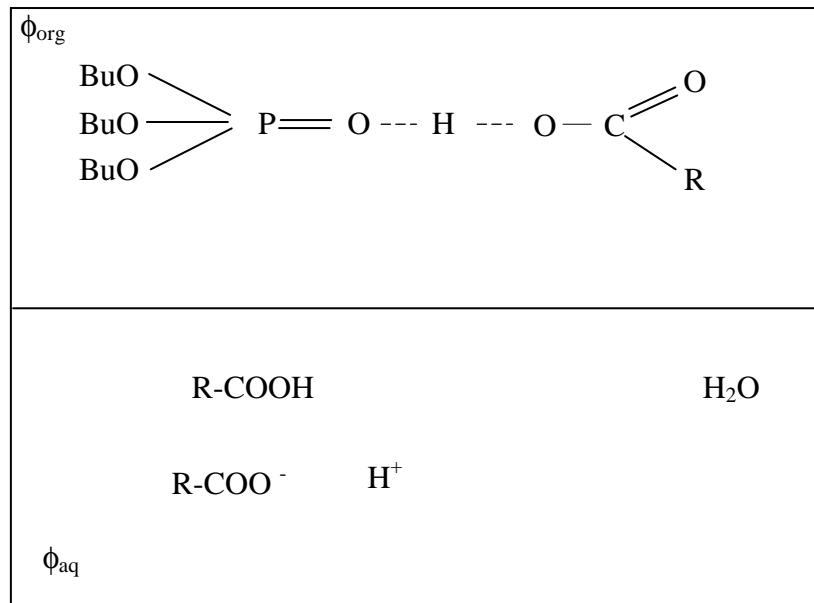


Figure III.1. Représentation schématique du système d'extraction à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase organique (cas avec le TBP)

III.3- Description théorique de la formation du complexe (acide –amine)

L'extraction d'un acide carboxylique par une amine est réalisé généralement par un transfert de proton et formation d'une paire d'ions. De même, si d'autres particules peuvent intervenir (liaison hydrogène, dipôle- dipôle), le premier reste dominant [13].

Dans ce contexte, les conditions de formation du complexe acide-amine peuvent être clairement définies par les étapes :

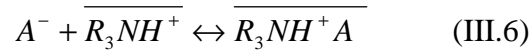
1. La dissociation de l'acide organique en solution :



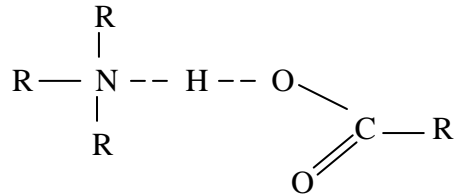
2. Le transfert du proton de l'acide sur l'amine



3. La formation d'une paire d'ions :



Le complexe acide amine est représenté comme suit :



Tous les effets du solvant sur la formation des complexes résultant d'une série d'interactions de différentes produits entre les molécules initiales avec l'extractant et les diluants, inerte ou actif, ou bien, entre les molécules d'acide et de solvant sont présentés par la figure III.2 :

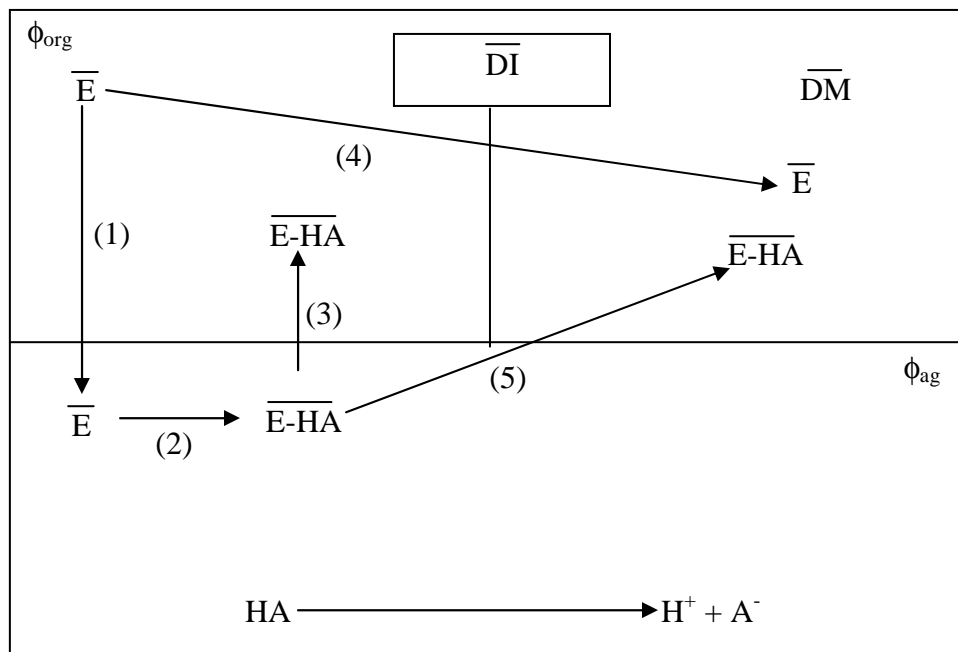


Figure III.2. Description des interactions lors de l'extraction entre l'extractant (E), le diluant inerte (DI) et actif (DM) et l'acide organique (HA)

Quelques molécules de l'extractant peuvent passer en phase aqueuse malgré la faible solubilité de cet extractant (1). Ces molécules forment le complexe acide-extractant (2). Ce complexe est insoluble dans la phase aqueuse et retourne en phase organique (3), c'est le

processus d'extraction. Si la solubilité du complexe dans la phase organique n'est pas suffisante, on pourra avoir une troisième phase présente à l'interface.

L'ajout du diluant actif (DM) va modifier le comportement de l'extractant (E) (4) et favorise la solubilité du complexe $(\overline{E-HA})$ (5). La présence du diluant inerte (DI) peut aussi modifier la solubilité du complexe en phase organique.

III.4- Développement du mécanisme d'extraction

Lors d'une extraction d'un acide carboxylique par une base forte, on peut décrire le comportement chimique individuel des espèces en solution qui ont lieu. Ça peut être exprimé par des liaisons hydrogène avec les molécules non dissociées de l'acide ou par formation de paires d'ions [32, 45].

III.4.1- Formation de liaison hydrogène

La réaction d'extraction d'un mono acide suivant le premier mécanisme (liaison hydrogène) peut être présentée par :



Où : HA : l'acide mono carboxylique ;

E : l'extractant ;

$\overline{HAE_n}$: le produit de réaction ;

n : le nombre de molécules d'extractant liées à une molécule d'acide.

La constante d'extraction de la réaction (III.6) à l'équilibre est :

$$K_E = \frac{[\overline{HAE_n}]}{[HA][\overline{E}]^n} \quad (III.7)$$

Les termes entre crochets représentent les concentrations molaires des composés.

Une partie des molécules de l'acide sont dissociées, en introduisant la constante de dissociation de l'acide K_a , on peut écrire :

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \rightarrow [A^-] = \frac{K_a.[HA]}{[H^+]} \quad (III.8)$$

Ainsi, la concentration totale en acide (dissocié et non dissocié) en phase aqueuse est :

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] = [HA] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right) \quad (III.9)$$

La constante d'extraction exprimée en fonction du coefficient de distribution devient égale à :

$$K_E = \frac{[\overline{E_nHA}] \cdot (K_a + [H^+])}{C_{HA}[H^+] \cdot [\overline{E}]^n} = \frac{m \cdot (K_a + [H^+])}{[H^+] \cdot [\overline{E}]^n} \quad (III.10)$$

Le logarithme de cette dernière équation donne :

$$\log m + pH + \log(K_a + [H^+]) = \log K_E + n \log[\overline{E}] \quad (III.11)$$

En traçant $\log m = f(\log[\overline{E}])$, on obtient une droite dont :

- ▶ La pente représente le nombre de molécules d'extractant liées à une molécule d'acide ;
- ▶ L'ordonnée à l'origine est le logarithme de la constante d'extraction.

Par ailleurs, il faut noter que le coefficient de distribution est fonction du type d'extractant et du diluant, de la température et du pH de la solution aqueuse.

On peut utiliser $\log m = f(\log[\overline{E}])$ seulement dans le cas où $K_a \ll [H^+]$.

III.4.2- Formation d'une paire d'ions

Au cours de l'extraction d'un mono acide par une base forte, on peut considérer qu'il y a formation de paires d'ions où la réaction suivante aura lieu :



La constante d'extraction à l'équilibre dans ce cas est donnée par l'expression :

$$K_E = \frac{[\overline{E_nHA}]}{[H^+] \cdot [A^-] \cdot [\overline{E}]^n} \quad (III.13)$$

En utilisant les expressions (III.8) et (III.9) on obtient :

$$K_E = \frac{[\overline{E_nHA}] \cdot (K_a + [H^+])}{C_{HA}[H^+] \cdot K_a \cdot [\overline{E}]^n} = \frac{m \cdot (K_a + [H^+])}{[H^+] \cdot K_a \cdot [\overline{E}]^n} \quad (III.14)$$

Le logarithme de l'équation (III.14) donne :

$$\log m - \log K_a + pH + \log(K_a + [H^+]) = \log K_E + n \log[\bar{E}] \quad (III.15)$$

Le pH de la phase aqueuse, la force de l'acide et la basicité de l'amine déterminent le mécanisme prédominant.

III.5- Développement théorique des équations du modèle d'extraction (G. Kyuchocov et al [25])

Le rapport entre les concentrations du soluté transféré dans les deux phases à l'équilibre est défini comme étant la constante de distribution large suivant Nernst :

$$D_A = \frac{[\bar{B}]}{[B]} \quad (III.16)$$

$[\bar{B}]$: Concentration totale en acide dans la phase organique ;

$[B]$: Concentration totale en acide dans la phase aqueuse ;

D_A : la constante de distribution qui dépend de la température et des propriétés physique et chimique du solvant.

La variation de cette constante de distribution est définie comme étant le coefficient de distribution entre les concentrations totales de toutes les espèces contenues dans les deux phases pour un acide faible.

On peut écrire :

$$R_{HA} = \frac{[\bar{HA}]}{[\bar{HA}] + [A^-]} = \frac{[\bar{HA}]}{C_{HA}} = D_{HA} * (1 - \alpha) \quad (III.17)$$

C_{HA} : la concentration totale en acide dans la phase aqueuse.

$(1-\alpha)$: est la fraction des molécules d'acide non dissociées.

D'après l'équation (III.17), il est clair que le coefficient de distribution dépend de la constante de distribution, de la constante de dissociation de l'acide et du pH de la solution. Pour une concentration initiale constante d'acide, le coefficient de distribution dépend aussi du taux de solvant.

Dans le cas présent, on assiste à une extraction avec réaction chimique où les interactions chimiques rendent la phase aqueuse opaque. Souvent, on observe une deuxième

couche dans la phase organique en dispersion totale. Ces phénomènes ne dépendent pas seulement de la composition de la phase mais aussi du rapport volumique.

Pour modéliser le phénomène, on considère qu'il y a :

- Transfert des molécules non dissociées entre les deux phases ;
- Transfert des molécules simples (de même poids moléculaire dans les deux phases) qui sont en équilibre selon leur solubilité dans les deux phases (constante de distribution).

Quelques hypothèses supplémentaires sont considérées pour simplifier et clarifier la base du modèle :

- La solution aqueuse initiale contient un seul acide à transférer ;
- Pas d'association entre les molécules ;
- La concentration du soluté dans la phase correspond à son activité ;
- Le solvant contient un extractant.

L'extraction se présente sous trois étapes où l'interaction se produit :

a/ phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, la dissociation se présente sous deux espèces _ molécules non dissociées et ions :



Avec une constante de dissociation

$$K_{a(HA)} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (\text{III.19})$$

Lorsque la phase aqueuse ne contient que les protons H^+ , alors $[H^+] \equiv [A^-]$, et la concentration de l'extractant correspond à sa solubilité dans la phase aqueuse.

La constante d'équilibre d'interaction est :

$$K_{R(EHA)} = \frac{[EHA]}{[HA][E]} \quad (\text{III.20})$$

- Selon la formation de liaison hydrogène, on a l'équation d'interaction :



Avec la constante d'interaction à l'équilibre :

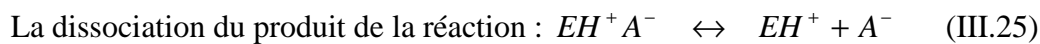
$$K_{R(E:HA)} = \frac{[E:HA]}{[E][HA]} \quad (\text{III.22})$$

– Ou par formation de paire d'ions :



Où $EH^+ A^-$ correspond au produit de réaction formé par paire d'ions.

La constante d'interaction à l'équilibre : $K_{R(EH^+A^-)} = \frac{[EH^+ A^-]}{[E][H^+][A^-]} \quad (\text{III.24})$



Avec une constante de dissociation : $K_{a(EH^+A^-)} = \frac{[EH^+][A^-]}{[EH^+ A^-]} \quad (\text{III.26})$

D'autre part, EH^+ se dissocie aussi avec une constante de dissociation :

$$K_{a(EH^+)} = \frac{[E][H^+][A^-]}{K_{a(EH^+A^-)}[EH^+ A^-]} \quad (\text{III.27})$$

Laquelle détermine l'affinité de l'extractant à l'acide correspondant.

Après chaque extraction, on note que la phase aqueuse obtenue est opaque. Cette opacité est du fait que le produit d'interaction se trouve en dehors de la phase organique. Deux explications permettent d'élucider le phénomène, à savoir :

- La réaction chimique est plus rapide de sorte que l'équilibre réactionnel précède l'équilibre chimique de distribution de phases. Compte tenu des limites de solubilité de la phase organique pour le produit d'interaction ;
- L'équilibre réactionnel dans les deux phases est atteint néanmoins la concentration de produit d'interaction dépasse sa solubilité dans la phase aqueuse. Si les expériences sont effectuées avec un acide de concentration initiale faible, cet effet disparaîtra avec formation de phases claires.

b/ phase organique

A l'équilibre entre le produit d'interaction et les interactions des espèces s'établit la réaction :



La constante d'extraction à l'équilibre est :

$$\overline{K}_{R(E:HA)} = \frac{[\overline{E : HA}]}{[\overline{E}][\overline{HA}]} \quad (\text{III.29})$$

Le rapport entre les concentrations dans les deux phases est égal au rapport entre la constante d'interaction à l'équilibre et la concentration des espèces de réaction dans la phase correspondante :

$$D_{E:HA} = \frac{[\overline{E : HA}]}{[\overline{E : HA}]} = CD_{(E:HA)} * \frac{[\overline{E}][\overline{HA}]}{[\overline{E}][\overline{HA}]} \quad (\text{III.30})$$

Avec $CD_{(E:HA)}$ est la constante de distribution chimique.

