

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de chimie industrielle

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Génie des Procédés

EXTRACTION ET SEPARATION DES ACIDES LACTIQUE
ET MALIQUE DANS DES EFFLUENTS
AGRO-INDUSTRIELS

par

Abdallah LABBACI

Devant le jury composé de :

R. ISSAADI	Professeur, U. de Blida	Président
J. ALBET	Maître de conférences, ENSIACET, Toulouse (France)	Examineur
D. BENBERTAL	Professeur, U. de Laghouat	Examineur
S. HANINI	Maître de conférences, C.U de Media	Examineur
M. BEZZINA	Professeur, U. de Blida	Co-encadreur
D. ACHOUR	Professeur, U. de Chlef	Encadreur

Blida, 12 Avril 2007

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie agro-industrielle de l'Ecole Nationale supérieure d'ingénieur en arts chimiques et technologiques de Toulouse, sous la co-Direction de Monsieur le Professeur Jacques MOLINIER et Joël ALBET Maître de conférences.

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance aux professeurs D. ACHOUR et M. BEZZINA, respectivement de l'Université de Chlef et de l'Université de Blida, de m'avoir donné la possibilité de préparer cette thèse et aussi de m'avoir transmis leur passion pour la recherche. Je les remercie pour leurs conseils et leurs remarques constructives au cours de toutes ces années. Au cours de ces travaux à vos côtés, j'ai pu apprécier vos remarques constructives, vos conseils scientifiques, votre disponibilité et tout particulièrement vos qualités humaines.

Que Messieurs le Professeur J. MOLINIER et le Docteur J. ALBET trouvent ici toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et pour leur nombreux conseils scientifiques que j'ai beaucoup appréciés tout au long de ma thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont également vers Monsieur R. ISSAADI, Professeur à l'Université de Blida pour avoir accepté d'examiner le manuscrit de ce travail. Je vous suis aussi très reconnaissant d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Que Monsieur le Professeur D. BENBERTAL, Professeur à l'Université de Laghouat, 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.

Je suis très sensible à l'honneur que Monsieur S. HANINI, Maître de conférences au Centre Universitaire de Media, m'a fait en acceptant d'être examinateur de ma thèse et de siéger aujourd'hui à ce jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Messieurs G. KYUCHOUKOV, Professeur à l'institut de Génie Chimique de l'Académie Bulgare des Sciences et G. MALMARY, Docteur à l'Ecole Nationale supérieure d'ingénieurs en arts chimiques et technologiques de Toulouse qui ont suivi avec intérêt l'évolution de cette recherche.

Merci à tous mes collègues du département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur, Université de Chlef pour l'excellente ambiance de travail qu'ils ont su créer et plus particulièrement à Mr. B. ABDI Doyen de la Faculté.

Je remercie également Mr. M. BRADA, enseignant au Centre Universitaire de Khemis Miliana pour ses encouragements au cours de la préparation de ma Thèse.

Je ne saurais oublier mon épouse à qui j'exprime toute ma tendresse pour sa patience, son affection et sa compréhension à mon égard.

المخلص

إن الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تطوير طرق جديدة لاستخلاص أحماض الكربوكسيل وقياس تأثيرها على أحماض اللاكتيك و المالك الموجود في متدفقات صناعة الخمور المقطرة.

لاستخلاص السائل هناك تقنية مهمة للفصل والتي لها تطبيقات عديدة في المصانع. الاستخلاص المنشط يستخدم في إعادة وتنقية الحوامض الكربوكسيلية مع بعض المستخلصات مثل مركبات الفسفور العضوي و الأمينات الدهنية ذات الكتل الجزيئية العالية. المستخلصات يتم خلطها مع أنواع مختلفة من الرقيقات و التي من الممكن أن تؤثر على توازن التوزيع بين الحالتى الاسترداد أو إعادة و فصل الأحماض العضوية . من المفيد أن نعرف تأثير العوامل التي تتحكم في نظام الموازنة. لذلك لدراسة المكانزمات يكون من الضروري معرفة ثابت الاستخلاص وعدد جزيئات المستخلص التي تتفاعل مع جزيئات الحامض ،لذلك عموما يستخدم قانون فعل الكتلة. في هذا العمل تم دراسة استخلاص أحماض اللاكتيك و المالك بواسطة خلط الفسفور العضوي (TBP) مع ثنائي ازوبروبيل ايتير (DIPE) أو مع مثيل ازوبوتيل كيتون (MIBK) أو مع الدودي كان . بواسطة أكتيل أمين الثلاثي (TOA) وكذلك خلط ازوأكتيل أمين الثلاثي (TOA) مع الديكان ول-1 و أكتان ول-1 و ثنائي ازو بروبل ايتير و مثيل ازوبوتيل كيتون والديكان ول-1 في الدودي كان. لقد تم تقدير معامل الجزيئي و عدد معقدات المذيب و ثابت الاستخلاص.

أن ارتفاع تركيز الأمين و الكحول يسمح باستخلاص هام للحمضين . تنظيف المتدفقات واستعادة المحاليل السائلة بطريقة غير مختارة. ممكن العمل مع مذيبات ذات تركيز مقارب 40% (v/v) من (TOA) و كمية كافية من الديكان ول-1 .

نسبة المستخلصات من حامض المالك هي 48,19 % و من حامض اللاكتيك هي 72%. بالآخذ بالاعتبار الانتقائية مقارنة بحوامض اللاكتيك و المالك في الخليط،فان أهم مركب من المذيبات يكون ملائم ل 15% (v/v) TOA و 15% (v/v) من الديكان ول-1 و 70% (v/v) من الدودي كان. وأن نسبة المستخلصات من حامض المالك هي 80% و لحامض اللاكتيك 53,6% هذا المذيب له سعة الاستخلاص ممتازة مقارنة بحامض المالك ذات السعة الاستخلاصية الأقل مقارنة بحامض اللاكتيك .

النموذج المستخدم يمثل ميكانيزم الاستخلاص لهذه الحوامض و التي تجعل من الممكن دراسة تأثير المركبات ذات الحالة العضوية (المستخلصات، المرققات النشيطة و المرققات الخاملة) كذلك تركيز الحامض في الحالة السائلة. أن تقدير المعامل الجزئي الكلى (m) و المعامل النوعي الكلى (p) جعل من الممكن التوصل إلى حدوث ناتج من التداخل في الحالة السائلة باستخدام النموذج المطور بطريقة صحيحة لاستخلاص حامض اللاكتيك بنظام ال (TBP) المشبع بالماء و الدودي كان. بمقارنة التركيز الاولى لحامض اللاكتيك مع دليل الهروجين الطبيعي (pH) ، نتوصل من خلال ذلك بأن النموذج تم تجربته لتراكيز الحوامض الضعيفة .

الكلمات المفتاحية

المحيط، المتدفقات، حامض اللاكتيك، حامض الماليك، الفسفور العضوي، الأمينات الثلاثية ،
المخففات، مستخلص سائل- سائل.

RESUME

L'objectif principal de ce travail est de développer de nouvelles méthodes d'extraction des acides carboxyliques et de vérifier leur efficacité dans le cas des acides lactique et malique présent dans les effluents de distillerie de l'industrie viti-vinicole. L'extraction liquide –liquide est une technique de séparation intéressante qui a de nombreuses applications dans l'industrie. L'extraction réactive est utilisée pour la récupération et la purification d'acides carboxyliques avec des extractants comme les composés organophosphorés et les amines aliphatiques de masse moléculaire élevée. Les extractants sont mélangés avec différents types de diluants, diluants qui peuvent influencer la distribution de composés entre les deux phases à l'équilibre.

Pour récupérer et séparer les acides organiques, il est important de connaître l'influence des facteurs qui régissent le système à l'équilibre. Ainsi, pour étudier le mécanisme il est nécessaire de connaître la constante d'extraction et le nombre de molécules d'extractant qui réagissent avec une molécule d'acide. Pour cela, on applique généralement la loi d'action de masse.

Dans ce travail nous avons étudié l'extraction des acides lactique et malique par le TBP mélangé avec le MIBK, DIPE et le dodécane, par la TIOA et la TOA mélangés avec hexanol-1, octanol-1, MIBK, DIPE et le décanol-1 dans le dodécane. Nous avons déterminé le coefficient de distribution, le nombre de solvation ou de complexation et la constante d'extraction.

Les concentrations élevées en amine et en alcool permettent une extraction importante des deux acides. Dans le but de dépolluer les effluents et de récupérer les solutés d'une manière non sélective, on peut travailler avec un solvant qui contient environ 40%(v/v) TOA et une quantité suffisante en décanol-1: le pourcentage extrait en acide malique est de 84,19% et en acide lactique est de 72%.

Compte tenu de la sélectivité par rapport aux acides lactique et malique dans un mélange, la composition du solvant la plus intéressante correspond à 15%(v/v) TOA, 15%(v/v) décanol-1, 70%(v/v),n-dodécane ,le pourcentage extrait de l'acide malique est de 80% et celle de l'acide lactique est de 53,6%: 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.

Le modèle représentant le mécanisme d'extraction de ces acides permet d'étudier l'influence de la composition de la phase organique (de l'extractant, de diluant actif (modificateur) et du diluant inerte) ainsi que la concentration en acide dans la phase aqueuse. La détermination du coefficient de distribution total (m) et le coefficient particulier total (p), a permis de mettre en évidence la présence d'un produit d'interaction dans la phase aqueuse. Pour utiliser correctement le modèle développé, d'extraction de l'acide lactique par le système TBP saturée en eau et le dodécane, nous avons fait varier la concentration initiale de l'acide lactique à pH naturel, on en a déduit que ce modèle est vérifié pour de faibles concentrations en acide.

Mots Clés : environnement, effluents, acide lactique, acide malique, composés organophosphorés, amines tertiaires, diluants, extraction liquide-liquide.

ABSTRACT

The principal objective of this work is to develop new methods for extraction of the carboxylic acids and to checking their effectiveness in the case of the lactic and malic acids present in the effluents of distilling wine industry. The liquid-liquid extraction is a powerful separation technique that is finding wider application in the industrial process. The reactive extraction is applied for recovery and purification of the carboxylic acids with various extractants such as high molecular weight aliphatic amines and phosphorous compounds. The extractants are mixed with different types of diluents, which influence the distribution of solutes between two coexisting phases in equilibrium.

It is important to understand the influence of the different parameters on the equilibrium system. For studying extraction mechanisms, it is necessary to know the constant extraction values and the number of reacting molecules of extractant. Usually for their determination the mass action law is applied.

In the present work, we have studied the extraction of lactic and malic acids by means of the extractants the TBP mixed with the MIBK, the DIPE and the dodecane, by the TIOA and the TOA mixed with hexanol-1, octanol-1, MIBK, DIPE and the decanol-1 in dodecane. We determined the distribution coefficient, the number of solvation or complexation and the extraction constant.

The raising of concentrations in amine and alcohol allow a significant extraction of the two acids .with the aim of cleaning the effluents and of recovering of the aqueous solutions in a non selective way, one can work with a solvent which contains approximately 40 %(v/v) TOA and a sufficient quantity of decanol-1:the percentage extracts in malic acid is 84,19% and in lactic acid is 72%.

Taking into account the extract percentage selectivity relative to the lactic and malic acids in a mixture, the most interesting composition of solvent corresponds to 15%(v/v) TOA, 15%(v/v) decanol-1, 70%(v/v), n-dodecane. The extract percentage from the malic acid is 80% and that of the lactic acid is 53,6 %: this solvent has an extraction excellent capacity with respect to the malic acid and a less capacity with respect to the lactic acid.

The model applied representing the mechanism of extraction of these acids which makes it possible to study the influence of the organic phase composition (of extractant, active diluents (modifier) and the inert diluents) as well as the acid concentration in the aqueous phase. The determination of the total coefficient of distribution (m) and the overall particular coefficient (p), made it possible to highlight on the presence of a product of interaction in the aqueous phase. By using the developed model in the right way, for extraction the lactic acid by system TBP saturated with water and dodecane, comparing to the initial concentration of the lactic acid with natural pH. We deduced from it that this model is checked for weak acid concentrations.

Key words: environment, effluents, lactic acid, malic acid, organophosphorous compounds, tertiary amines, diluents, liquid-liquid extraction.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	7
TABLE DES MATIERES	9
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	13
INTRODUCTION GENERALE	23
1 .ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Acide lactique	26
1.1.1. Propriétés physico-chimiques	27
1.1.2. Productions	28
1.1.3. Utilisations	29
1.2. Acide malique	29
1.2.1 Propriétés physico-chimiques	30
1.2.2 Productions	31
1.2.3 Utilisations	31
1.3. Extraction liquide-liquide	32
1.3.1. Généralités	32
1.3.2. Paramètres caractéristiques de la faisabilité du procédé	34
1.3.3. Critères de sélection de l'extractant	36
1.3.4. Critères de sélection du diluant	37
1.4 .Les mécanismes d'extraction	38
1.4.1. Extraction physique	39
1.4.2. Extraction par réaction chimique	40
1.4.2.1. Extraction par solvatation	40
1.4.2.2. Extraction par neutralisation	41
1.4.2.3. Extraction par échange d'anions	42
1.5 Travaux antérieurs sur l'extraction des acides carboxyliques	42
1.5.1. Extractants conventionnels	43
1.5.2. Extractants organophosphorés	44

1.5.3. Amines aliphatiques de masse moléculaires élevée	48
1.5.4. Séparation des acides carboxyliques	54
1.6 .Analyse et objectif de la thèse	56
1.6.1 Analyse des travaux réalisés	56
1.6.2 Objectifs de la thèse	57
2. MECANISME D'EXTRACTION – THEORIE ET DEVELOPPEMENT D'UN MODELE	
2.1. Description théorique de la formation du complexe acide –TBP	60
2.2. Description théorique de la formation du complexe acide – amine	61
2.3. Développement du mécanisme d'extraction	63
2.4. Développement théorique des équations du modèle d'extraction	66
2.4.1 Détermination du coefficient de distribution	72
2.5. Séparation des acides carboxyliques	73
2.6. Sélection des constituants de la phase organique	76
3. EXTRACTION DES ACIDES LACTIQUE ET MALIQUE PAR LE TBP ET LA TIOA. DETERMINATION DU NOMBRE DE SOLVATATION OU DE COMPLEXATION	
3.1. Introduction	80
3.2. Matériels et procédures	81
3.3. Mécanisme d'extraction	83
3.4. Détermination des coefficients de distribution dans le système TBP–diluants	84
3.4.1. Détermination du nombre de solvatation dans le système TBP-diluants	86
3.5. Détermination des coefficients de distribution dans le système TIOA + modificateur + dodécane	90
3.5.1. Détermination du nombre de complexation dans le système acide –amine	92
3.6. Conclusion	98
4. ETUDE DE L'INFLUENCE SIMULTANEE DES DILUANTS ACTIF ET INERTE SUR L'EXTRACTION PAR LA TRIISOCTYLAMINE (TIOA) ET LA TRIOCTYLAMINE (TOA)	
4.1. Introduction	99
4.2. Matériels et procédures	100
4.3. Description des équations du mécanisme d'extraction	101
4.4. Extraction de l'acide lactique	106
4.4.1. Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) sur le coefficient de distribution	106

4.4.2. Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) en présence du dodécane sur le coefficient de distribution	110
4.4.3. Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) en présence du décanol-1 sur le coefficient de distribution	112
4.4.4. Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) sur le coefficient de distribution à concentration en décanol-1 constante	115
4.4.5 Influence du coefficient de distribution sur le pourcentage volumique du modificateur en présence du diluant à différentes concentrations constantes de l'extractant (TIOA ou TOA)	118
4.4.6 Mise en évidence du produit d'interaction dans la phase aqueuse	121
4.5 Extraction de l'acide malique	127
4.5.1 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) sur le coefficient de distribution	127
4.5.2 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) en présence du dodécane sur le coefficient de distribution	131
4.5.3 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) en présence du décanol-1 sur le coefficient de distribution	133
4.5.4. Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) sur le coefficient de distribution à concentration en décanol-1 constante	135
4.5.5 Influence du coefficient de distribution sur le pourcentage volumique du modificateur en présence du diluant à différentes concentrations constantes de l'extractant (TIOA ou TOA)	138
4.6 Conclusion	141

5. ESSAIS DE SEPARATION DES ACIDES LACTIQUE ET MALIQUE

5.1 Quelques données relatives à la séparation des acides carboxyliques	142
5.2 Matériels et procédures	142
5.3 Choix du solvant pour la séparation des acides lactique et malique	143
5.4 Détermination des coefficients de distribution des acides lactique et malique. du système TOA, décanol-1, n-dodecane	144
5.4.1 Influence de la concentration en décanol-1	145
5.4.2 Influence de la concentration en TOA	146
5.4.3 Etude de la variation du coefficient de distribution de l'acide malique	149
5.5 Extraction des acides lactique et malique par le système TBP, n-dodecane	151
5.6 Extraction des acides lactique et malique par le système TOA, décanol, n-dodecane	152
5.7 Conclusion	154

6. TEST DU MODELE DE MECANISME D'EXTRACTION DE L'ACIDE LACTIQUE PAR LE SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE–DODECANE	
6.1 Introduction	155
6.2 Matériels et procédures	155
6.3 Développement des équations du mécanisme	156
6.3.1 Formation de liaison d'hydrogène	156
6.3.2 Influence de la concentration d'acide lactique sur le coefficient de distribution	161
6.3.3 Influence de la concentration du solvant (TBP+ dodecane) sur le coefficient de distribution	162
6.4 Conclusion	164
CONCLUSION GENERALE	165
APPENDICES	
A. Liste des symboles et des abréviations	168
B. Résultats sous forme de tableau : détermination de nombre de solvation.	171
C. Résultats sous forme de tableau : détermination du coefficient de distribution Total (m) et coefficient de distribution particulier (p) des deux acides	179
D. Résultats sous forme de tableau : essai de séparation des deux acides.	198
E. Résultats sous forme de tableau : test du modèle de mécanisme d'extraction.	201
REFERENCES	206