La concentration du produit d'interaction avec formation de paire d'ions dans la phase organique dépend de la constante de distribution et de la concentration dans la phase aqueuse :

$$D_{(EH^+A^-)} = \frac{[\overline{EH^+A^-}]}{[\overline{EH^+A^-}]} \quad (\text{III.31})$$

Cette constante de distribution est proportionnelle à la solubilité dans les deux phases.

c/ l'interface

Pour toute réaction chimique, l'établissement du modèle nécessite la connaissance de l'interaction chimique à l'interface, ainsi, on a :



La constante d'extraction à l'équilibre :

$$K_{E(EHA)} = \frac{[\overline{E_n HA}]}{[\overline{E}]^n \cdot [HA]} = \frac{[\overline{E_n HA}]}{[\overline{E}]^n \cdot C_{HA} (1 - \alpha)} \quad (\text{III.33})$$

(1- α) : la fraction des molécules non dissociées ;

n : le nombre de molécules de l'extractant qui réagit avec une molécule d'acide extrait.

Selon le mécanisme de l'interaction se produisant à l'interface, le produit d'interaction diffuse dans les deux phases comme les espèces d'interaction jusqu'à l'équilibre chimique.

III.5.1- Détermination du coefficient de distribution

Tenant compte de toutes les espèces présentes dans la solution, le coefficient de distribution total (m) de l'acide est établi par l'expression :

$$m = \frac{[\overline{E:HA}] + [\overline{EH^+A^-}] + [\overline{HA}]}{[E:HA] + [EH^+A^-] + [HA] + [A^-]} \quad (\text{III.34})$$

En introduisant $\phi = \frac{[\overline{E}]}{[E]_{ini}}$, la fraction libre de l'extractant dans lequel les espèces sont

dissoutes par extraction physique, on obtient :

$$m = \frac{D_{E:HA} \cdot \phi \cdot K_{R(E:HA)} \cdot [E][HA] + D_{(EH^+A^-)} \cdot \phi \cdot K_{R(EH^+A^-)} \cdot [E][H^+][A^-] + D_{HA} \cdot \phi \cdot [HA]}{K_{R(E:HA)} \cdot [E] \cdot \frac{[H^+][A^-]}{K_{a(HA)}} + K_{R(EH^+A^-)} \cdot [E][H^+][A^-] + \frac{[H^+][A^-]}{K_{a(HA)}} + [A^-]} \quad (\text{III.35})$$

Cette expression traduit l'influence de différents paramètres sur le coefficient de distribution. Il est très important de connaître la valeur du pH, qui dépend de la concentration totale d'acide dans la phase aqueuse et de la concentration des produits d'interaction.

L'expression de « m » peut être écrite sous la forme :

$$m = \frac{\overline{K}_{R(EH^+A^-)} \cdot [\overline{E}] \cdot \phi \cdot D_{HA} \cdot [HA] + \phi \cdot D_{(EH^+A^-)} \cdot [EH^+A^-]}{K_{R(E:HA)} \cdot [E][HA] + K_{R(EH^+A^-)} \cdot [E][H^+][A^-] + [HA] + [A^-]} + \frac{\phi \cdot D_{HA} \cdot [HA]}{K_{R(E:HA)} \cdot [E][HA] + K_{R(EH^+A^-)} \cdot [E][H^+][A^-] + [HA] + [A^-]} \quad (\text{III.36})$$

Le premier terme décrit l'influence du produit d'interaction et le second terme caractérise l'extraction physique des molécules non dissociées.

III.6- Séparation des acides carboxyliques

La séparation des deux acides (mono et di carboxylique) par une base, passe indubitablement avant d'atteindre l'équilibre, les réactions suivantes :

- Dissociation de l'acide en phase aqueuse ;
- Formation du produit acide-extractant.

a/ Acide mono carboxylique

Le coefficient de distribution de l'acide mono carboxylique peut être exprimé par le rapport de la concentration totale en acide sous toutes ses formes aussi bien dans la phase organique que dans la phase aqueuse. Il s'écrit :

$$m_1 = \frac{\bar{C}_{HA}}{C_{HA}} = K_{E1} \cdot [\bar{E}]^{n_1} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \quad (\text{III.37})$$

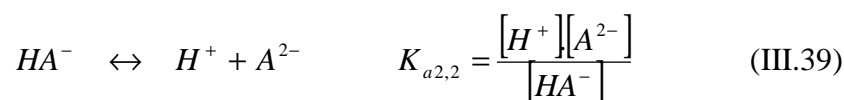
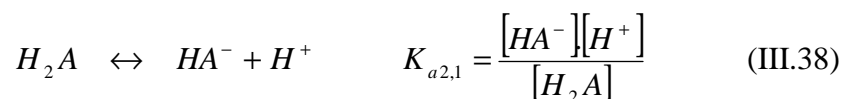
K_{E1} : la constante d'extraction de l'acide mono carboxylique (lactique) ;

K_{a1} : la constante de dissociation de l'acide mono carboxylique ;

n_1 : le nombre de molécules d'extractant liées à une molécule d'acide.

b/ Acide di carboxylique

Dans le cas d'un di acide carboxylique, la dissociation et la formation du produit de l'extraction sont représentées par :



Avec une constante d'extraction :

$$K_{E2} = \frac{[\overline{E_{n_2} H_2 A}]}{[H_2 A][\overline{E}]^{n_2}} = \frac{m_2 \left([H^+]^2 + K_{a2,1} \cdot [H^+] + K_{a2,2} * K_{a2,1} \right)}{[E]^{n_2} \cdot [H^+]^2} \quad (\text{III.41})$$

K_{E2} : la constante d'extraction de l'acide di carboxylique (acide tartrique) ;

$K_{a2,1}$, $K_{a2,2}$: sont la première et la deuxième constantes de dissociation de l'acide.

n_2 : le nombre de molécules d'extractant liées à une molécule d'acide di carboxylique.

Le coefficient de distribution du di acide « m_2 » est exprimé par :

$$m_2 = \frac{\overline{C}_{H_2 A}}{C_{H_2 A}} = K_{E2} \cdot [\overline{E}]^{n_2} \cdot \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a2,1} \cdot [H^+] + K_{a2,2} * K_{a2,1}} \quad (\text{III.42})$$

Le rapport des deux coefficients de distribution est égal :

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{K_{E2}}{K_{E1}} \cdot [\overline{E}]^{(n_2 - n_1)} \cdot \frac{[H^+] (K_{a1} + [H^+])}{[H^+]^2 + K_{a2,1} \cdot [H^+] + K_{a2,2} * K_{a2,1}} \quad (\text{III.43})$$

On peut conclure que le rapport des coefficients des deux acides donne une idée sur leur séparation qui dépend de leurs constantes d'extraction, de la composition de la phase organique, des constantes de dissociation des acides et du pH de la phase aqueuse.

III.7- Choix des constituants de la phase organique

La méthode d'extraction liquide-liquide que nous avons retenue pour récupérer ces acides est envisageable dans la mesure où les solvants employés sont performants, sélectifs et recyclables. Par suite, l'étape importante du procédé consiste à choisir un bon solvant pour réaliser économiquement la récupération et la séparation envisagées. Dans notre cas, deux classes d'extractants peuvent convenir :

- Les composés organophosphorés ;
- Les amines tertiaires.

Comme diluant actif, on va utiliser le décanol-1 et le n-dodécane comme diluant inerte.

CHAPITRE IV

EXTRACTION DES ACIDES LACTIQUE ET TARTRIQUE PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE

IV.1- Introduction

L'extraction par solvant est largement utilisée pour la récupération des acides organiques à partir des solutions aqueuses [15, 30]. Le solvant est constitué généralement d'un extractant et d'un ou des diluants. Le diluant joue un rôle important quand une amine tertiaire de longue chaîne carbonée est utilisée comme extractant.

L'amine seule a une faible capacité d'extraction [25, 48]. L'addition du modificateur augmente le coefficient de distribution plus que lorsqu'on utilise l'amine pure ou diluée avec un diluant inerte [40, 42].

Lors de l'utilisation d'une amine comme extractant dissous dans des diluants organiques, le processus d'extraction se fait par un transfert de proton ou paire d'ions dans la phase organique en formant le complexe acide-amine. Le diluant provoque un changement significatif du complexe à l'équilibre. Les alcools, cétones et les éthers sont des diluants polaires qui favorisent l'extraction du complexe formé. Ils interviennent dans la basicité de l'amine et la stabilité du complexe formé par paire d'ions dans la phase organique [30, 46, 47].

Dans le cadre de ce travail, on se propose d'étudier l'extraction des acides lactique et tartrique en utilisant comme solvant : tri-n-octylamine_décanol-1_n-dodécane.

IV.2- Etude expérimentale

Selon la théorie des nouvelles méthodes d'extraction des acides carboxyliques et en prenant compte des critères de sélection des constituants d'un solvant (extractant, diluant actif et diluant inerte), nous avons été amenés à utiliser les composés suivants : la tri-n-octylamine, le décanol-1 et le n-dodécane. Leurs propriétés physico-chimiques sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau IV.1. Propriétés physico-chimiques du n-dodécane

Propriétés	Valeurs
Formule brute	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
Masse molaire (g/mol)	170.34
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (Kg/dm^3) à 20°C	0.753
Viscosité (mPa.S) à 20°C	1.15
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Pureté (% massique)	99

Tableau IV.2. Propriétés physico-chimiques du décanol-1

Propriétés	Valeurs
Formule brute	CH ₃ (CH ₂) ₉ OH
Masse molaire (g/mol)	158.28
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (Kg/dm ³) à 20°C	0.830
Viscosité (mPa.S) à 20°C	13.8
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Pureté (% massique)	98

Tableau IV.3. Propriétés physico-chimiques de la tri-n-octylamine

Propriétés	Valeurs
Formule brute	(C ₈ H ₁₇) ₃ N
Masse molaire (g/mol)	353.68
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (Kg/dm ³) à 20°C	0.806
Solubilité dans l'eau (ppm)	<10
Solubilité dans l'eau	Totalement soluble
Pureté (% massique)	98

IV.2.1- Matériels et procédures

Les produits chimiques utilisés : acide lactique L(+); acide tartrique, tri-n-octylamine ; dodécane ; décanol-1.

La solution aqueuse à partir de laquelle est extrait l'acide carboxylique, est une solution synthétique préparée par dissolution de l'acide dans l'eau bi distillée. L'acide lactique L (+) utilisé a une pureté massique 85%, BIOCHEM-chemopharma, et l'acide tartrique cristallisé provient de BIOCHEM-chemopharma.

La phase organique est obtenue par dissolution de l'extractant tri-n-octylamine (TOA de pureté massique 98%, Fluka) dans le diluant actif (modificateur) et/ou dans le diluant inerte. Le diluant actif utilisé est le décanol-1 (98+% en masse, Alfa Aesar) et le diluant inerte est le dodécane (99+% en masse, Alfa Aesar).

La procédure d'extraction des acides comprend quelques étapes essentielles. L'extraction a été faite à partir d'une solution synthétique. Le volume de la solution acide est

de 20ml, celle du solvant est de 20ml (soit un rapport volumique entre les deux phases égal à 1). Les solutions sont mises en contact dans des ampoules à décanter de 150ml et agitées pendant 20mn ; temps nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide entre la phase aqueuse et la phase organique. L'ampoule est agitée au moyen d'un agitateur circulaire de type Gerhardt Bonn, dont la fréquence est fixée à de 280tr/mn dans des conditions ambiantes. Après décantation (environ 15mn), les deux phases sont séparées.

Une fois la séparation est effective, on mesure les volumes de la phase organique (\bar{V}) (extrait) et de la phase aqueuse (V) (raffinat). On procède à l'analyse de la phase aqueuse pour déterminer la concentration de l'acide à l'équilibre dans le raffinat. La concentration de l'acide dans la phase organique est déterminée par bilan de matière.

Les mesures effectuées pour la phase aqueuse sont les suivantes :

- Volume final (V) à l'équilibre;
- pH initial et à l'équilibre;
- Concentration en acide initiale et à l'équilibre.

IV.2.2- Analyse des phases (extrait et raffinat)

- les volumes des phases aqueuse et organique ont été mesurés avec une éprouvette graduée de 25ml ;
- le pH de la phase aqueuse à l'équilibre (raffinat) et de la solution acide initiale est mesuré avec un pH mètre PH211, microprocesseur, équipé d'une sonde de compensation de température ;
- trois échantillons de la phase aqueuse d'environ 6ml sont prélevés puis titrés par la soude 0.01N en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré. Il est à noter que les extractions et les dosages sont effectués le jours même afin d'éviter une erreur possible due à une oxydation par l'air, ou à une dégradation bactériologique ou photochimique des échantillons ;
- Les extractions et les dosages sont effectués le jour même afin d'éviter une erreur possible due à une oxydation par l'air, ou à une dégradation bactériologique ou photochimique des échantillons.

IV.3- Extraction de l'acide lactique par la tri-n-octylamine

Cette partie expérimentale est consacrée à l'étude de l'influence de la nature des diluants sélectionnés précédemment et de leurs concentrations dans le mélange amine-diluant sur la valeur du coefficient de distribution total de l'acide lactique. Ainsi, nous avons fait varier la concentration de l'extractant et même la teneur en acide dans la solution aqueuse initiale.

IV.3.1- Influence de la concentration de l'extractant TOA en présence de dodécane sur le coefficient de distribution

Les résultats expérimentaux de l'extraction de l'acide lactique en présence de l'extractant TOA et le diluant inerte dodécane, sont illustrés par le coefficient de distribution total (m) en fonction de la concentration de l'extractant. Lorsque la phase organique est composée de l'extractant et du diluant inerte, la capacité d'extraction de l'extractant est plus faible. Comme on devrait s'y attendre, l'efficacité maximale est à 100% en amine.