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma du principe de l'extraction en un étage à co-courant	33
Figure 1.2	Schéma du principe de l'extraction en plusieurs étages à courants croisés (1) et à contre courant (2)	34
Figure 2.1	Représentation schématique du système d'extraction à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase organique (cas du TBP)	62
Figure 2.2	Description des interactions lors de l'extraction entre l'extractant (E), diluant inerte (DI) et actif ou modificateur (DM) et l'acide organique (HA)	63
Figure 3.1	Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide malique –TBP – dodecane	86
Figure 3.2	Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide malique –TBP – DIPE	87
Figure 3.3	Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide malique –TBP – MIBK	87
Figure 3.4	Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide lactique –TBP – dodecane	88
Figure 3.5	Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide lactique –TBP – DIPE	88
Figure 3.6	Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide lactique –TBP – MIBK	89
Figure 3.7	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide malique – TIOA – DIPE – dodecane	93
Figure 3.8	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide malique – TIOA –MIBK – dodecane	94
Figure 3.9	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système: acide malique –TIOA –Hexanol-1–dodecane	94
Figure 3.10	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système : acide malique – TIOA – Octanol-1 – dodecane	95

Figure 3.11	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (Ke) du système: acide malique – TIOA – Hexanol-1– dodecane	95
Figure 3.12	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (Ke) du système : acide malique –TIOA – Octanol-1– dodecane	96
Figure 3.13	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (Ke) du système : acide malique – TIOA – MIBK – dodecane	96
Figure 3.14	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (Ke) du système : acide malique – TIOA – DIPE – dodecane	97
Figure 4.1a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution total (m). Le rapport volumique de l'extractant et le modificateur égal à 1. Composition de la phase organique : TIOA, modificateur(hexanol-1,ou octanol-1,oudécanol-1) et le diluant (dodecane). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.33 à 8.20g/L	106
Figure 4.1b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution particulier total (p). Le rapport volumique de l'extractant et le modificateur égal à 1. Composition de la phase organique :TIOA, modificateur (hexanol-1, ou octanol-1,ou décanol-1)et le diluant (dodecane). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.33 à 8.20g/L	107
Figure 4.2a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution total (m). Le rapport volumique de l'extractant et le modificateur égal à 1. Composition de la phase organique : TOA, modificateur (hexanol-1, ou octanol-1, ou décanol-1) et le diluant (dodecane). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.46 à 9.37g/L	108
Figure 4.2b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution particulier total (p). Le rapport volumique de l'extractant et le modificateur égal à 1. Composition de la phase organique: TOA, modificateur (hexanol-1, ou octanol-1, ou décanol-1) et le diluant (dodecane).La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse: 7.46 à 9.37g/L	109
Figure 4.3a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m). Composition de la phase organique : TIOA ou TOA et dodecane. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.81 g/L	111
Figure 4.3b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p). Composition de la phase organique : TIOA ou TOA et dodecane. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse :7.81 g/L	111

Figure 4.4a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m). Composition de la phase organique : TIOA ou TOA et décanol-1. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.81 g/L	113
Figure 4.4b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p). Composition de la phase organique : TIOA ou TOA et décanol-1. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.81 g/L	114
Figure 4.5a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution total (m) à différents concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique du décanol-1 : 3%,5%,15%,30%,50%, et 80%v/v. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 8.30 à 9.40 g/L	116
Figure 4.5b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différents concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique du décanol-1 : 3%,5%,15%,30%,50%, et 80%v /v. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 8.30 à 9.40 g/L	116
Figure 4.6a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution total (m) à différents concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique du décanol-1 : 3%,5%,15%,30%,50%, et 80%v /v. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 8.30 à 10.1 g/L	117
Figure 4.6b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution particulier total (p) différents concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique du décanol-1 : 3%,5%,15%,30%,50%, et 80%v /v. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 8.30 à 10.1 g/L	118
Figure 4.7a	Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) sur le coefficient de distribution total (m) à différents concentrations constantes de l'extractant (TIOA) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) : 10%,20%,30%,50%, et 70% (v /v). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse: 8.30 à 9.40g/L	119
Figure 4.7b	Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différents concentrations constantes de l'extractant (TIOA) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) : 10%,20%,30%,50%, et 70%(v /v). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 8.30 à 9.40 g/L	119

Figure 4.8a	Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) sur le coefficient de distribution total (m) à différents concentrations constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant (dodecane) Pourcentage volumique de l'extractant (TOA) : 10%,20%,30%,50%,et 70% (v /v). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.88 à 10.1 g/L	120
Figure 4.8b	Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différents concentrations constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant (TOA) : 10%,20%,30%,50%, et 70% (v /v). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse: 7.88 à 10.1g/L	120
Figure 4.9	Courbe du dosage de l'acide lactique avant l'extraction. La Concentration initiale de l'acide : 7.382 g/L	122
Figure 4.10	Courbe du dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 100%(v/v) en TOA. Concentration initiale de l'acide : 7.382 g/L Concentration de l'acide à l'équilibre dans la phase aqueuse: 6.163g/L	122
Figure 4.11	Courbe du dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 100%(v/v) en TIOA. Concentration initiale de l'acide : 7.382 g/L. Concentration de l'acide à l'équilibre dans la phase aqueuse : 4.677g/L	123
Figure 4.12	Courbe du dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 70%(v/v) en TIOA +30% v/v en dodecane. Concentration initiale de l'acide : 7.382 g/L Concentration de l'acide à l'équilibre dans la phase aqueuse : 5.133g/L	124
Figure 4.13	Courbe du dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 70%(v/v) en TOA +30% v/v en dodecane. Concentration initiale de l'acide : 7.382 g/L Concentration de l'acide à l'équilibre dans la phase aqueuse : 6.42g/L	124
Figure 4.14	Courbe du dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 70%(v/v) en TOA + 15%v/v en décanol-1+15% v/v en dodecane. Concentration initiale de l'acide : 7.65 g/L Concentration de l'acide à l'équilibre dans la phase aqueuse : 1.941g/L	125
Figure 4.15	Courbe du dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 70%(v/v) en TIOA + 15%v/v en décanol-1+15% v/v en dodecane. Concentration initiale de l'acide : 7.65 g/L Concentration de l'acide à l'équilibre dans la phase aqueuse : 2.493g/L	125
Figure 4.16	Courbe du dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 20%(v/v) en TOA + 30%v/v en décanol-1+50% v/v en dodecane. Concentration initiale de l'acide : 7.65 g/L Concentration de l'acide à l'équilibre dans la phase aqueuse : 1.605g/L	126

Figure 4.17	Courbe du dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 20%(v/v) en TIOA + 30%v/v en décanol-1+50% v/v en dodecane. Concentration initiale de l'acide : 7.65 g/L Concentration de l'acide à l'équilibre dans la phase aqueuse : 1.945g/L	126
Figure 4.18a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution total (m). Le rapport volumique de l'extractant et le modificateur égal à 1. Composition de la phase organique : TIOA, modificateur (hexanol-1, ou octanol-1, ou décanol-1) et le diluant (dodecane). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.802g/L	127
Figure 4.18b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution particulier total (m). Le rapport volumique de l'extractant et le modificateur égal à 1. Composition de la phase organique : TIOA, modificateur (hexanol-1, ou octanol-1, ou décanol-1) et le diluant (dodecane). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.802g/L	128
Figure 4.19a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution total (m). Le rapport volumique de l'extractant et le modificateur égal à 1. Composition de la phase organique : TOA, modificateur(hexanol-1, ou octanol-1, ou décanol-1) et le diluant (dodecane). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse: 1.892g/L	129
Figure 4.19b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution particulier total (m). Le rapport volumique de l'extractant et le modificateur égal à 1. Composition de la phase organique: TOA, modificateur (hexanol-1, ou octanol-1, ou décanol-1) et le diluant (dodecane). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.892g/L	129
Figure 4.20a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m). Composition de la phase organique: TIOA ou TOA et dodecane . La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.965 g/L	132
Figure 4.20b	Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p).Composition de la phase organique: TIOA ou TOA et dodecane . La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.965 g/L	132
Figure 4.21a	Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m). Composition de la phase organique: TIOA ou TOA et décanol-1. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 2.1g/L	134

- Figure 4.21b Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p). Composition de la phase organique: TIOA ou TOA et décanol-1. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse: 2.1 g/L 134
- Figure 4.22a Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution total (m) à différents concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique du décanol-1 : 3%,5%,15%,30%,50%, et 80%v /v. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.910 ± 0.065 g/L 136
- Figure 4.22b Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différents concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique du décanol-1 : 3%,5%,15%,30%,50%, et 80%v /v. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.910 ± 0.065 g/L 136
- Figure 4.23a Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution total (m) à différents concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique du décanol-1 : 3%,5%,15%,30%,50%, et 80%v /v. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.910 ± 0.065 g/L 137
- Figure 4.23b Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différents concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique du décanol-1 : 3%,5%,15%,30%,50%, et 80%v /v. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.910 ± 0.065 g/L 138
- Figure 4.24a Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) sur le coefficient de distribution total (m) à différents concentrations constantes de l'extractant (TIOA) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) : 10%,20%,30%,50%, et 70% (v /v). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.910 ± 0.065 g/L 139
- Figure 4.24b Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différents concentrations constantes de l'extractant (TIOA) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) : 10%,20%,30%,50% et 70% (v /v). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.910 ± 0.065 g/L 139

Figure 4.25a	Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) sur le coefficient de distribution total (m) à différents concentrations constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant (TOA) : 10%,20%,30%,50%, et 70% (v/v). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.910 ± 0.065 g/L	140
Figure 4.25b	Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différents concentrations constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant (TOA) : 10%,20%,30%,50%, et 70% (v/v). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1.910 ± 0.065 g/L	140
Figure 5.2	Coefficient de distribution des acides lactique et malique en fonction de la concentration initiale en TOA à teneur fixe en décanol-1. Concentration initiale en acide lactique: 8,309 g/L, en acide malique:1,848g/L. Composition de la phase organique : TOA, 15%(v/v) décanol-1,n-dodécane	147
Figure 5.3:	Coefficient de distribution des acides lactique et malique en fonction de la concentration initiale en TOA. Concentration initiale en acide lactique : 7.45 g/L, en acide malique : 1,892g/L. composition de la phase organique : TOA, décanol-1, n-dodécane	148
Figure 5.4 :	Influence de la concentration initiale en TOA sur la pureté de l'acide malique en phase organique et le rapport des coefficients de distribution des acides malique et lactique. Concentration initiale en acide lactique : 7,45 g/L, en acide malique:1,892g/L. Composition de la phase organique : TOA, décanol-1, n-dodécane (rapport volumique TOA/décanol-1= 1)	149
Figure 5.5 :	Influence du coefficient de distribution total (m) sur le pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) à différent concentration constantes de l' extractant (TOA) en présence du diluant. Pourcentage volumique de l'extractant : 10%,20%,30%,50%, et 70% (v/v). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse: $1,910 \pm 0,065$ g/L	150
Figure 5.6 :	Pourcentage des acides lactique et malique extraits en fonction de la concentration initiale en TBP. Concentration initiale en acide lactique : 7,725 g/L, en acide malique : 2,147 g/L. Composition de la phase organique: TBP,n-dodecane.	151
Figure 5.7 :	Influence de la concentration en decanol-1 sur le pourcentage extrait des acides lactique et malique dans le mélange. Concentration initiale en acide lactique : 7,725g/L, en acide malique : 2,147 g/L. composition de la phase organique : 15%(v/v) TOA, décanol-1,n-dodécane	152
Figure 5.8 :	Influence de la concentration en decanol-1 sur la pureté de l'acide malique en phase organique et le rapport des coefficients de distribution des acides malique et lactique présents dans le mélange .Concentration initiale en acide lactique : 7,725g/L, en acide malique :2,147 g/L. Composition de la phase organique : 15%(v/v) TOA, décanol-1, n-dodécane	153

Figure 6.1 :	Influence de la concentration des molécules non dissociées en acide lactique dans la solution initiale (0,1 à 150g/L) sur la concentration d'acide extrait de la phase organique à différente concentration constante de l'extractant (TBP) en présence du diluant(dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant : (◆)-100%,(■) –80%,(▲)– 60%, (x)– 40%,(Ж) – 20%,(*)-10%.	158
Figure 6.2 :	Influence de la concentration des molécules non dissociées en acide lactique dans la solution initiale(0,1 à 3g/L) sur la concentration d'acide extrait de la phase organique à différente concentration constante de l'extractant (TBP) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant : (◆)-100%,(■) –80%,(▲)– 60%,(x)– 40%,(Ж)– 20%,(*)-10%.	159
Figure 6.3:	Influence de la concentration en acide lactique dans la solution initiale sur le coefficient de distribution (<i>m</i>) à différentes concentrations constantes de l'extractant (TBP) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant : (◆)-0%, (■) – 10%, (▲) – 20%, (x) – 40%, (Ж) – 60%, (*) -80% , (+)-100%	161
Figure 6.4 :	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TBP + dodecane) sur le coefficient de distribution (<i>m</i>) à différents taux de solvant (S/F= 1 ; 3 ; 5). La concentration de l'acide lactique dans la solution initiale : 1g/L	162
Figure 6.5 :	Influence du temps d'agitation sur la concentration en acide lactique extrait dans la phase organique à différents taux de solvant (S/F= 1 ; 3 ; 5). La concentration de l'acide lactique dans la solution initiale : 1g/L	163
Figure 6.6 :	Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TBP + dodecane) sur le coefficient de distribution (<i>m</i>) à différents taux de solvant : S/F= 1, temps de contact :20mn. S/F=3, temps de contact :60 mn. S/F= 5, temps de contact : 90mn. La concentration de l'acide lactique dans la solution initiale: 1g/L	163
Tableau 1.1	Propriétés physique de l'acide lactique	27
Tableau 1.2	Propriétés physique de l'acide malique	31
Tableau 1.3	Applications de l'extraction liquide-liquide	32
Tableau 1.4	Coefficients de distributions de l'acide lactique (L+) entre l'extractant et l'eau à 25°C	43
Tableau 1.5	Coefficients de distributions de l'acide malique entre l'extractant et l'eau à 25°C	44
Tableau 1.6	Coefficients de distributions des acides carboxyliques extraits par le tri-n-butyl phosphate (TBP)	45
Tableau 1.7	Coefficients de distributions des acides lactique (L+) et malique à 25°C. Solvant: TBP (70%v/v) + diluants	45

Tableau 1.8	Nombre de solvation du système «acide carboxylique-extractant- diluant»	46
Tableau 1.9	Tableau récapitulatif des travaux sur l'extraction des acides carboxyliques par les composés organophosphorés	47
Tableau 1.10	Coefficients de distributions des acides lactique (L+) et malique à 25°C. Solvant : Tri-iso-octylamine (TIOA) + diluants	48
Tableau 1.11	Exemple des complexes formés pour l'extraction de l'acide lactique	51
Tableau 1.12	Tableau récapitulatif des travaux sur l'extraction des acides carboxyliques par les amines	52
Tableau 1.13	Tableau récapitulatif des travaux sur la séparation de mélange d'acides Carboxyliques	55
Tableau 2.1	Propriétés physiques du tri-iso-octylamine (TIOA)	77
Tableau 2.2	Propriétés physiques du tri-n-octylamine (TOA)	77
Tableau 2.3	Propriétés physiques du tri-n-butyl phosphate (TBP)	77
Tableau 2.4	Propriétés physiques du décanol-1	78
Tableau 2.5	Propriétés physiques du n-dodécane	78
Tableau 2.6	Propriétés physiques du l'hexanol-1	78
Tableau 2.7	Propriétés physiques du l'octanol-1	79
Tableau 2.8	Propriétés physiques du méthylisobutylcétone (MIBK)	79
Tableau 2.9	Propriétés physiques du di-iso propylether (DIPE)	79
Tableau 3.1	Variation du coefficient de distribution (m) en fonction de la concentration de TBP dans les diluants (MIBK, DIPE et dodecane) à 25°C. Concentration en acide malique : 2g/l et en acide lactique : 8g/l , avec un taux de solvant égal à 2	85
Tableau 3.2	Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction K_e des acides malique et lactique dans le système: tributylphosphate (TBP)- diluants.	90
Tableau 3.3	Variation du coefficient de distribution (m) en fonction de la concentration de tri-iso-octylamine (TIOA) dans les diluants (octanol-1, hexanol-1, MIBK et DIPE) et le diluant inerte (dodecane). Concentration initiale en acide malique 2g/l et en acide lactique : 8g/l, avec un taux de solvant égal à 1. le rapport volumique en (TIOA / modificateur= 1)	91

Tableau 3.4	Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (Ke) des acides malique et lactique dans le système: Tri-iso-octylamine (TIOA)- modificateur – dodecane	97
Tableau 5.1	Pourcentage d'acide extrait à pH naturel de la solution aqueuse et le rapport des coefficients de distribution d'acide malique/d'acide lactique en fonction du solvant utilisé. Concentration initiale en acide lactique : $8,72 \pm 0,68$ g/L, en acide malique : $2,025 \pm 0,075$ g/L	144
Figure 5.1	Influence de la concentration en décanol-1 sur le coefficient de distribution des acides lactique et malique. Concentration initiale en acide lactique: 8,8 à 10,1 g/L, en acide malique : $1,912 \pm 0,064$ g/L. composition de la phase organique : 10%(v/v) TOA, décanol-1,n-dodecane et 20% (v/v)TOA, décanol-1,n-dodecane	145
Tableau 5.2 :	Effet de la concentration en decanol-1 sur le pourcentage et le rapport acide malique/acide lactique extraits. Concentration initiale en acide lactique : 8,8 à 10,1g/L, en acide malique : $1,912 \pm 0,064$ g/L. Composition de la phase organique: 10% (v/v) TOA, décanol-1,n-dodécane et 20%(v/v) TOA, décanol-1, n-dodécane	146

INTRODUCTION

Les agro-industries génèrent des volumes importants d'effluents dont le rejet massif dans l'environnement est de plus en plus contrôlé et règlementé. Ces effluents contiennent de nombreux acides carboxyliques dans des proportions très diverses suivant la nature et la provenance des matières premières utilisées.