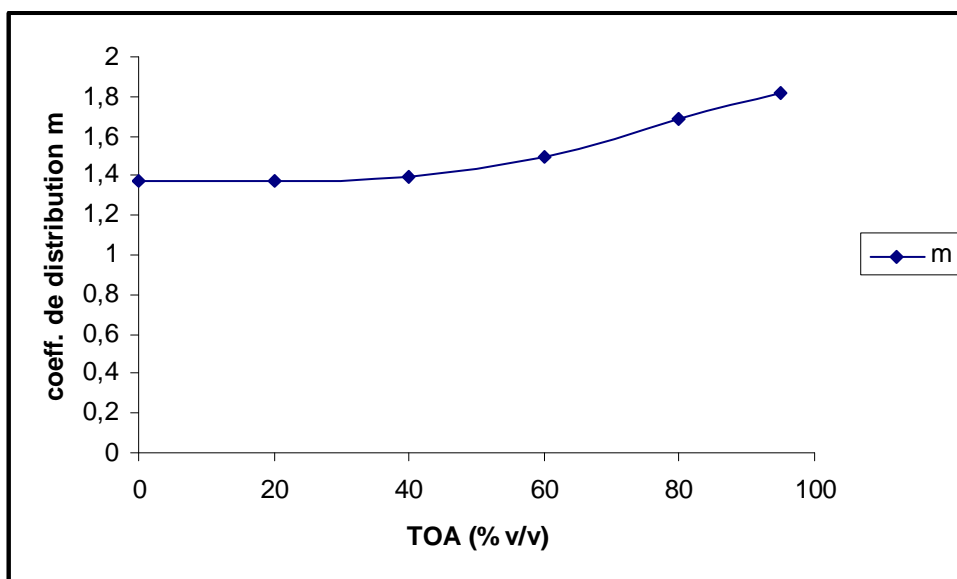


Figure IV.1. Influence du pourcentage volumique de l'extractant TOA sur le coefficient de distribution total (m).

Conditions opératoires :

- phase organique : TOA_dodécane.
- Concentration initiale d'acide lactique : 8g/l.
- pH initial : 2.3.
- taux de solvant : S/F = 1.

La déclinaison positive de la ligne implique une influence négative du diluant inerte sur la capacité d'extraction de la phase organique. Ces résultats expérimentaux ne confirment pas que l'hypothèse la concentration de l'extractant et du produit de réaction dans la phase aqueuse sont négligeables [25].

IV.3.2- Influence de la concentration de l'extractant TOA en présence du décanol-1 sur le coefficient de distribution total

D'après les résultats expérimentaux qui sont illustrés dans la figure (Fig.IV.2), on trouve que la tri-n-octylamine devient fort. On peut poser la question, pourquoi en absence de dodécane l'extractant faible devient fort en présence de décanol-1 ? L'effet est évident du modifieur lorsqu'on compare les deux figures (Fig.IV.1 et Fig.IV.2).

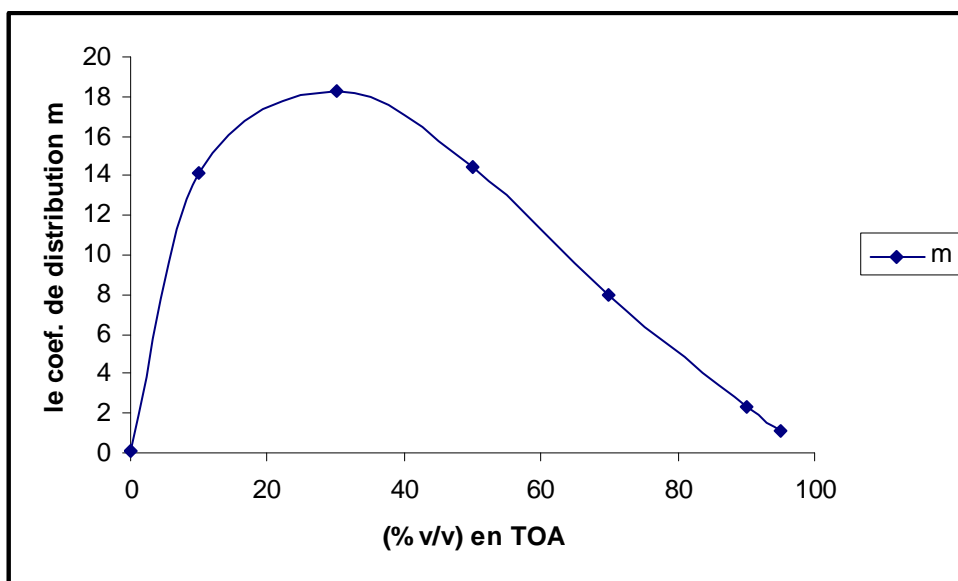


Figure IV.2. Influence du pourcentage volumique en TOA sur le coefficient de distribution total (m).

Conditions opératoires :

- phase organique : TOA_décanol-1
- la concentration initiale de l'acide lactique : 8g/l
- pH =2.3
- taux de solvant : S/F = 1

Cet effet s'explique par l'augmentation de la solubilité du complexe formé entre l'amine est l'acide, par suite de sa solvatisation par le modificateur (décanol-1) [43, 58].

La théorie de complexation/solvatisation d'extraction prévoit un effet de synergie du solvant actif sur un extractant essentiel d'amine [59].

Comme la phase organique contient seulement l'extractant et le modificateur, l'influence de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution total a un maximum à 30%(v/v) de TOA ; cela est dû à un effet positif du modificateur. Lorsque la concentration de l'extractant est supérieure à 50%(v/v) en TOA, on observe un effet négatif du modificateur.

Tamada et al. [43] on constaté, que le diluant actif stabilise le complexe amine-acide formé par le complexe amine-acide-diluant actif, ou dans le présent cas le complexe amine-acide-alcool. Par conséquent, la concentration du produit dépend de la concentration du modificateur qui est un effet positif.

Le modificateur affect la valeur de la constante de dissociation de l'acide à l'équilibre. Le principal facteur pour diminuer l'acidité de la phase aqueuse dans la solution est la protonation de l'amine [9].

IV.3.3- Influence de la concentration de l'extractant TOA en présence du dodécane sur le coefficient de distribution totale à concentration constante en décanol-1

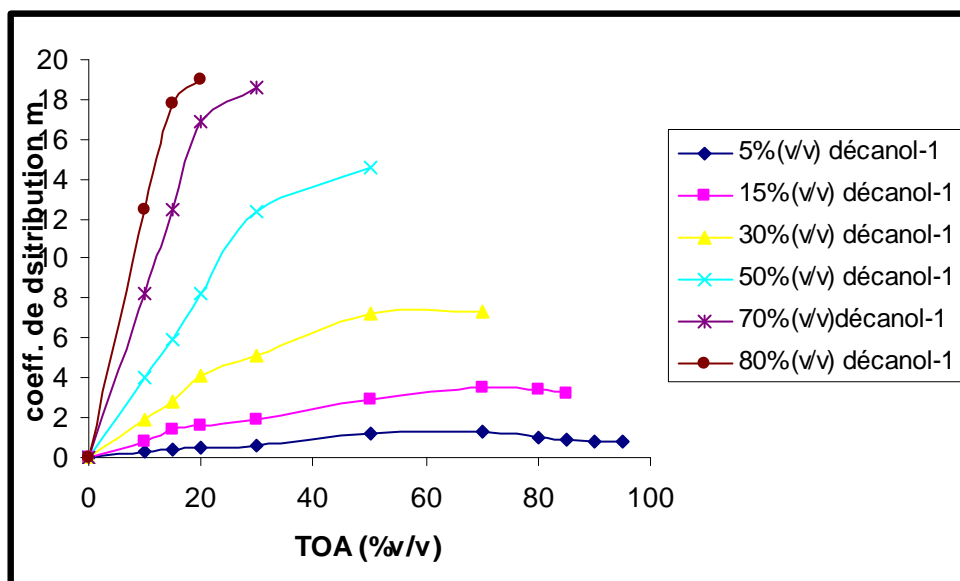


Figure IV.3. Influence du pourcentage volumique de TOA à différentes concentrations en décanol-1 sur le coefficient de distribution totale en présence du dodécane.

Conditions opératoires :

- phase organique : TOA_dodécane_décanol-1.
- Concentration initiale d'acide lactique : 8g/l.
- pH initial : 2.3
- taux de solvant : S/F = 1

Cette figure nous renseigne sur l'influence simultanée du diluant actif et du diluant inerte sur la capacité d'extraction de la phase organique.

On constate que le coefficient de distribution total passe par un maximum avec l'augmentation de la concentration de TOA pour une concentration de modificateur jusqu'à (15% v/v). On ne peut pas expliquer cet effet par le changement de la concentration du modificateur, car cette concentration reste constante. La concentration du diluant inerte (dodécane) diminue et par conséquent, l'extraction de l'acide lactique diminue aussi. Cela signifie que ce complexe amine-acide-modificateur est plus soluble dans le diluant inerte que dans l'extractant. A faible concentration du modificateur et à concentration élevée de l'extractant, le complexe extrait est soluble dans le modificateur mais pas dans l'extractant et le diluant inerte.

Les courbes présentent la même allure pour des faibles concentrations du modificateur.

IV.3.4- Influence du pourcentage volumique du modificateur en présence du diluant inerte sur le coefficient de distribution à différentes concentrations de TOA

Les résultats expérimentaux expriment l'influence de la concentration du décanol-1 sur le coefficient de distribution totale à différentes concentrations de TOA (10, 20, 30, 50 et 70 %v/v) en présence du dodécane (Fig.IV.4.)

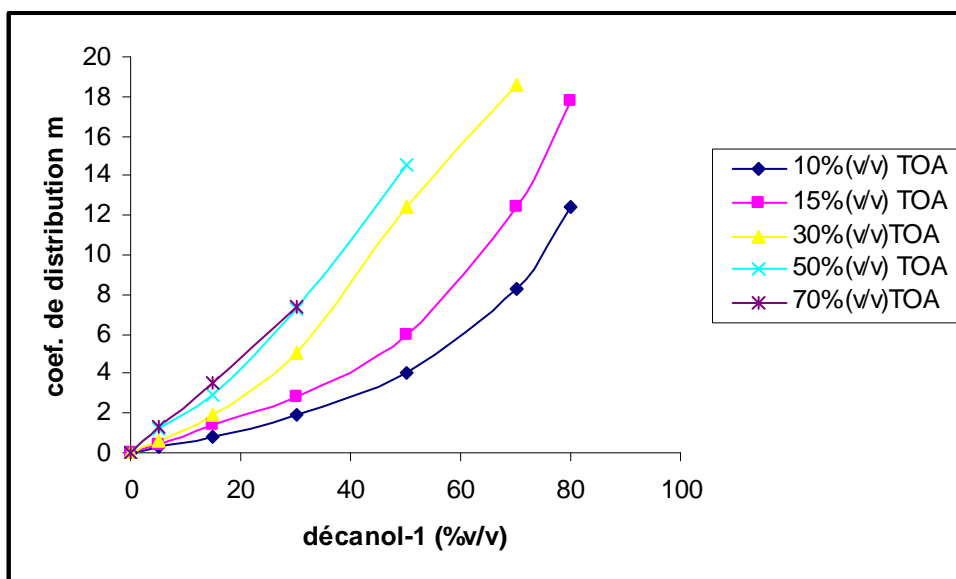


Figure IV.4. Influence du pourcentage volumique de décanol-1 sur le coefficient de distribution à différentes concentrations constantes en TOA en présence de dodécane.

Conditions opératoires :

- phase organique : TOA_décanol-1_dodécane.
- Concentration initiale de l'acide lactique : 8g/l.
- pH initial : 2.3.
- taux de solvant : S/F = 1.

Toutes les courbes ont une inclinaison positive de la ligne droite, plus prononcée pour des faibles concentrations en amine (TOA). Cela signifie que le complexe amine-acide-modificateur est plus soluble dans le décanol-1 que dans le dodécane.

V.4- Extraction de l'acide tartrique par la tri-n-octylamine

Dans cette partie de notre travail, nous étudions, de façon analogue, l'influence de la concentration en extractant (tri-n-octylamine) sur la capacité d'extraction de l'acide tartrique, ainsi que l'influence de la concentration de la phase aqueuse sur le coefficient de distribution total.

V.4.1- Influence de la concentration de l'extractant TOA en présence de dodécane sur le coefficient de distribution total

Les résultats expérimentaux montrent l'influence de la concentration de la tri-n-octylamine (TOA) sur le coefficient de distribution total, sont présentés dans la figure (Fig.IV.5).

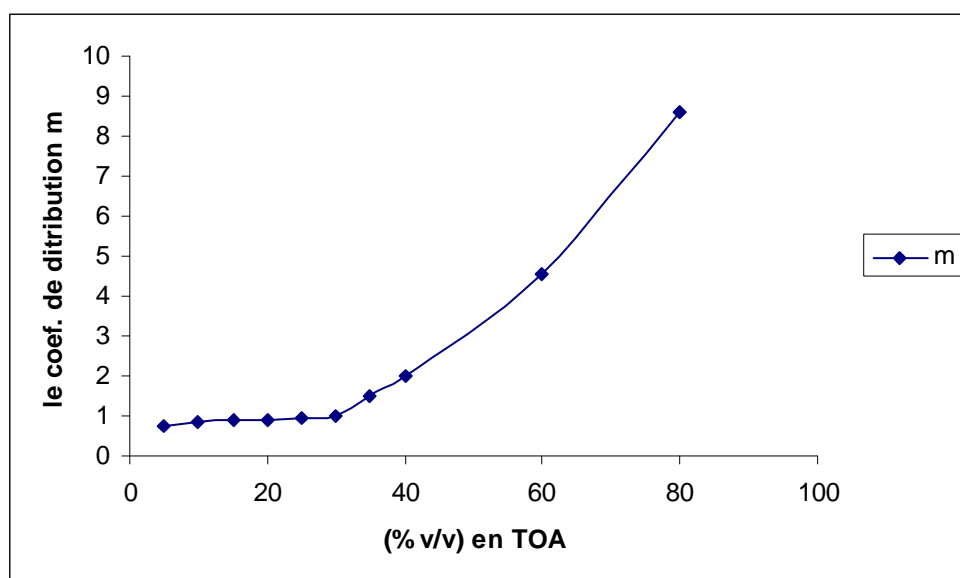


Figure IV.5. Influence du pourcentage volumique en TOA sur le coefficient de distribution total (m).

Conditions opératoires :

- Phase organique : TOA_dodécane
- Concentration initiale de l'acide tartrique : 8g/l
- pH initial = 2.09
- Taux de solvant : S/F = 1

En effet, sur cette figure, nous pouvons observer nettement que le dodécane (diluant inerte) limite l'extraction et influe donc sur la valeur du coefficient de distribution ; car l'inclinaison positive pour la ligne droite implique une influence négative du diluant inerte sur la capacité d'extraction de la phase organique.

IV.4.2- Influence de la concentration de TOA en présence de décanol-1 sur le coefficient de distribution total à concentration constante en dodécane

Dans la suite de nos expériences, nous avons utilisé le dodécane à concentration constante dans le mélange tri-n-octylamine_décanol-1. Les résultats obtenus expérimentalement sont représentés par la figure (IV.6). Les courbes obtenues donnent des informations utiles sur l'influence simultanée du diluant actif (décanol-1) et diluant inerte (dodécane) sur la capacité d'extraction de la phase organique.