Les acides organiques sont très largement utilisés dans les industries chimiques, pharmaceutiques, alimentaires et biotechnologiques. Ils sont fabriqués essentiellement par fermentation extractive ou par synthèse chimique [1]. De plus, ils sont présents dans les effluents des industries chimiques et agroalimentaires, telles que les industries vinicoles, laitière, papetière, etc. Il est donc important de les éliminer préalablement et éventuellement de les valoriser si on les obtient avec un degré de pureté élevée.

La récupération des acides carboxyliques contenus dans des solutions aqueuses diluées provenant notamment d'agro-industries par une méthode d'extraction liquide-liquide au moyen de solvants organiques insolubles dans l'eau et sélectifs vis-à-vis de ces composés permettrait de limiter la pollution engendrée par le rejet massif de ces effluents dans l'environnement. Au plan énergétique, l'extraction de ces acides carboxyliques au moyen de solvants tels que des amines tertiaires ou des composés organophosphorés semble, dans le cas présent, préférable à d'autres procédés, comme la distillation ou l'évaporation, d'autant plus que la régénération quasi-complète de ces extractants est relativement facile à réaliser par lavage avec des solutions alcalines ou acidifiées. Cette opération met essentiellement en jeu des phénomènes de complexation entre l'extractant et les acides carboxyliques.

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 proton, c'est à dire par formation de paire d'ions. Ces interactions permettent de prédire l'association moléculaire extractant-acide.

L'extraction liquide-liquide est particulièrement adaptée au traitement des solutions aqueuses diluées et constitue une alternative intéressante par rapport aux techniques de

séparation par membranes (électrodialyse), par résines échangeuses d'ions et notamment par précipitation.

Actuellement, dans la littérature, plusieurs auteurs présentent différents modèles décrivant le mécanisme d'extraction d'acides organiques par divers extractants. Ces modèles font principalement appel à la loi d'action de masse et aux interactions moléculaires possibles entre l'acide et l'extractant ainsi qu'aux paramètres thermodynamiques.

L'objectif principal de notre travail, est non seulement de développer un modèle pour déterminer le nombre de molécules associées et la constante d'extraction, mais aussi d'étudier les différents facteurs qui influent sur l'extraction des acides organiques par le TBP, TIOA et la TOA, tels que la composition du solvant (rapport de concentrations extractant-diluant actif ou inerte) et la nature de l'acide. L'extraction liquide-liquide est donc proposée comme une alternative intéressante aux méthodes classiques et capable de répondre aux critères de productivité et de pureté [1].

L'objectif principal de ce travail est de comprendre les phénomènes d'extraction afin d'améliorer les méthodes classiques et de développer de nouvelles méthodes d'extraction plus efficaces. Les acides lactique et malique présents dans des effluents aqueux issus des distilleries vinicoles sont utilisés pour vérifier les performances des nouvelles méthodes.

Les études, théoriques et expérimentales, réalisées pour atteindre l'objectif que l'on s'est fixé, sont exposées en six chapitres :

Le premier chapitre comprend une étude bibliographique sur les principales caractéristiques physico-chimiques des acides lactique et malique et l'intérêt de les récupérer.

Dans le deuxième chapitre, nous avons développé la base théorique d'un modèle d'extraction que l'on propose de mettre au point. La vérification de la théorie pour un ou deux acides est mise en évidence dans les chapitres suivants.

Dans le troisième chapitre, nous examinerons les résultats de l'extraction des acides lactique et malique par deux extractants (TBP et TIOA) et ceux correspondant au nombre d'associations moléculaires entre l'extractant et l'acide ainsi que la constante d'extraction.

Au cours du quatrième chapitre, nous décrirons les résultats obtenus lors de l'extraction des acides lactique et malique par la TIOA et TOA. Nous évaluerons le coefficient de distribution total (m) et partiel (p) qui tiennent compte de l'influence simultanée des diluants actif et inerte sur l'extraction des acides lactique et malique.

Le cinquième chapitre est consacré aux essais de séparation des acides lactique et malique, le choix d'un solvant sélectif (TBP ou TOA).

Enfin, le sixième est le dernier chapitre qui traite de l'application du modèle développé à l'acide lactique dilué afin d'évaluer les paramètres qui interviennent dans les équations du modèle pour mieux comprendre le mécanisme de cette extraction.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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

Parmi les sources principales d'effluents aqueux contenant des acides carboxyliques on peut citer l'industrie de la canne à sucre, la fabrication du « sucre de raisin », l'industrie papetière, les distilleries vinicoles [1]. L'extraction liquide-liquide est actuellement une technique de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines et notamment dans le traitement des effluents aqueux industriels pour récupérer les matières organiques de ces effluents (Juang et Huang, 1994 ; Kertes et King, 1986 ; King, 1992 ; Lo et al., 1983). Ainsi les eaux résiduaires de l'industrie de la canne sucre, chargées en composés organiques, génèrent des volumes importants d'acides carboxyliques, comme les acides citrique, lactique et malique [2].

L'élimination de ces produits est parfois un problème difficile à résoudre car ces substances traversent souvent sans modification les systèmes d'épuration.

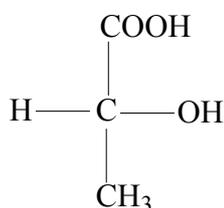
Nous examinerons tout d'abord les propriétés physico-chimiques des acides lactique et malique ainsi que leurs procédés de productions et de leurs utilisations.

1.1 L'acide lactique

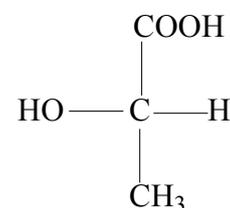
L'acide lactique (acide hydroxy-2 propanoïque), est un acide mono carboxylique de formule brute ($C_3H_6O_3$). Il est le premier composant acide du lait. Une importante source d'acide lactique est le petit lait dans lequel les protéines sont récupérées par une méthode d'ultrafiltration en utilisant un microorganisme le *Lactobacillus bulgaricus* [3, 4,5]. Il est présent dans de nombreuses denrées alimentaires et l'un des constituants du sang animal et des tissus musculaires [6].

1.1.1 Propriétés physico-chimiques

L'acide lactique est la plus petite molécule d'acide hydroxylé. Il présente un carbone asymétrique, il est optiquement actif avec deux configurations stéréoisomériques D(-) et L(+) de l'acide lactique qui sont les suivantes :



Acide lactique D(-)



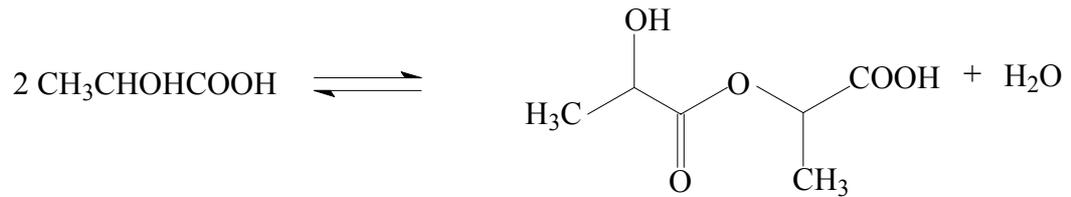
Acide lactique L(+)

On peut produire l'acide lactique sous les formes D, L, ou DL. Les diverses formes de l'acide lactique sont solubles dans l'eau et incolores. L'acide lactique est sirupeux et hygroscopique à température ambiante, il est soluble dans certains solvants organiques (tableau 1.1).

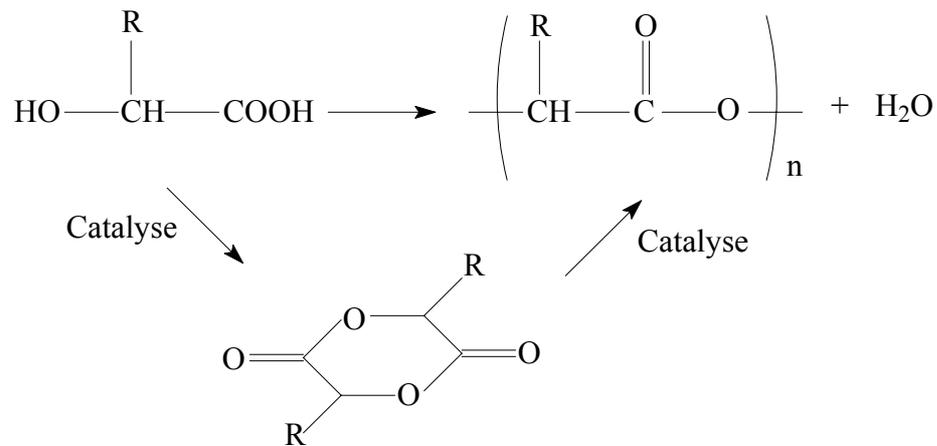
Tableau 1.1: Propriétés physiques de l'acide lactique

Propriétés	Valeurs	Références
Masse molaire (g/mol)	90,08	[7]
Masse volumique (kg/dm ³)	1,21	[7]
Point de fusion (°C)	25-28	[7]
Enthalpie de dissociation à 25°C (J/mol)	263	[6]
Energie libre de dissociation à 25°C (KJ/mol)	20,9	[6]
pK _a	3,86	[9]

Par estérification, l'acide lactique est facilement transformé en polyesters linéaires. En augmentant la concentration en acide, on augmente aussi la production d'ester :



Des polyesters ou poly (acide lactique) peuvent être préparés par condensation d'acide libre ou par catalyse [5] :



1.1.2 Productions

Environ 50% de la production mondiale de l'acide lactique est obtenue par fermentation et le reste par des synthèses chimiques [10]. Il peut être produit à partir du petit lait par ultrafiltration et sous l'action de la bactérie *Lactobacillus bulgaricus* [3]. D'autres microorganismes utilisés pour obtenir l'acide lactique sont le *Lactobacillus delbrueckii*, *L. casei*, *L. leichmanii*, *Streptococcus lactic* etc. [12,13]. La fermentation à l'aide de *Rhizopus arrhizus* est très avantageuse car cette espèce de champignon rend possible la production de l'acide L(+) lactique tandis que la plupart des bactéries produisent la forme DL [14].