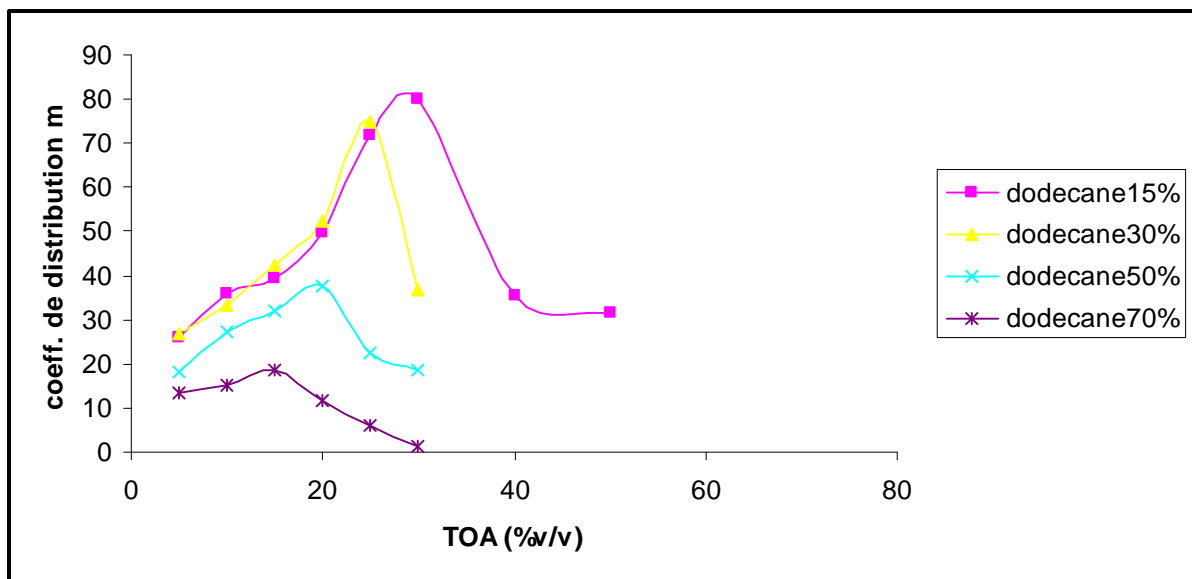


Figure IV.6. Influence du %(v/v) en TOA sur le coefficient de distribution total à différentes concentrations constantes en dodécane.

Conditions opératoires :

- phase organique : TOA_dodécane_décanol-1
- Concentration initiale de l'acide tartrique : 0.5g/l
- pH initial = 2.97
- Taux de solvant : S/F = 1

Le coefficient de distribution total passe par un maximum avec l'augmentation de la concentration de l'extractant pour une concentration de dodécane inférieure ou égale à 30%(v/v). Lorsque la concentration de dodécane augmente, l'extraction de l'acide tartrique diminue.

Par ailleurs, après extraction de l'acide tartrique, nous avons observé la formation d'une troisième phase pour des concentrations élevées en amine et avec un excès de dodécane, elle était légère et pas bien marquée. Cette phase contient une quantité très élevée en complexe ce qui gêne le transfert de masse. Cette particularité peut être expliquée par le fait que l'acide tartrique possède plus de deux site de réaction ; un site peut réagir avec l'amine et les autres avec le même acide, ce qui conduit à la formation d'un grand complexe [39, 43].

Pour prévenir la formation de cette phase, il est suffisant d'ajouter une quantité de décanol-1 au système d'extraction, afin de permettre le transfert de soluté entre les phases. Le maximum du coefficient de distribution apparaît à une teneur de : « 30%(v/v) amine_45%(v/v) décanol-1_15%(v/v) dodécane »

En comparant les résultats obtenus avec l'acide tartrique avec ceux de l'acide lactique étudié auparavant, on constate qu'on a la même dépendance mais les valeurs des coefficients de distribution total de l'acide tartrique sont plus élevées que celles de l'acide lactique.

IV.4.3- Influence de la concentration de la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total

Pour savoir si la teneur en acide a un effet sur l'extraction nous avons pris quatre solutions synthétiques d'acide tartrique contenant respectivement et individuellement : 8g/l, 5g/l, 1g/l et 0.5g/l

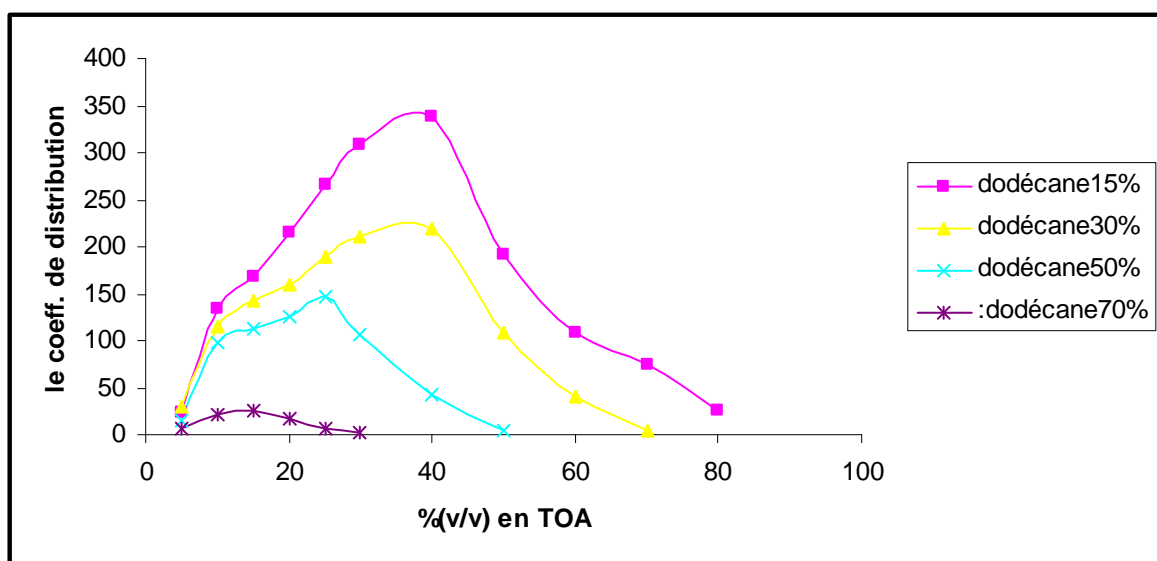


Figure IV.7. Influence du pourcentage volumique en TOA sur le coefficient de distribution total

Conditions opératoires :

- Phase organique : TOA_décanol-1_dodécane
- Concentration d'acide tartrique initiale : 8g/l
- pH initial =2.09
- taux de solvant : S/F = 1

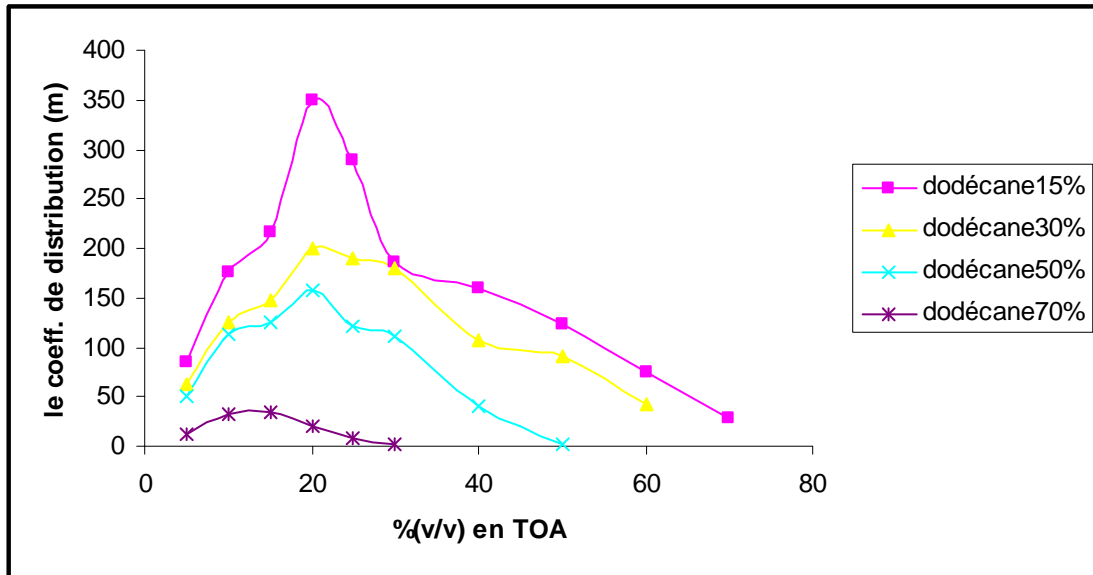


Figure IV.8. Influence de la concentration en TOA sur le coefficient de distribution total

Conditions opératoires :

- la phase organique : TOA_décanol-1_dodécane
- la concentration initiale de l'acide tartrique : 5g/l
- pH = 2.2.
- taux de solvant : S/F = 1

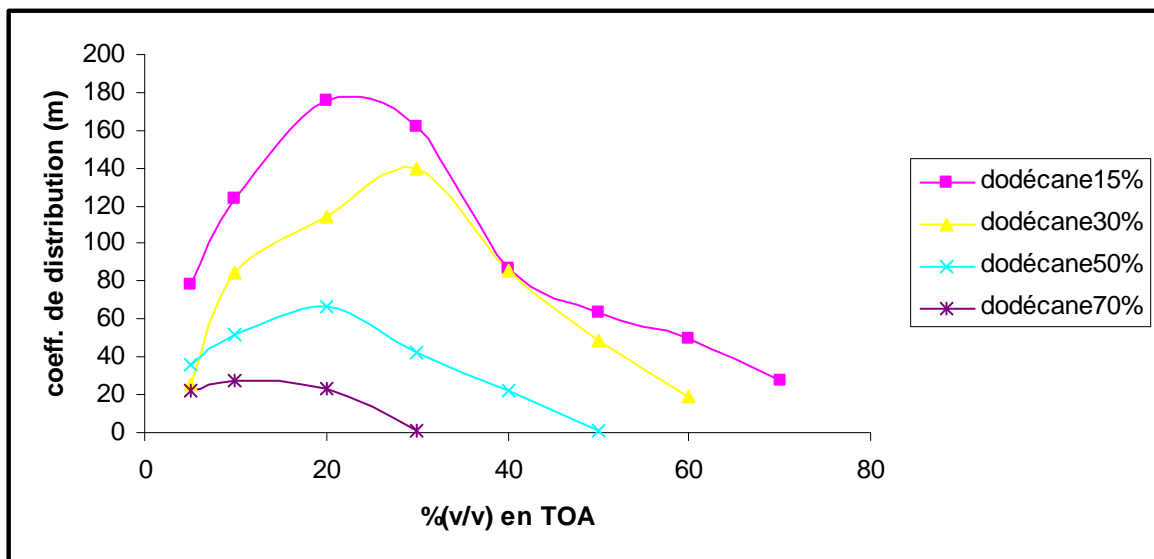


Figure IV.9. Influence de la concentration en TOA sur le coefficient de distribution total

Conditions opératoires :

- Phase organique : TOA_décanol-1_dodécane

- Concentration initiale de l'acide tartrique : 1 g/l
- pH initial = 2.6
- Taux de solvant : S/F = 1

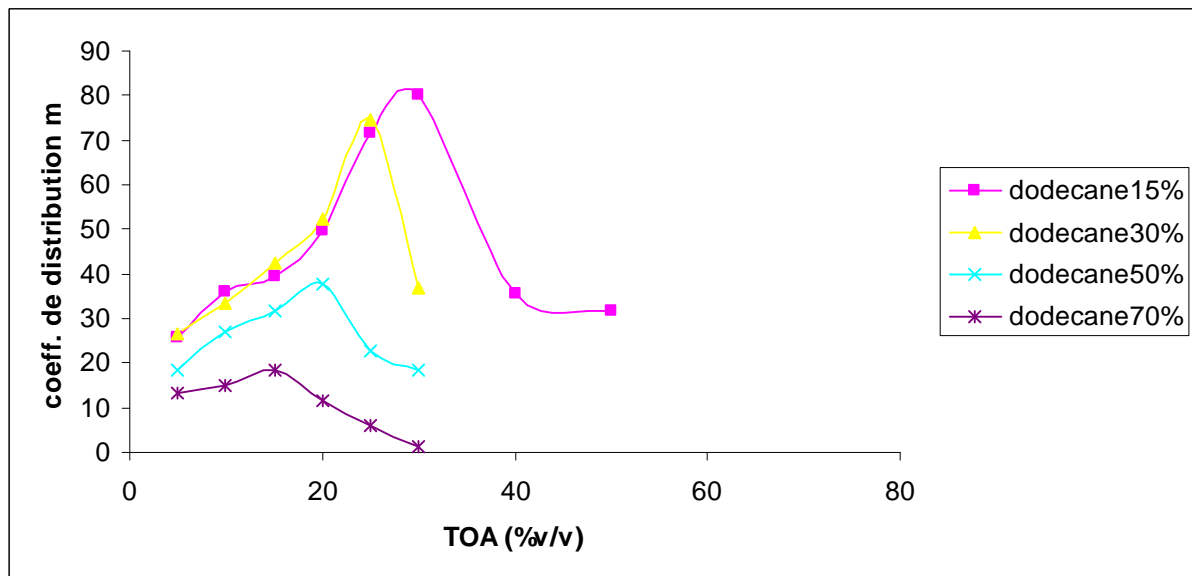


Figure IV.10. Influence de la concentration de TOA sur le coefficient de distribution total

Conditions opératoires :

- Phase organique : TOA_décanol-1_dodécane
- Concentration initiale d'acide tartrique : 0.5g/l
- pH initial = 2.97
- Taux de solvant : S/F = 1

Si nous analyserons attentivement les courbes qui représentent l'influence de la concentration de l'acide tartrique sur le coefficient de distribution, on trouve qu'il y a augmentation de ce dernier avec l'augmentation de l'acide tartrique.

V.5- Conclusion

L'utilisation d'une amine tertiaire comme extractant permet d'observer que les coefficients de distribution total d'acides lactique et tartrique passent par un maximum pour certain pourcentage volumique de la tri-n-octylamine dans le mélange (TOA_décanol-1_dodécane), ce qui signifie que le pouvoir extractant dépend beaucoup plus de la composition de la phase organique que des caractéristiques de la phase aqueuse.

Le décanol-1 a un rôle primordial dans la solubilisation du complexe formé dans la phase aqueuse, donc cet effet favorise le phénomène de diffusion du complexe formé pour lui permettre de passer dans la phase organique qui se traduit par l'augmentation du coefficient de distribution.