La grande variété de matières brutes comme le maïs, les fourrages, les fruits, la canne à sucre représente aussi une source importante d'acide lactique [15,16,17].

La possibilité de le produire à partir de la biomasse, du pétrole, du gaz naturel et du charbon est envisagée [5]. Par contre, il est difficile de transformer le groupe fonctionnel hydroxylé par fermentation de l'acide lactique.

Différentes techniques, autres que la précipitation peuvent être appliquées pour récupérer l'acide lactique à partir des milieux de fermentation : l'extraction par solvant [10, 12,14 -19], les bioréacteurs à membrane [20], l'adsorption [21], l'électrodialyse [18, 22], l'osmose inverse [23].

L'acide lactique synthétisé à partir des sources de pétrole domine le marché à cause de son prix compétitif [25]. L'acide lactique obtenu par fermentation peut être utilisé à la fois dans les industries alimentaires et non alimentaires [25].

1.1.3 Utilisations

La moitié de la production mondiale de l'acide lactique est utilisée dans l'industrie agroalimentaire [10], pour l'ajustement du pH de certains produits alimentaires et comme acidulant à cause de sa saveur acide très légère par rapport aux autres acides alimentaires. Il est aussi très employé dans la fabrication des aliments pour les animaux. Cet acide est aussi largement utilisé en cosmétologie et dans l'industrie pharmaceutique [18].

Il est également employé pour la fabrication de colorants, l'amélioration de la qualité des textiles et la synthèse de produits insecticides et fongicides. 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 [8].

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 [3,4].

1.2 L'acide malique

En 1785, SCHEELE a découvert, dans les pommes aigres, un acide qu'il désigna sous le nom d'acide malique (du nom latin de la pomme, Malum). Il est naturellement présent dans les fruits, principalement dans les pommes. Il existe aussi dans les poires, dans tous les fruits rouges, mais également dans les citrons et les oranges où il est présent avec l'acide citrique.

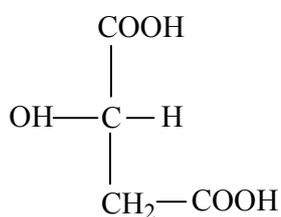
L'acide malique joue un rôle important en biochimie, il intervient dans deux cycles métaboliques de la respiration :

- Le cycle de KREBS,
- Le cycle de l'acide glyoxylique.

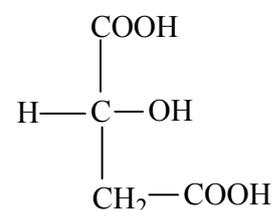
L'acide malique (acide hydroxy-succinique, acide hydroxybutanedioïque, acide 1-hydroxy-1,2-éthanedicarboxylique), est optiquement actif. Il cristallise sous forme de cristaux blancs, transparents et anhydres. Sa formule brute est $C_4H_6O_5$. Il est stable dans les conditions normales et devient hygroscopique en milieu humide. Il se décompose à $180^\circ C$ [6].

1.2.1 Propriétés physico-chimiques

L'acide malique est optiquement actif, il présente les configurations suivantes : l'acide malique D (-) est naturellement contenu dans les fruits, le L (+) est synthétisé en laboratoire. Le mélange racémique DL est optiquement inactif [6].



D (-) Acide malique



L (+) Acide malique

La dilution peut créer un changement de l'activité optique et conduire à la rotation lévogyre de l'acide malique [6], ainsi une solution à 34% de D (-) acide malique est optiquement inactive à $20^\circ C$. Par contre si la solution est plus concentrée on observe la rotation dextrogyre (tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Propriétés physiques de l'acide malique

Propriétés	Valeurs	Références
Masse molaire (g/mol)	134,09	[27]
Point de fusion ($^\circ C$)	130	[27]
Constantes de dissociations à $25^\circ C$	$K_{a1} = 4 \cdot 10^{-4}$	[27]
	$K_{a2} = 9 \cdot 10^{-6}$	
Enthalpie de combustion (kcal / mol) à $20^\circ C$	320,1	[28]
Enthalpie de mélange (kcal /mol)	4,903	[28]
Solubilité (à $25^\circ C$) (g/g solution)	Eau = 58/100	[28]
	Ethanol = 39,15/100	
	Ethyl éther = 1,41/100	
Densité à $20^\circ C$	1,601	[27]

1.2.2 Productions

L'acide malique peut être obtenu synthétiquement sous forme D ou L par hydratation directe d'une solution d'acide maléique et d'acide fumarique à haute pression (14 –18 bars) et à température élevée (180 - 220 °c). En outre, cet acide est précipité sous forme de sel à partir des eaux résiduelles de l'industrie vinicole, avec un taux de récupération de 51 % [11].

Dans le raisin, il est présent en association avec les acides tartrique et citrique [66]. L'acide malique, presque seul, permet de définir l'état de maturité du raisin. En général, au moment des vendanges, la teneur moyenne du moût est de l'ordre de 3.5g/L. Ainsi, des effluents de fabrication du « sucre de raisin » peuvent éventuellement constituer une nouvelle source d'obtention de l'acide malique naturel.

Une voie alternative pour la production de l'acide est la fermentation extractive à partir de nombreux micro-organismes (*Leuconostoc*, *Paracolobactrum*, *Brevibacterium*, levures, etc.). Dans certaines conditions de culture le rendement de production est moins important que celui obtenu par synthèse chimique, car 1 mole de glucose produit théoriquement 2,68 g/l d'acide malique. La production annuelle d'acide malique dans les années 90, était approximativement de 30 000 tonnes/an [26].

L'acide malique est obtenu de manière synthétique sous forme DL pour sa commercialisation aux Etats Unis, au Canada et en Europe. Par contre l'acide malique sous forme D (-) est produit industriellement au Japon à partir de l'immobilisation d'enzyme des cellules de *Brevibacterium ammoniagenes* [6,27]. Dans ce dernier cas, les micro-organismes permettent de transformer l'acide fumarique en acide malique.

1.2.3 Utilisations

L'acide malique peut être utilisé dans l'industrie alimentaire comme additif, comme agent stabilisant d'édulcorants ou comme acidifiant. Par ses propriétés organoleptiques qui apparaissent plus fortes que celles de l'acide citrique son effet sur le goût est relativement plus prononcé. Il intervient dans la fermentation malolactique qui conduit à une désacidification biologique du vin. Grâce à ses propriétés chélatantes vis-à-vis des métaux, il est utilisé pour protéger les huiles végétales.

L'acide malique et ses sels sont aussi utilisés dans l'industrie pharmaceutique. Ils interviennent dans la mise au point des traitements de certaines maladies hépatiques [66].

L'acide malique est utilisé dans plusieurs domaines se rapportant notamment aux industries agro-alimentaire, pharmaceutique et cosmétique [26].

1.3 L'extraction liquide-liquide

1.3.1 Généralités

L'extraction liquide-liquide est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange.

Elle a été utilisée dans l'industrie du pétrole dès 1907 pour éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide. L'extraction liquide-liquide est une opération intéressante au niveau économique et technologique en raison de ses nombreuses applications dans divers secteurs [29]. Elle consomme peu d'énergie et peut remplacer des techniques classiques, telles que la distillation, la cristallisation, les séparations par voie chimique, la rectification extractive (tableau 1.3). L'extraction connaît un développement industriel important. Un de ses avantages est la possibilité de séparer des composés qui ont des points d'ébullition très voisins ou forment des azéotropes ou sont moins volatils que l'eau [30].

Tableau 1.3: Applications de l'extraction liquide-liquide [31].

Industrie pétrochimique : Production de composés aromatiques, purification de pétrole, procédés d'alkylation.
Industrie chimique : Synthèse de polymères, fibres, pesticides, herbicides, composés spécifiques.
Industrie pharmaceutique et biotechnologie : Récupération des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation, purification des produits génétiques
Industrie métallurgique : Récupération et purification des métaux.
Industrie nucléaire : Traitement des déchets.
Industrie environnementale : Traitement des eaux polluées pour la récupération et le recyclage des produits à haute valeur ajoutée.

L'extraction liquide-liquide se déroule en deux étapes principales. Au cours de la première étape on réalise un contact intime entre une solution aqueuse contenant le soluté (F) et un solvant non miscible avec l'eau (\bar{S}), pendant un temps nécessaire et suffisant pour l'obtention de l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases. Puis les deux liquides distincts se séparent par décantation en deux phases, une phase riche en soluté « l'extrait » (\bar{Ex}) et une phase pauvre en soluté « le raffinat » (R), qui renferme essentiellement l'inerte. La deuxième étape comprend la régénération du solvant afin de recycler ce dernier et de récupérer le soluté intéressant.

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

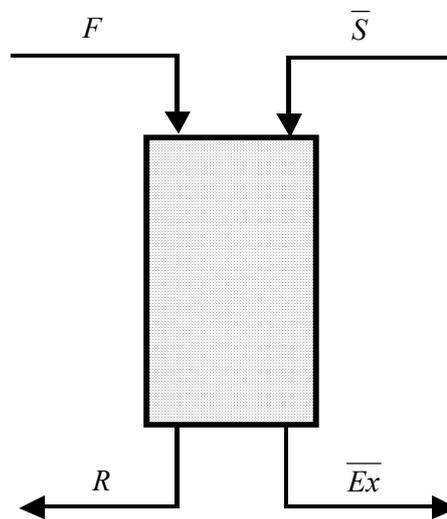


Figure 1.1 : Schéma de principe de l'extraction en un étage à co-courant.

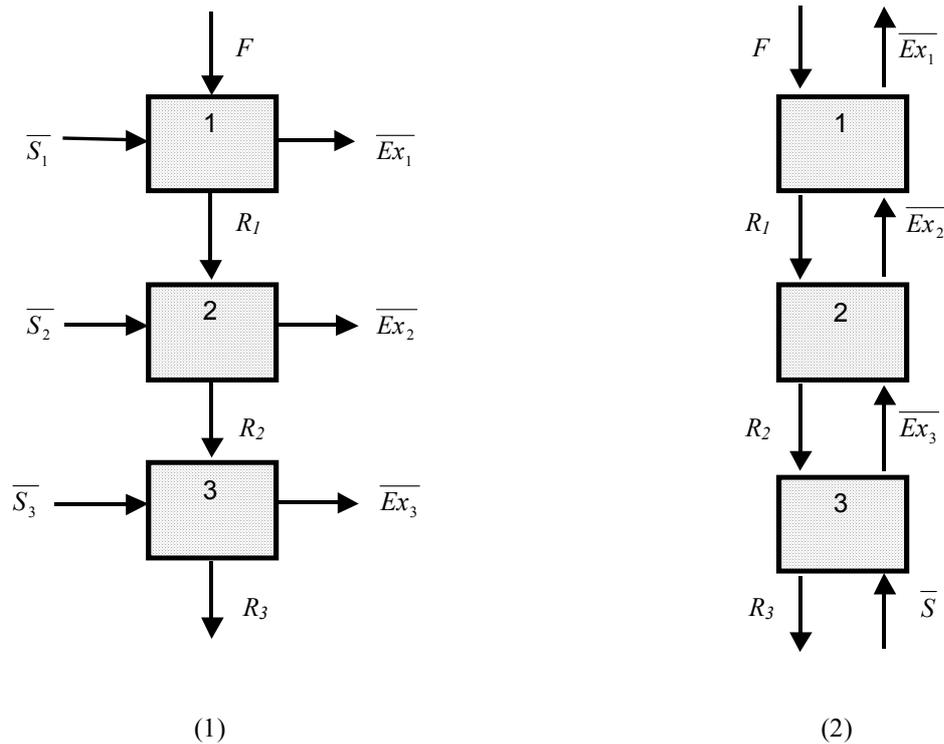


Figure 1.2 : Schéma de principe de l'extraction en plusieurs étages à courants croisés (1) et à contre-courant (2).

1.3.2 Paramètres caractéristiques de la faisabilité du procédé

Les paramètres qui permettent de déterminer la faisabilité du procédé sont :

- les coefficients de distribution des solutés,
- le nombre d'étages théoriques nécessaires dans chaque étape du procédé,
- le rapport des phases dans chaque contacteur,
- les performances des séparations caractérisées par la teneur en soluté du raffinat,
- la teneur en soluté de l'extrait avant et après lavage éventuel du solvant,
- les impuretés du composé principal à traiter.

Pour définir les paramètres opératoires du procédé, une connaissance des équilibres liquide-liquide des phases est nécessaire [29, 27]. Au cours de la première étape d'extraction liquide-liquide, le contact entre la solution aqueuse initiale et le solvant, le soluté se distribue entre les deux phases liquides jusqu'à ce qu'un équilibre physico-chimique s'établisse. Lorsque l'équilibre est atteint, les potentiels chimiques du soluté dans les phases aqueuse et organique sont égaux et dans chacune de ces phases les concentrations ne varient plus.

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

$$V_{in} \cdot C_{in} = V \cdot C + \bar{V} \cdot \bar{C} \quad (1.1)$$

V_{in} - volume de la phase aqueuse initiale

C_{in} - 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.

Quelques paramètres sont utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction liquide-liquide [29] :

Le coefficient de distribution « m » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait et la concentration totale en soluté dans le raffinat.

$$m = \frac{\bar{C}}{C} = \frac{V_{in} \cdot C_{in} - V \cdot C}{\bar{V} \cdot C} \quad (1.2)$$

Le pourcentage d'acide 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.

$$E(\%) = \frac{V_{in} \cdot C_{in} - V \cdot C}{V_{in} \cdot C_{in}} \times 100 \quad (1.3)$$

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la concentration en soluté dans l'extrait en fonction de la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Le degré de sélectivité d'un solvant est égal à :

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

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 β^* .

$$\beta^* = \frac{\bar{C}_1 / \bar{C}_2}{C_1 / C_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (1.4)$$

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 :

$$\begin{aligned}\bar{P}(\%) &= \frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_1 + \bar{C}_2} \times 100 \\ P(\%) &= \frac{C_2}{C_2 + C_1} \times 100\end{aligned}\tag{1.5}$$

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 active qui doivent répondre à certaines conditions, les plus importantes étant les propriétés physico-chimiques, les aspects technico-économiques et les risques de pollution de l'environnement [30,27].

1.3.3 Critères de sélection de l'extractant

Le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple mais sa mise en œuvre est relativement complexe. Comme nous allons le préciser, il faut choisir les solvants qui donnent les meilleures performances en matière d'extraction.

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 soit seul ou mélangés avec d'autres composés.

Le choix du solvant est primordial et souvent délicat. Généralement, il 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%. Souvent on ajoute un diluant pour abaisser ou élever la masse volumique du solvant.
- Une tension interfaciale adéquate. En effet, si cette valeur est très élevée, elle gêne la dispersion mutuelle des deux phases et par conséquent minimise l'aire de contact entre les phases. Par contre, une valeur de tension interfaciale 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'agents tensioactifs peut engendrer des émulsions qui bloquent le transfert du soluté [27, 30].

- Il faut que la viscosité soit faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion et la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant. En plus la quantité d'énergie consommée par le système de pompage du solvant et le système d'agitation du milieu dispersé sont liés à la viscosité.

- L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et un passage d'eau dans l'extrait.

- L'extractant ne doit pas être corrosif et chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.

- De même l'utilisation d'un extractant toxique, volatil et inflammable doit être limitée.

- Il faut qu'il reste 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.

La dernière étape du procédé d'extraction liquide-liquide est la régénération du solvant et la récupération du soluté. Il est préférable de pouvoir le régénérer facilement par des lavages avec des solutions alcalines ou acidifiées afin de récupérer le soluté.

La connaissance de ces facteurs permet d'établir un compromis entre eux. Ainsi, un bon équilibre entre les caractéristiques physico-chimiques conduit à une meilleure performance de l'opération d'extraction. Enfin, la conception d'un procédé d'extraction liquide-liquide doit conduire à une opération compétitive sur le plan économique [30-32].

1.3.4 Critères de sélection du diluant

Généralement les extractants purs présentent des caractéristiques physico-chimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent, ils possèdent une viscosité et une tension interfaciale assez importante, ou une masse volumique voisine de celle de l'eau et ils peuvent former des émulsions avec la phase aqueuse. Ces extractants sont alors combinés avec des composés organiques à haute inertie chimique qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en diminuant la viscosité et la masse volumique de la phase organique.

On distingue deux groupes de diluants : inertes et actifs.

Les diluants inertes sont utilisés pour modifier les propriétés physiques de la phase organique et n'ont pas une influence importante sur l'équilibre liquide-liquide. 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, etc. Ils sont appelés des diluants non polaires. Ils ont un rôle physique car en principe ils ne participent pas à l'extraction des espèces chimiques [77,78].

Par contre les diluants actifs jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases, augmentent la capacité de l'extractant et empêchent l'obtention d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de la réaction extractant – soluté [33-35]. 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 [10,18,36]. 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 liaisons hydrogène [68,91].