CHAPITRE V

EXTRACTION DES ACIDES LACTIQUE ET TARTRIQUE PAR LE TRI-N-BUTYLPHOSPHATE

V.1- Introduction

L'extraction par un composé organophosphoré, base de Lewis forte (où l'atome d'oxygène est lié à un atome de phosphore), implique la solvataion de l'acide par des liaisons de type donneur-accepteur. Elle donne de meilleurs coefficients de distribution avec les acides carboxyliques qu'avec l'extractant traditionnel où l'oxygène est lié à un atome de carbone [45, 46].

Cependant, la viscosité élevée du tributylphosphate ainsi que sa masse volumique très voisine de l'unité, nécessite une dilution. Les diluants polaires tels que les éthers, les cétones et les alcools ont une capacité d'extraction élevée mais sont plus solubles dans la phase aqueuse que les diluants non polaires [18, 59]. Par conséquent, le dodécane pur est choisi comme diluant car sa viscosité et sa masse volumique sont faibles et il est insoluble dans l'eau.

Le mécanisme d'extraction est une interaction stoechiométrique entre le soluté et le tributylphosphate. Le dodécane ne présente aucun effet du point de vue chimique sur le solvant; seules les molécules non dissociées de l'acide sont extraites par le solvant [30, 47, 48].

V.2- Etude expérimentale

Nous avons utilisé au cours de notre travail les composés suivants :

- _ Tri-butylphosphate (TBP) ;
- _ n-dodécane (diluant inerte).

dont les propriétés physico-chimiques sont illustrées dans les tableaux (Tab.V.1) et (Tab.V.2).

Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques du n-dodécane

Propriétés	Valeurs
Formule brute	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
Masse molaire (g/mol)	170.34
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (Kg/dm^3) à 20°C	0.753
Viscosité (mPa.S) à 20°C	1.15
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Pureté (% massique)	99

Tableau V.2. Propriétés physico-chimiques du n-dodécane

Propriétés	Valeurs
Formule brute	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{O}_3]\text{PO}$
Masse molaire (g/mol)	266.32
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (kg/dm^3) à 20°C	0.979
Viscosité (mPa.S) à 20°C	3.5
Solubilité dans l'eau (g/100ml)	0.6
Solubilité dans l'alcool	soluble
Pureté (% massique)	99

V.2.1- Matériels et procédures

La solution aqueuse à partir de laquelle est extrait l'acide carboxylique, est une solution synthétique préparée par dissolution de l'acide dans l'eau bi distillée. L'acide lactique L (+) utilisé a une pureté massique 85%, BIOCHEM-chemopharma, et l'acide tartrique cristallisé provient de BIOCHEM-chemopharma.

La phase organique est obtenue par dissolution de l'extractant tributylphosphate pur provenant de l'usine de Riedel-de Haën (Sigma) dans un diluant inerte, qui est le dodécane (99+% en masse, Alfa Aesar).

Des volumes identiques de phase aqueuse et de phase organique sont mises en contact dans des ampoules à décanter de 150ml et agitées pendant 20mn ; temps nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide entre la phase aqueuse et la phase organique. Le mélange est agité au moyen d'un agitateur Gerhardt Bonn de type circulaire, à une fréquence fixée à 280tr/mn, dans des conditions ambiantes.

Après décantation (environ 15mn), les deux phases sont séparées. Une fois que la séparation est effective, la mesure des volumes de la phase organique (extrait) et de la phase aqueuse (raffinat) est effectuée et la partie qui correspond au raffinat est analysée.

V.2.2- Analyse des phases (raffinat et extrait)

- Les volumes des phases aqueuse et organique ont été mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée de 25ml ;
- Le pH de la phase aqueuse à l'équilibre a été mesuré avec un pH-mètre type PH211 microprocesseur ;
- Trois échantillons de la phase aqueuse de volume de 6ml, sont prélevés puis titrés par une solution de soude 0.01N en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré ;
- La concentration en acide dans la phase organique a été déterminée par un bilan de matière ;
- De même que précédemment, les extractions et les dosages sont effectués le jour même afin d'éviter une erreur possible due à une oxydation par l'air, ou à une dégradation bactériologique ou photochimique des échantillons.

V.3- Extraction de l'acide lactique par le tributylphosphate

Dans cette partie, nous présentons les résultats des coefficients de distribution total d'acide lactique pour diverses compositions du solvant TBP_dodécane. Les solutions aqueuses d'acide à extraire sont prises à pH naturel. Etant donné que l'extractant tributylphosphate a une viscosité relativement élevée ($3,56 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à 25°C) et une masse volumique proche de l'unité (densité $d = 0.98$), il est donc nécessaire de le mélanger avec un diluant pour faciliter la dispersion du soluté et la séparation des deux phases.

On a déjà montré que les diluants polaires augmentent le pouvoir extractant des composés organophosphorés, ce qui est le contraire pour le dodécane qui est un diluant non polaire, mais, malgré ça la préférence sera donnée au dodécane qui est parfaitement insoluble dans l'eau.

V.3.1- Influence du pourcentage volumique de TBP sur le coefficient de distribution total

Les résultats de cette expérience sont représentés dans la figure (Fig.V.1), où on a fait varier le pourcentage volumique de TBP dans le mélange TBP_dodécane.

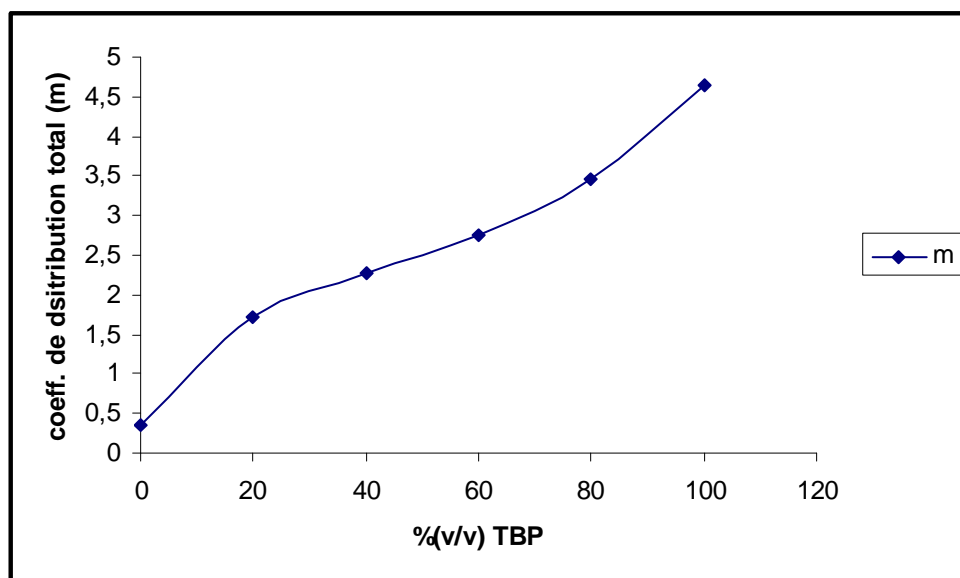


Figure V.1. Influence du pourcentage volumique de TBP sur le coefficient de distribution total

Conditions opératoires :

- Phase organique : TBP_dodécane.
- Concentration initiale d'acide lactique : 8g/l
- pH initial : 2.3
- Taux de solvant : S/F = 1

On constate que l'augmentation du pourcentage volumique de l'extractant TBP dans le solvant TBP_dodécane accroît la quantité d'acide lactique extrait ;

La meilleure décantation a été remarquée pour une composition de solvant comprise entre [60%_70%] en TBP et [40%_30%] en dodécane. La difficulté de la décantation des phases peut être surmontée pour des teneurs en TBP supérieures à 70%. En effet, quand le solvant contient plus de 70% en volume de TBP, sa masse volumique sera très proche de celle de la phase aqueuse.

V.3.2- Influence de la concentration initiale d'acide lactique dans la phase aqueuse sur le coefficient de distribution total

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en acide lactique sur le coefficient de distribution total, nous avons fait varier la concentration d'acide lactique, dont les essais d'extraction ont été effectués à partir de cinq solutions synthétiques contenant respectivement et individuellement : 10g/l, 8g/l, 3g/l, 1g/l et 0.5g/l.

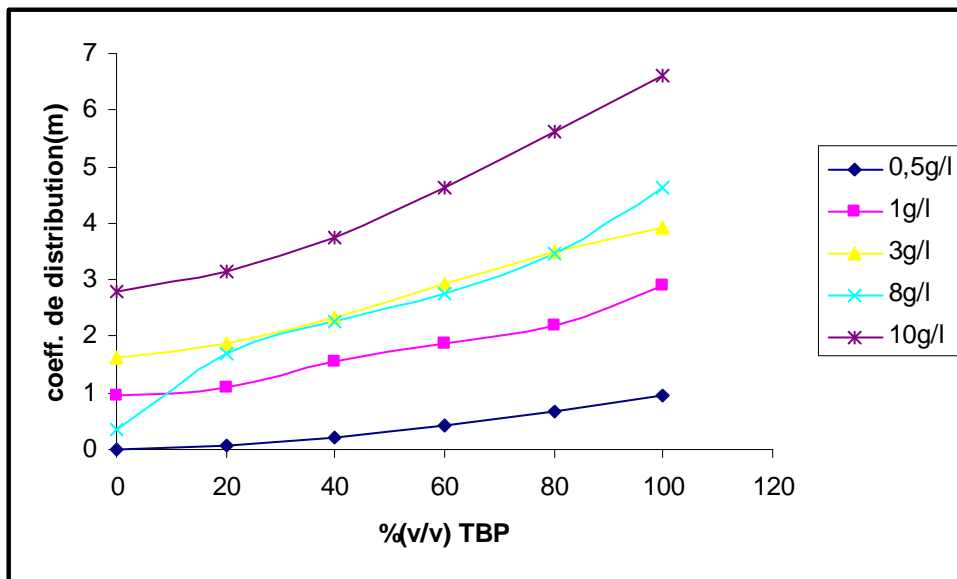


Figure V.2. Influence du %(v/v) TBP à différentes concentrations constante de l'acide lactique sur le coefficient de distribution total

Conditions opératoires :

- Phase organique : TBP_dodécane
- Les concentrations initiales de l'acide lactique : 0.5, 1, 3, 8, 10 g/l
- Taux de solvant : S/F = 1

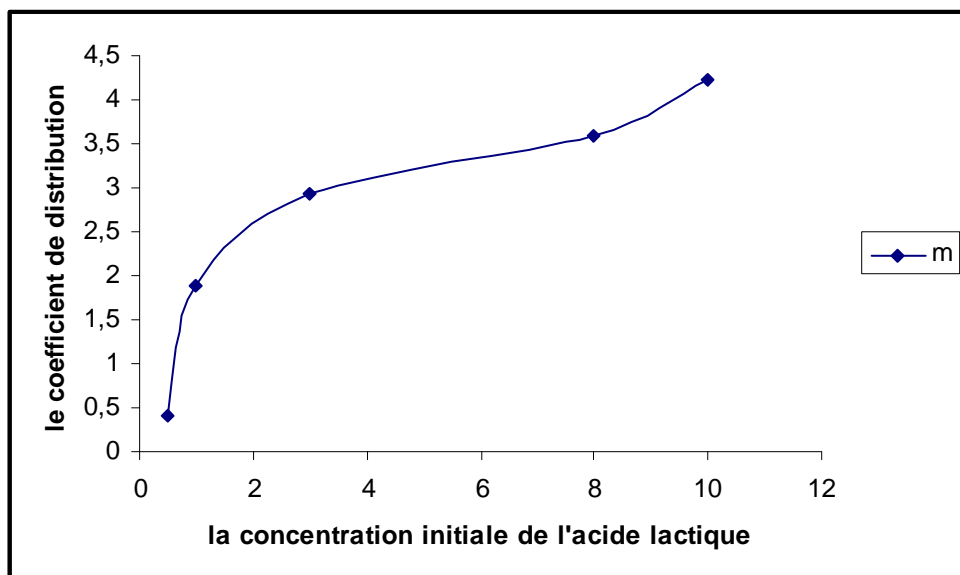


Figure V.3. Influence de la concentration initiale de l'acide lactique sur le coefficient de distribution total.

Conditions opératoires :

- Phase organique : 60%(v/v) TBP _ 40%(v/v) dodécane
- Phase aqueuse : acide lactique
- Taux de solvant : S/F = 1

La figure (Fig.V.3) représente l'effet de la concentration initiale en acide lactique à extraire sur le coefficient de distribution total pour un solvant constitué de 60%(v/v) TBP _ 40%(v/v) dodécane.

On observe sur cette figure que le coefficient de distribution total augmente de façon significative pour de faible valeur en concentration de l'acide lactique. Pour des concentrations de l'acide lactique variant entre 8g/l et 10g/l, on a une légère variation.

Par ailleurs, quelle soit la composition de la phase aqueuse initiale, le pouvoir extractant du solvant TBP_dodécane est plus important lorsque le pourcentage volumique en TBP dans la phase organique est plus élevé.

V.3.3- Influence du pH de la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total

Dans cette partie, nous avons analysé l'influence de la variation du pH des solutions synthétiques d'acide lactique sur l'efficacité de l'opération. Nous avons examiné une gamme de pH compris entre 2 à 5.

- L'ajustement de pH des solutions aqueuses initiales aux différentes valeurs fixées pour cette étude a été réalisé par addition d'une solution de soude concentrée [NaOH] = 1N.
- Le pH est contrôlé à l'aide d'un pH-mètre « Microprocesseur » de type PH211.

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (Fig.V.4).

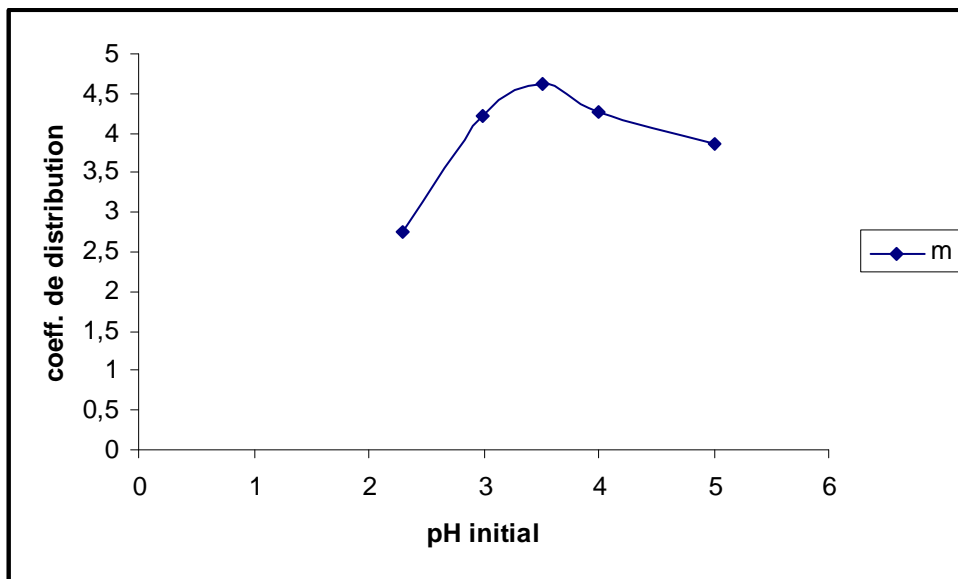


Figure V.4. Influence du pH de la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total.

Conditions opératoires :

- Phase organique : 60%(v/v) TBP _ 40%(v/v) dodécane.
- Concentration initiale de l'acide lactique : 8g/l.
- Taux de solvant : S/F = 1

On constate qu'une augmentation du pH de la solution acide entraîne un accroissement significatif des coefficients de distribution total jusqu'à une valeur de pH = 3.5 ; au-delà de cette valeur du pH on observe une diminution des valeurs de coefficient de distribution total de l'acide lactique.

En fait, cet accroissement de pH entraîne une dissociation plus importante de l'acide en milieu dilué et par suite il en résulte une plus faible extraction de cet acide, car les composés organophosphorés favorisent l'extraction de l'acide non dissocié dans la phase aqueuse

V.4- Extraction de l'acide tartrique par le tri-butylphosphate

Pour cette deuxième partie de chapitre qui est consacré à l'extraction des acides lactique et tartrique par un composé organophosphoré tel que le tributylphosphate, nous avons gardé les conditions opératoires utilisées dans le cas de l'extraction de l'acide lactique (mono acide) afin de permettre l'étude des paramètres qui influent sur la valeur des coefficients de distribution total de l'acide tartrique.

V.4.1- Influence du pourcentage volumique en TBP sur le coefficient de distribution total

Les résultats montrant l'évolution du coefficient de distribution total en fonction de la teneur en TBP dans le solvant TBP_dodécane sont illustrés par la figure (Fig.V.5)

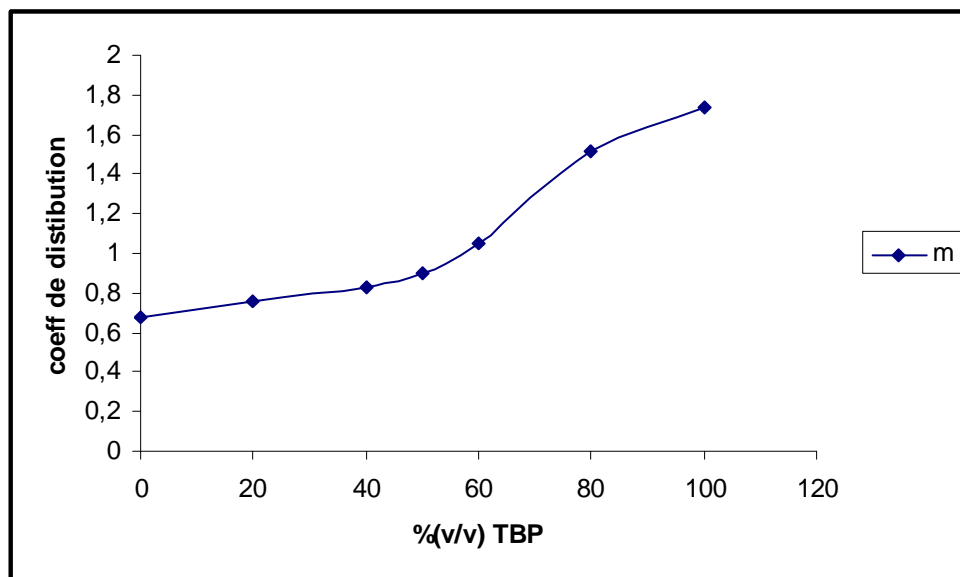


Figure V.5. Influence du pourcentage volumique de TBP sur le coefficient de distribution total

Conditions opératoires :

- Phase organique : TBP_dodécane.
- Concentration initiale de l'acide tartrique : 8g/l.
- pH initial = 2.06
- Taux de solvant : S/F = 1

Sur cette figure, nous pouvons noter que le coefficient de distribution total de l'acide tartrique évolue de manière monotone en fonction de la teneur en TBP dans le solvant TBP_dodécane.

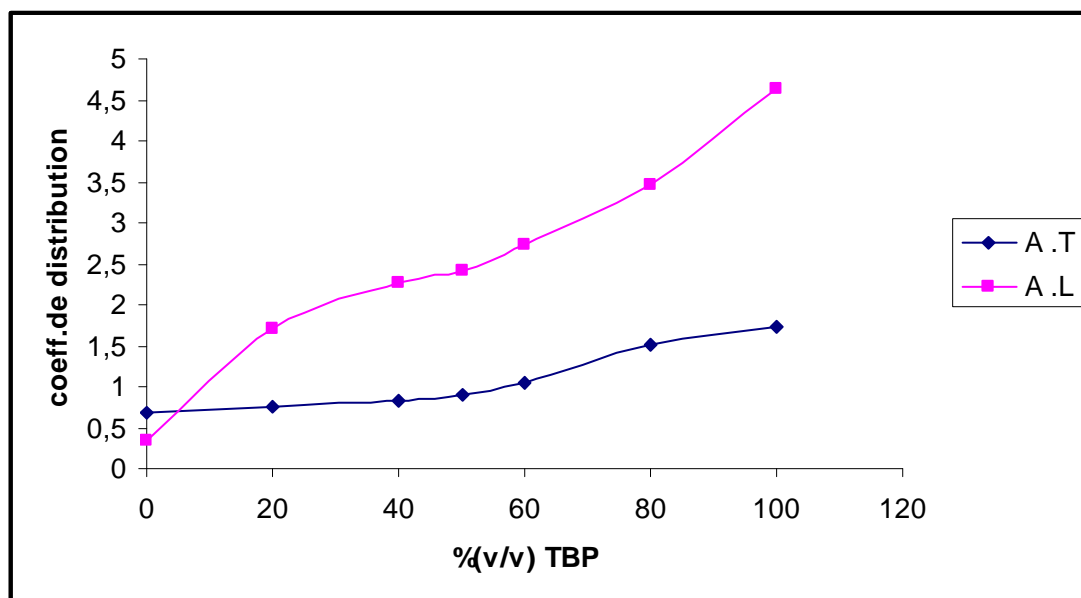


Figure V.6. Influence du pourcentage volumique de TBP sur le coefficient de distribution total pour les acides lactique et tartrique.

Conditions opératoires :

- Phase organique : TBP_dodécane
- Phase aqueuse : acide lactique 8g/l ou acide tartrique 8g/l.
- Taux de solvant : S/F = 1

Selon les deux courbes qui sont présentées dans la figure (Fig.V.6), on constate que les coefficients de distribution totaux de l'acide lactique sont plus importants que ceux de l'acide tartrique, c'est-à-dire le tributylphosphate extrait mieux l'acide lactique que l'acide tartrique. Cet effet est expliqué par le fait que l'acide tartrique a deux groupes hydroxyle (OH) [39]. Parce qu'il existe des liaisons hydrogène entre le groupe hydroxyle (OH) et l'extractant TBP qui peuvent être en compétition pour la formation du complexe, ce qui empêche l'extraction de l'acide tartrique.

V.4.2- Influence de la concentration initiale de l'acide tartrique dans la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total

Pour étudier l'effet de la concentration de l'acide tartrique sur le coefficient de distribution total, nous avons fait varier la teneur en acide tartrique dans la solution aqueuse initiale de 0.5g/l à 10g/l, dont les essais d'extraction ont été effectués à partir de six solutions synthétiques contenant respectivement : 0.5g/l, 1g/l, 2g/l, 5g/l, 8g/l et 10g/l.

Les résultats expérimentaux sont présentés par la figure (Fig.V.7).

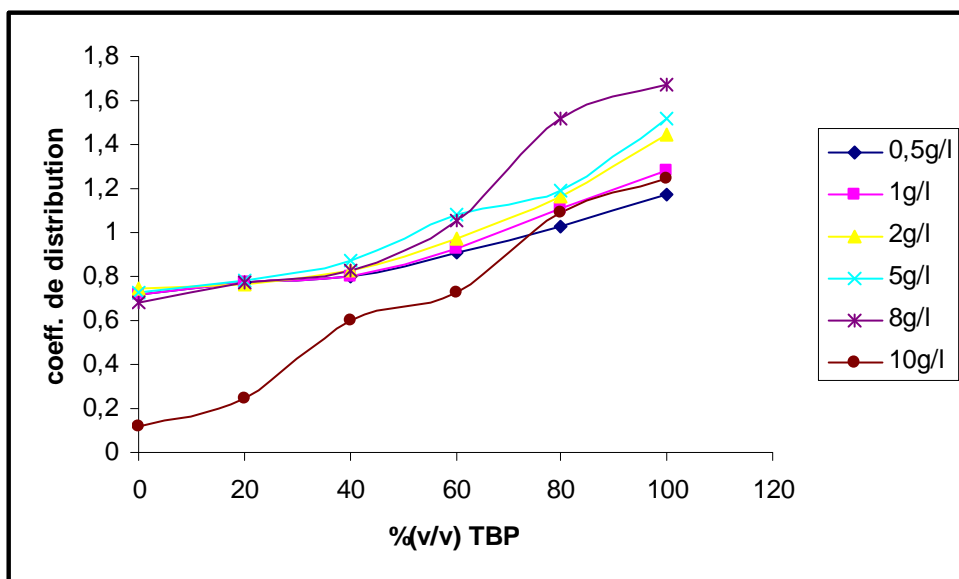


Figure V.7. Influence du pourcentage volumique en TBP à différentes concentrations en acide tartrique sur le coefficient de distribution total.

Conditions opératoires :

- Phase organique : TBP_dodécane.
- Les concentrations initiales de l'acide tartrique : 0.5, 1, 2, 5, 8, 10 g/l.
- Taux de solvant : S/F = 1.

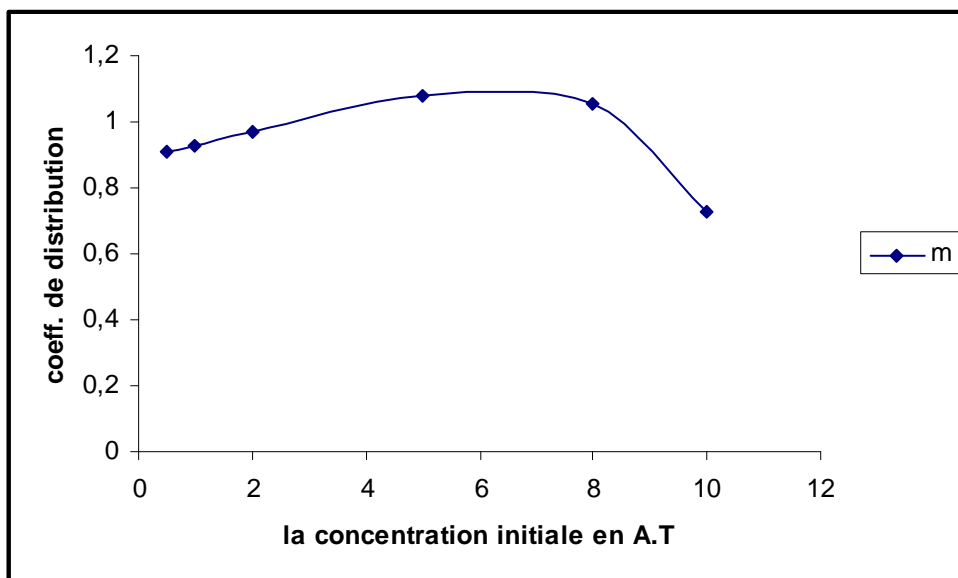


Figure V.8. Influence de la concentration initiale de l'acide tartrique sur le coefficient de distribution total.

Conditions opératoires :

- Phase organique : 60%(v/v) TBP _ 40%(v/v) dodécane.
- Phase aqueuse : acide tartrique.
- Taux de solvant : S/F = 1

L'augmentation du coefficient de distribution est observée. Lorsque la concentration de l'acide tartrique augmente jusqu'à une concentration égale à 8g/l, ensuite il y a diminution des valeurs du coefficient de distribution pour des concentrations élevées en acide tartrique. On déduit qu'on a deux plages de concentrations que l'on peut l'interpréter comme suit ;

- A faible concentration d'acide tartrique, on assiste à une extraction physique ;
- Pour des solutions concentrées en acide tartrique, les coefficients de distributions diminuent, c'est-à-dire on assiste à une faible capacité d'extraction, parce qu'il y a interaction chimique entre l'acide tartrique et l'extractant donc il y a extraction chimique.

V.4.3- Influence du pH de la phase aqueuse initiale sur le coefficient de distribution total

L'étude de l'influence de pH de la phase aqueuse initiale a été effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 6.

- L'ajustement de pH des solutions aqueuses initiales a été réalisé par addition de la soude concentré $[\text{NaOH}] = 1\text{N}$;
- Le pH est contrôlé à l'aide d'un pH mètre « Microprocesseur » type PH211.

Les résultats expérimentaux représentant cette étude, sont illustrés dans la figure (Fig.V.9).

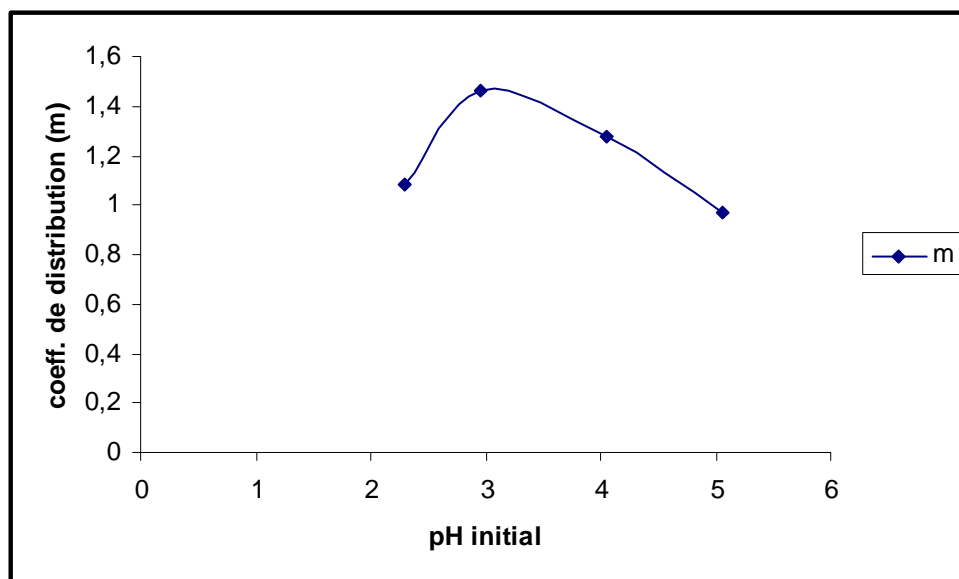


Figure V.9. Influence du pH initial de la phase aqueuse sur le coefficient de distribution total.

Conditions opératoires :

- Phase organique : 60%(v/v) TBP _ 40%(v/v) dodécane.
- Phase aqueuse : acide tartrique.
- Taux de solvant : S/F = 1

Nous avons remarqué le même phénomène qui s'est passé lors de l'extraction de l'acide lactique, mais les valeurs du coefficient de distribution total de l'acide tartrique sont inférieures à celles de l'acide lactique.

En fait, pour les pH naturels des solutions aqueuses initiales d'acide tartrique comprises entre 2 et 3, l'existence de formes non dissociées est favorable à l'extraction de l'acide par le solvant « TBP_dodécane » qui extrait préférentiellement l'acide non dissocié ; donc pour ces valeurs de pH, la forme non dissociée est prépondérante dans la phase aqueuse.

Cependant, pour des pH des phases aqueuses initiales trop élevés, le coefficient de distribution total de l'acide tartrique diminue. Ce phénomène est dû à une neutralisation importante de l'acide par la soude.

Ainsi, les coefficients de distribution de l'acide tartrique sont inférieurs à ceux de l'acide lactique. Cet effet est justifié par le fait que lorsqu'on ajoute de la soude à la phase aqueuse pour ajuster le pH de la solution, cette base réagit avec l'acide tartrique car il est plus fort que l'acide lactique. Il en résulte que la quantité d'acide tartrique sous formes moléculaire diminue, par suite le solvant extrait prioritairement l'acide lactique que l'acide tartrique

V.5- Conclusion

Il est fondamental de souligner que la connaissance du mécanisme réel dans un procédé d'extraction liquide-liquide contribue à une meilleure compréhension des facteurs intervenant dans le processus afin d'obtenir une bonne extraction en vue d'une meilleure récupération et/ou séparation des acides carboxyliques.

Les résultats obtenus pour l'extraction des acides lactique et tartrique par le tributylphosphate confirment l'effet significatif d'une augmentation de la concentration en TBP dans le solvant « TBP_dodécane » sur l'efficacité de l'extraction. Cependant, les problèmes inhérents à la décantation des phases justifient le choix d'un mélange « 70%(v/v) TBP _ 30%(v/v) dodécane ».

Au cours du processus d'extraction des acides carboxyliques faibles, l'influence du pH de la phase aqueuse initiale est importante. En effet ce paramètre joue un rôle non négligeable sur le plan physico-chimique, notamment au niveau de la dissociation du soluté dans la phase aqueuse considérée.

Pour des valeurs de pH de la phase aqueuse initiale inférieures au pH naturel de l'acide à extraire, la forme non dissociée de cet acide est prépondérante dans la solution, par suite il est préférentiellement extrait par le solvant. Par contre, un ajout de soude à la phase aqueuse initiale provoque une neutralisation de l'acide carboxylique le plus fort, et par suite l'acide faible sera prioritairement extrait par le solvant.

Une élévation de la concentration en acide dans la solution aqueuse influe sur le pourcentage d'acide extrait dans la phase organique.

CHAPITRE VI

ESSAIS DE SEPARATIONS DES ACIDES LACTIQUE ET TARTRIQUE

VI.1. Introduction

Afin de rendre la technique d'extraction liquide-liquide une technique encore plus attractive, il est nécessaire d'étudier une méthode compétitive de séparation des acides carboxyliques contenus dans des solutions contaminées.

Nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre le comportement d'un composé organophosphoré, tel que le tributylphosphate lors de la séparation d'un mélange d'acide lactique et tartrique contenus dans des solutions synthétiques, dont les concentrations correspondent à celles des effluents agro-industriels.

La faisabilité de la séparation est quantifiée par quatre critères :

- Le pourcentage d'acide lactique extrait.
- Le pourcentage d'acide tartrique extrait.
- La pureté de l'acide lactique dans l'extrait.
- Le pourcentage de l'acide tartrique dans le raffinat.

Si on doit séparer deux acides, il n'est pas nécessaire de chercher un pourcentage d'acide extrait trop élevé [9].

VI.2. Etude expérimentale

Nous nous sommes intéressés à la séparation des acides lactique et tartrique dont les concentrations sont respectivement de 8g/l et 5g/l, avec comme extractant, le tributylphosphate dilué dans le dodécane.

VI.2.1. Matériel et procédure

- la solution aqueuse utilisée pour les essais de séparation des acides est préparée par dissolution de l'acide lactique L (+) d'une pureté massique 85%, BIOCHEM-chemopharma, et de l'acide tartrique cristallisé provenant de BIOCHEM-chemopharma dans l'eau bi distillée.
- la phase organique contient l'extractant tributylphosphate pur provenant de la ferme Riedel-de Haën (Sigma) dissous dans le diluant inerte, qui est le dodécane (99% en masse, Alfa Aesar), ou par dissolution de l'extractant tri-n-octylamine (TOA de pureté massique 98%, Fluka) dans le diluant actif (modificateur) et/ou dans le diluant inerte. Le diluant

actif utilisé est le décanol-1 (98% en masse, Alfa Aesar) et le diluant inerte est le dodécane (99% en masse, Alfa Aesar).

- Des quantités identiques de phase organique sont mises en contact dans des ampoules à décanter de 150ml et agitées pendant 20mn ; temps nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide entre la phase aqueuse et la phase organique, à température ambiante (environ 20°C) au moyen d'un agitateur Gerhardt Bonn de type circulaire, avec une fréquence fixée à 280tr/mn.

Une séparation des deux phases est atteinte au bout de 15mn de décantation. La mesure des volumes des deux phases est effectuée et la partie qui correspond au raffinat est analysée par HPLC (chromatographie liquide haute performance).

Les mesures effectuées pour la phase aqueuse sont :

- Volume final de la solution après séparation ;
- pH initial et à l'équilibre ;
- Concentration en acide lactique et tartrique à l'équilibre.

VI.2.2. Analyse des phases (extrait et raffinat)

- les volumes des phases aqueuse et organique ont été mesurés avec une éprouvette de 25ml.
- Le pH de la phase aqueuse à l'équilibre (raffinat) et de la solution d'acides initiale a été mesuré avec un pH-mètre « Microprocesseur » type PH211.
- Les teneurs en acides lactique et tartrique de la phase aqueuse à l'équilibre sont évaluées par HPLC.
- La concentration en acide de la phase organique (extrait) a été déterminée par bilan de matière.

L'appareil (HPLC) est muni d'une pompe Shimadzu LC-10DA, un détecteur UV-VIS SPD-10AV, une colonne spécifique pour analyse des acides carboxyliques qui fonctionne à une température de 35°C (Nucléosil 120-3C18) et un intégrateur C-R8A.

Les conditions opératoires sont :

- Longueur d'onde pour la détection : 210nm.
- Phase mobile : acétonitrile (100% (v/v)).
- Débit volumique de la phase mobile : 0.6ml/mn.
- Volume d'échantillon : 20 μ L

Chaque échantillon est injecté trois fois immédiatement après chaque extraction pour vérifier sa reproductibilité et d'éviter une erreur possible due à une oxydation par l'air, à une dégradation bactériologique ou photochimique des échantillons.

Pour chaque acide, une courbe d'étalonnage a été établie, celle-ci correspond à un modèle linéaire qui représente la surface du pic chromatographique en fonction de la concentration en acide. Les droites obtenues passent par l'origine de manière statistiquement significative.

VI.3- Extraction des acides lactique et tartrique par le solvant « TBP_dodécane »

VI.3.1- Influence du pourcentage volumique en TBP sur le pourcentage d'acide extrait

La réalisation d'une bonne extraction dépend du choix du solvant qui inclut l'extractant et les diluants qui de leur côté doivent répondre à certaines conditions présentées dans le chapitre II ; les plus importantes étant les propriétés physico-chimiques, les aspects technico-économique et les risques de pollution de l'environnement.

Nous avons choisi a priori de considérer l'influence du pourcentage en volume de tributylphosphate dans le solvant TBP_dodécane en ce qui concerne la séparation des acides lactique

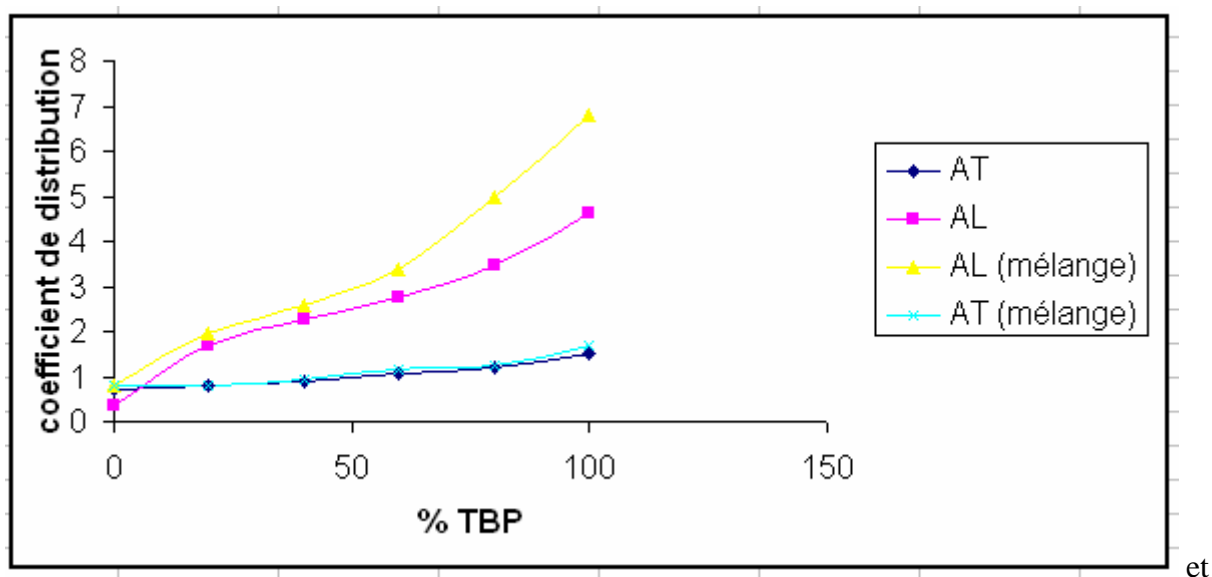


Figure VI.1. Pourcentage des acides lactique et tartrique extraits en fonction de la concentration initiale en TBP.

Conditions opératoires :

- Phase organique : TBP_dodécane.
- Phase aqueuse : acide lactique (8g/l) _ acide tartrique (5g/l)
- pH initial :

- taux de solvant : S/F =1

Les résultats présentés sur la figure (Fig.VI.1.), montrent qu'avec l'augmentation du pourcentage volumique en tributylphosphate l'extraction des deux acides s'améliore. On constate également que le tributylphosphate favorise la récupération de l'acide lactique, qui est préférentiellement extrait à partir du mélange (5g/l d'acide tartrique et 8g/l d'acide lactique).

VI.3.2- Influence du pH sur le pouvoir extractant du solvant « TBP_dodécane »

Notre but est de séparer les acides lactique et tartrique. D'après les résultats expérimentaux du chapitre précédent, nous avons justifié le choix du solvant « 70%(v/v) TBP_30%(v/v) dodécane » pour réaliser l'extraction et la séparation de ces acides. Cette concentration est compatible avec une bonne décantation des deux phases.

Nous avons étudié l'influence du pH de la solution aqueuse sur les quantités d'acides extraites et sur la pureté des acides.

A partir des solutions acides originales, nous avons procédé à l'ajustement du pH de ces solutions par addition d'une solution de soude concentrée ou l'acide sulfurique (0.5N) selon le besoin. Le pH est contrôlé à l'aide d'un pH mètre « Microprocesseur » type PH211. la phase aqueuse ainsi préparée est mise en contact avec le solvant organique.

Les figures (Fig.VI.2 et VI.3) représentent le pourcentage d'acide tartrique extrait et le pourcentage d'acide lactique extrait en fonction du pH de la solution acide préalablement neutralisée ou acidifiée.

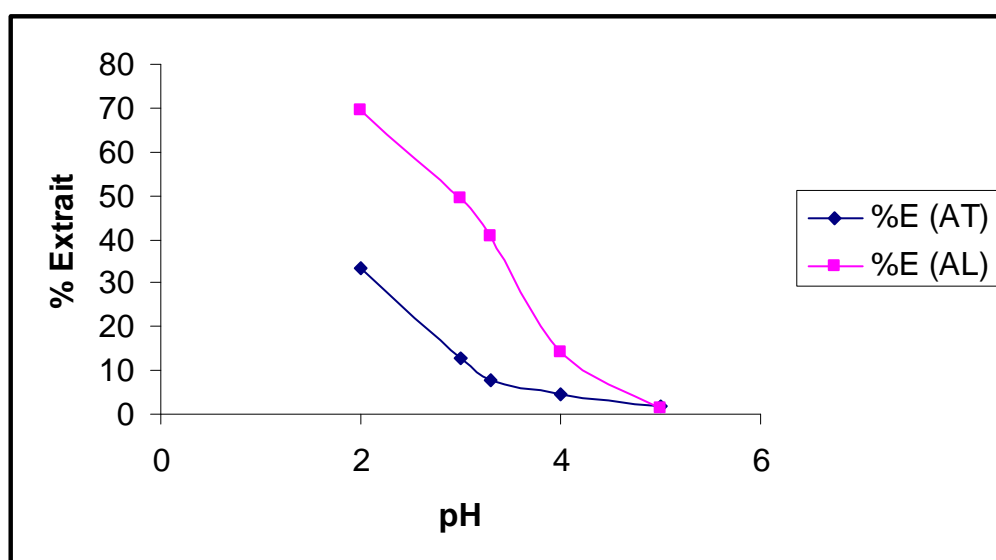


Figure VI.2. Influence du pH sur la séparation d'une solution d'acides lactique et tartrique à 25°C.

Conditions opératoires :

- _ phase aqueuse : 8g/l d'acide lactique _ 5g/l d'acide tartrique.
- _ Phase organique : 70% TBP _ 30% dodécane.
- _ Taux de solvant : S/F = 2

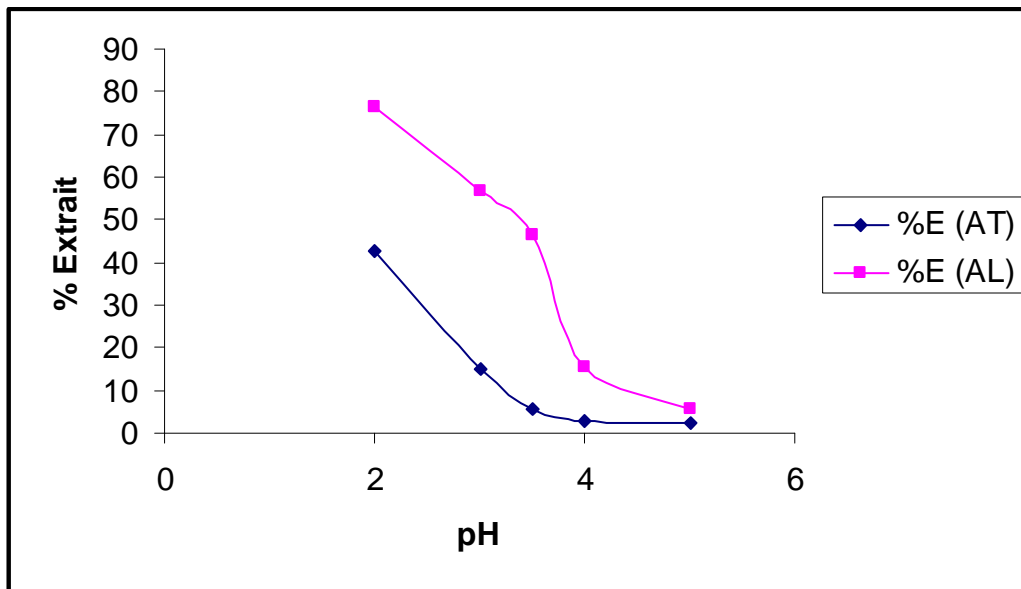


Figure VI.3. Influence du pH sur la séparation d'une solution d'acides lactique et tartrique à 25°C.

Conditions opératoires :

- _ Phase aqueuse : 8g/l d'acide lactique _ 5g/l d'acide tartrique.
- _ Phase organique : 70% TBP _ 30% dodécane.
- _ Taux de solvant : S/F = 3.

D'une façon générale, on constate qu'une augmentation du pH de la solution acide entraîne une diminution du pourcentage d'acide tartrique et d'acide lactique extraits. En passant du pH=2 au pH=3, les pourcentages en acides extraits diminuent de façon importante notamment celui de l'acide tartrique. Ceci se traduit par une augmentation de la pureté en acide lactique dans l'extrait débarrassé de son solvant.

L'influence du pH peut être analysée, sur le plan physico-chimique, par le fait que pour les pH naturels des solutions initiales d'acides compris respectivement entre 2.2 et 2.3 , l'existence des formes non ionisées et mono ionisées prédominent. En conséquence, les acides peuvent être extraits dans ces intervalles de pH avec ce type de solvant. Les acides les moins ionisés sont préférentiellement extraits.

Pour des pH supérieurs à 4 l'acide lactique se trouve entièrement dissocié et dans ce cas l'extractibilité par le solvant est quasiment nulle.

Dans le cas de l'acide tartrique c'est essentiellement la première constante de dissociation qui détermine la force de l'acide. Dans le présent cas, le tri-butylphosphate extrait préférentiellement l'acide lactique que l'acide tartrique ($pK_{AL} > pK_{AT}$).

Ainsi, lorsqu'on ajoute de la soude à la solution d'acides initiale, elle réagit préférentiellement avec l'acide tartrique car ce dernier est plus fort que l'acide lactique. Il en résulte que la quantité d'acide tartrique sous forme moléculaire diminue et, par suite, son extraction par solvant devient impossible.

Les figures (Fig. VI.4 et VI.5) représentent la pureté en acide tartrique dans le raffinat débarrassé de l'eau et la pureté en acide lactique dans l'extrait débarrassé de son solvant en fonction du pH de la solution acide pour deux taux de solvant différents.

L'allure des courbes obtenues est quasi-identique dans les deux cas.

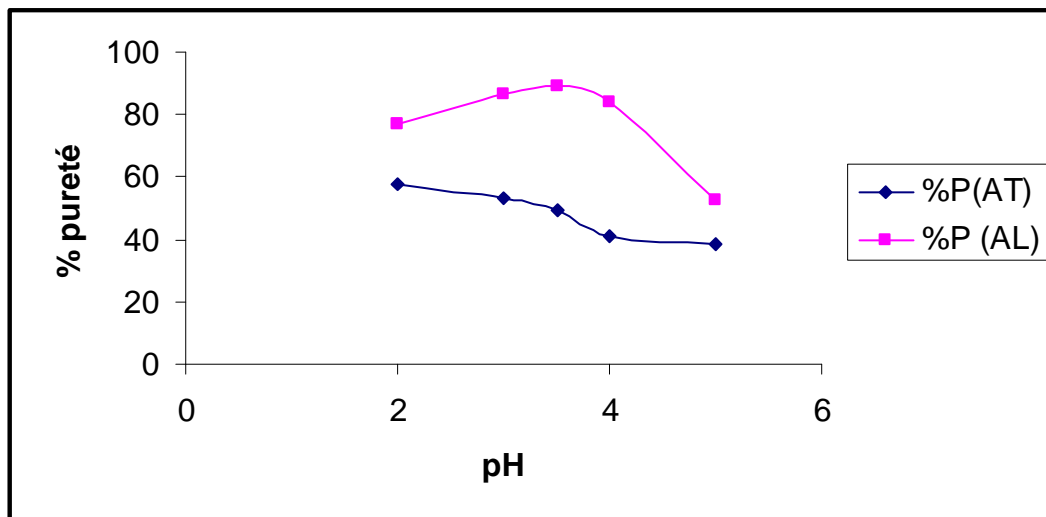


Figure VI.4. Influence du pH sur la pureté des acides lactique et tartrique à 25°C.

Conditions opératoires :

- _ phase aqueuse : 8g/l d'acide lactique_ 5g/l d'acide tartrique.
- _ phase organique : 70%TBP _ 30% dodécane.
- _ Taux de solvant : S/F = 2

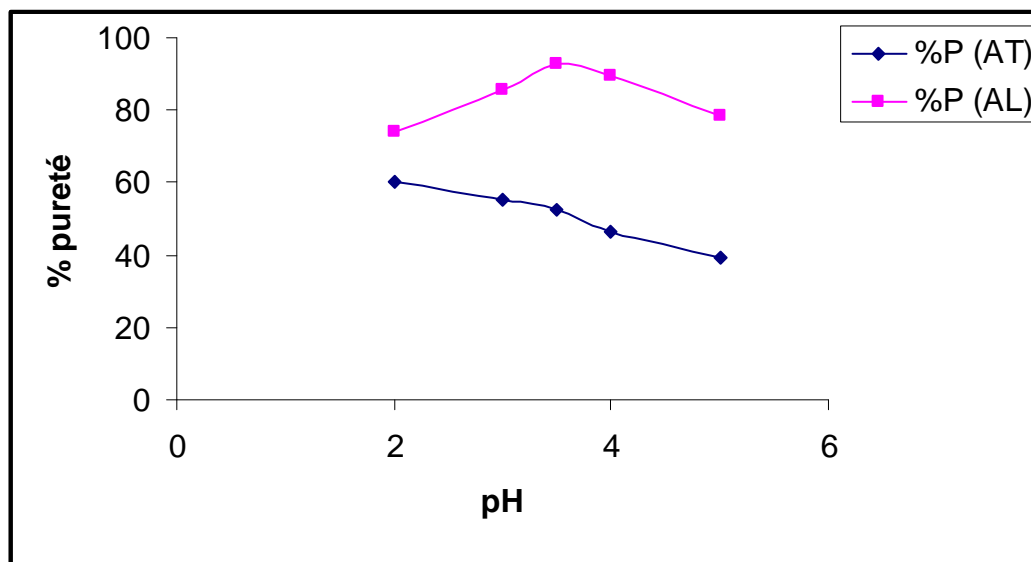


Figure VI.5. Influence du pH sur la pureté des acides lactique et tartrique à 25°C.

Conditions opératoires :

- _ Phase aqueuse : 8g/l d'acide lactique _ 5g/l d'acide tartrique.
- _ Phase organique : 70% TBP _ 30% dodécane.
- _ Taux de solvant : S/F = 3.

Lorsqu'on augmente le pH des solutions acides par addition de soude, la pureté en acide lactique dans l'extrait croît jusqu'à une valeur du pH égale à 3.5 puis décroît. Quant à celle de l'acide tartrique dans le raffinat elle décroît régulièrement pour une augmentation continue du pH.

D'après ces résultats, les conditions optimales permettant un compromis intéressant entre le pourcentage d'acide extrait et sa pureté correspondante dans le solvant, sont obtenues pour un pH égal à 3.5. Pour une valeur supérieure à 3.5, l'acide lactique est neutralisé partiellement par la soude. Etant donné que le système TBP_dodécane ne forme un complexe qu'avec l'acide non dissocié, la quantité d'acide lactique extrait diminue pour des pH supérieurs à la valeur précédente. Par suite la pureté de cet acide dans l'extrait est évidemment faible.

VI.4- Extraction des acides lactique et tartrique par solvant « TOA_décanol-1_dodécane »

La concentration en diluant actif est fixée afin de pouvoir varier celle en extractant. Pour obtenir une bonne extraction et séparation des acides lactique et tartrique, la concentration optimale en décanol-1 a une valeur de 15% en volume.

On constate que le pourcentage extrait de l'acide tartrique atteint des valeurs plus élevées quand on utilise le solvant « TOA_décanol-1_dodécane ». Ce système donne de meilleurs résultats au niveau de la séparation des deux acides ainsi que par rapport à leur extraction. A 30% de tri-n-octylamine on récupère presque 97% d'acide tartrique extrait et 54% d'acide lactique.

VI.5- Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que le pH de la solution aqueuse initiale a une influence importante sur la séparation des acides lactique et tartrique au cours de d'un procédé d'extraction liquide-liquide. Pour obtenir une séparation de ces acides, il semble nécessaire de retenir une valeur de pH proche de 3.5. A ce pH et pour un taux de solvant de 3, nous avons obtenu une pureté en acide lactique dans l'extrait de 93% et une pureté en acide tartrique dans le raffinat de 54%. Les pourcentages extraits d'acides lactique et tartrique sont respectivement de 51% et de 6%. Ces résultats montrent, dans des conditions opératoires judicieusement choisies que le solvant TBP_dodécane est sélectif et par suite très intéressant à utiliser pour la séparation des acides carboxyliques.

L'utilisation d'une amine comme extractant dilué dans un alcool et en hydrocarbure permet une bonne séparation des acides lactique et tartrique. Pour 30% en tri-n-octylamine, on récupère presque 97% d'acide tartrique et 54% d'acide lactique.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé dans ce mémoire revêt un double intérêt, d'une part protéger l'environnement de la pollution importante qu'engendre le rejet d'effluents agro-industriels chargés en acides organiques tels que les acides lactique et tartrique et d'autre part la récupération et la séparation de ces acides et d'autre part la récupération et la séparation de ces acides en vue de leur valorisations.

Le procédé d'extraction liquide-liquide est envisagé comme une alternative à d'autres techniques de récupération des acides carboxyliques telles que la précipitation, la distillation, l'électrodialyse ou la chromatographie ionique.

D'après une étude bibliographique sur l'extraction des acides carboxyliques et en se basant sur des travaux antérieurs, nous avons orienté nos travaux vers l'extraction des acides lactique et tartrique au moyen d'extractants organiques pratiquement non miscibles à l'eau et présentant de meilleurs coefficients de distribution. Nous avons utilisé comme solvant un composé organophosphoré mélangé avec un hydrocarbure et une amine tertiaire mélangé avec un alcool et un hydrocarbure, lequel a une affinité par les acides carboxyliques.

D'autre part, pour une meilleure compréhension de l'équilibre de phases, il est important de connaître les paramètres qui gouvernent l'extraction. Afin de modéliser correctement le mécanisme d'extraction quel que soit le type d'interactions. Ce modèle permet d'évaluer le nombre de molécules d'extractant qui sont liées à une molécule d'acide ainsi que la constante d'extraction.

Nous avons, dans un premier temps, étudié le comportement à l'équilibre du solvant « TOA_décanol-1_dodécane » avec les acides lactique et tartrique. Cette étude a montré que l'extraction de l'acide tartrique (di acide) est plus importante que celle de l'acide lactique (mono acide). On a aussi conclu que les diluants inerte et actif ont une grande influence sur l'extraction en raison des interactions que ceux-ci peuvent former avec les différents composés (extractant et acide).

Le mélange « TOA_décanol-1_dodécane » constitue un excellent solvant vis-à-vis des acides lactique et tartrique. La quantité des deux acides extraits dépend de la teneur en amine dans le solvant « amine_alcool_hydrocarbure ».

Si l'on souhaite dépolluer les eaux agro-industrielles et récupérer le maximum de solutés sans souci de sélectivité, on peut travailler avec un solvant contenant environ 40% TOA.

Le deuxième solvant retenu pour cette étude est le tri-butylphosphate dilué dans le dodécane. Les résultats obtenus lors de l'extraction des acides lactique et tartrique par ce solvant ont permis de conclure que le tri-butylphosphate extrait mieux les mono acides que les di acides. Ainsi, les coefficients de distribution obtenus des deux acides sont plus faibles que ceux obtenus avec la tri-n-octylamine.

Lors du processus de complexation chimique entre le tri-butylphosphate et les acides carboxyliques pris en considération, seule la forme non dissociée de l'acide est extraite par l'extractant.

Les essais de séparation ont montré qu'il est possible de récupérer pratiquement la totalité de l'acide tartrique et plus de 54% de l'acide lactique avec un solvant contenant 30% de tri-n-octylamine. Tandis qu'on peut récupérer seulement 51% d'acide lactique et 6% d'acide tartrique avec une pureté de 93% en acide lactique dans l'extrait et 54% en acide tartrique dans le raffinat avec 70% en TBP dans le solvant TBP_dodécane.

Des travaux devront être poursuivis avec le solvant « TBP_dodécane » utilisé dans un procédé continu à contact multiples dans le but d'améliorer le rendement de l'extraction et la pureté de l'acide tartrique.