Les diluants doivent obéir aux conditions suivantes :

- Avoir une solubilité totale avec le solvant et être insoluble dans l'eau,
- Avoir une faible viscosité,
- Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10mN/m,
- Une bonne stabilité chimique,
- Etre non toxique,
- Une température d'ébullition supérieure à 170°C dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation.

1.4 les mécanismes d'extraction

Pour expliquer les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques par solvants, on fait appel principalement à la théorie des solutions (loi d'action de masse, constante d'équilibre et pH en solution), aux liaisons chimiques (liaison donneur – accepteur d'électrons et liaison hydrogène), aux divers facteurs structuraux ou géométriques et aux forces intermoléculaires (forces électrostatiques et d'orientation) qui s'exercent entre les molécules du mélange (solvant- soluté).

1.4.1 L'extraction physique

Le mécanisme d'extraction physique (interactions soumises aux forces de Van der Waals) résulte de la différence de solubilité du soluté entre une phase aqueuse et une phase organique. Elle ne dépend pas de la concentration en extractant [36]. Les diluants polaires ou non polaires extraient souvent le soluté par extraction physique.

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 ou faiblement polaire. D'autre part, dans la phase aqueuse les acides sont présents sous la forme de monomères, les liaisons hydrogène s'établissent préférentiellement avec les molécules de l'eau [9,37- 39].

Lorsque un acide mono-carboxylique est extrait par un solvant organique, on peut écrire les équations suivantes pour décrire son transfert de la phase aqueuse vers la phase organique :

- la dissociation de l'acide en phase aqueuse :



Avec une constante de dissociation :

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \quad (1.7)$$

- les molécules non dissociées dans la phase aqueuse vont se dissoudre dans la phase organique :



Avec une constante d'extraction du monomère :

$$K_M = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]} \quad (1.9)$$

- la formation des dimères de l'acide dans la phase organique :



Avec une constante de dimérisation :

$$K_D = \frac{[(\overline{HA})_2]}{[\overline{HA}]^2} \quad (1.11)$$

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

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] \quad (1.12)$$

et dans la phase organique :

$$\overline{C}_{HA} = [\overline{HA}] + 2[(\overline{HA})_2] \quad (1.13)$$

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

$$m = \frac{K_M + 2K_M^2 \cdot K_D \cdot [HA]}{1 + K_a / [H^+]} \quad (1.14)$$

1.4.2 L'extraction par réaction chimique

L'extraction par réaction chimique est un processus lié à des phénomènes qui n'existent pas dans le cas de l'extraction physique. Ces phénomènes dépendent de la concentration en extractant et des conditions expérimentales. Dans le cas de l'extraction des acides organiques, on distingue trois types de mécanismes avec réaction chimique selon les interactions établies entre l'acide et le solvant [40,41] :

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

1.4.2.1 Extraction par solvation

Dans ce système d'extraction, les extractants peuvent engager un doublet électronique (généralement d'un atome d'oxygène) dans une liaison de coordination avec les protons et certains atomes métalliques. L'extraction par un composé solvant implique la solvation de l'acide par des liaisons de type donneur-accepteur [9].

Lorsque un acide monocarboxylique est extrait par un extractant fortement solvant E, la première étape inclut la dissociation de l'acide en phase aqueuse d'après l'équation (1.6).

Au cours de la deuxième étape un produit (acide – solvant) est formé dans la phase organique :



Avec une constante de solvation :

$$K_S = \frac{[\overline{HAE_n}]}{[HA].[E]^n} \quad (1.16)$$

Où n est le nombre de solvation, $\overline{HAE_n}$ - produit de la réaction.

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, 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 trioctylphosphine (TOPO) ...

1.4.2.2 Extraction par neutralisation

En général, l'extraction d'un acide par une forte base de Lewis est basée sur la neutralisation, le processus étant réalisé par formation de paires d'ions ou par des liaisons hydrogène [42-45].

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 d'une extraction par neutralisation 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 du diluant.

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

- la tri-n-octylamine (TOA),
- la tri-iso-octylamine (TIOA),
- l'Alamine 336 (mélange des amines tertiaires C₈-C₁₀),
- l'Hostarex A324 (de la TIOA commerciale) ...

Lors de ce type d'extraction, les liaisons d'hydrogène [42-45, 84,105] peuvent intervenir aussi entre l'extractant et l'acide au cours d'une extraction par une base.

1.4.2.3 Extraction par échange d'anions

Les sels d'ammonium quaternaires $R_4N^+X^-$ et les sels des amines tertiaires $R_3NH^+X^-$, dont les cations possèdent un caractère très basique peuvent échanger leurs anions avec ceux de la phase aqueuse. Un échange d'anions a lieu entre une solution aqueuse contenant un acide ou son sel et un sel d'ammonium utilisé comme extractant [12, 42,44]. L'interaction s'établit d'après les réactions suivantes :



Où $E = R_4N^+$



Dans ce cas $E = R_3N$

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

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

- le chlorure de tri(C₈-C₁₀)méthylammonium (Aliquat 336),
- le chlorure de trioctylméthylammonium (TOMAC),
- la tri-n-octylamine (TOA),
- la tri-iso-octylamine (TIOA),
- l'Alamine 336 (mélange des amines tertiaires C₈-C₁₀) ...

1.5 Travaux antérieurs sur l'extraction des acides carboxyliques

En général, il existe trois groupes d'extractants, les extractants conventionnels où l'oxygène lié au carbone est donneur d'électrons, les extractants organophosphorés où l'oxygène lié au phosphore est donneur d'électrons et les amines aliphatiques de masse molaire élevée [9, 46]. Les composés organophosphorés et les amines aliphatiques ont été utilisés d'abord dans le domaine de l'extraction des produits inorganiques.

Aujourd'hui ils permettent la séparation des acides organiques à partir d'une grande variété de solutions aqueuses y compris des milieux de fermentation et des eaux résiduaires de différentes industries [9].

1.5.1 Extractants conventionnels

On peut classer dans cette catégorie d'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 [46].

L'extraction par ces solvants dépend du nombre de groupes carboxyliques, de la nature et de la force des acides. Dans le cas des acides polycarboxyliques, c'est la première constante de dissociation qui détermine leur force, la contribution des autres est négligeable. Les acides mono- carboxyliques sont mieux extraits que les acides di- ou polycarboxyliques (tableau 1.4 et 1.5) avec le même nombre d'atomes de carbone à cause de leur grande affinité de la solution aqueuse pour ces derniers [9].

Tableau 1.4: Coefficients de distribution (m) de l'acide lactique L (+) entre l'extractant et l'eau à 25°C.

Extractants	C_{in} (mol/l)	m	Références
diéthyl éther	0,5	0,10	[9]
di-iso-propyl éther	0,5	0,04	[9]
méthyl-iso-butyl cétone	0,5	0,14	[9]
n-butanol	0,5	0,73	[9]
iso-butanol	0,5	0,66	[9]
n-pentanol	0,5	0,40	[9]
n-hexanol	0,5	0,37	[9]
n-octanol	0,5	0,32	[9]
1-octanol	0,09	0,71	[1]
1-décanol	0,09	0,62	[1]
1-undécanol	0,09	0,59	[1]

Tableau 1.5: Coefficients de distribution (m) de l'acide malique entre l'extractant et l'eau à 25°C.

Extractant	C _{in} (mol/l)	m	Références
méthyl-iso-butyl cétone	0.07	0.48	[47]
Ether ethylique	0.1	0.019	[47]
Pentanol-1	0.52	0.48	[48]
Metyl-2propanol-1	0.31	0.75	[48]
Metyl-3butanol-1	0.55	0.45	[48]

1.5.2 Extractants organophosphorés

Les composés organo-phosphorés sont des bases fortes de Lewis par rapport aux composés où l'oxygène est lié à un atome de carbone. Ces espèces possédant un doublet libre (P = O :) capable de réagir avec d'autres espèces qui se caractérisent par leur grand pouvoir de solvation [55].

Leur basicité augmente dans l'ordre de la série des phosphates, phosphonates, phosphinates et oxydes de phosphine c'est-à-dire que la basicité de l'oxygène du groupe phosphoryle augmente dans l'ordre : Trialkylphosphate [(RO)₃P=O] < di-alkylphosphate [(RO)₂RP=O] < alkyl di-alkyl phosphinate [(RO)R₂P=O] < oxyde de trialkylphosphine (R₃P=O)[64], ont déduit que la basicité de l'extractant augmente avec le nombre des groupes alkyl.

De nombreux auteurs ont montré que les composés organophosphorés permettent d'extraire efficacement les acides carboxyliques [9, 51, 55, 59, 63, 111,128].

Le mécanisme d'extraction inclut une solvation de l'acide mais la basicité de l'oxygène lié à un atome de phosphore est plus forte par rapport à celle de l'oxygène lié à un atome de carbone, des liaisons hydrogène peuvent se former et cela rend cette solvation assez spécifique.

Dans des conditions comparables (tableau 1.6 et 1.7), les coefficients de distribution obtenus avec les composés organophosphorés sont plus importants que ceux obtenus avec les alcools, les éthers et les cétones [9, 49,50]. Les acides mono- carboxyliques sont de nouveau mieux extraits que les acides dicarboxyliques et la présence d'un groupe hydroxyle diminue le pouvoir extractif de l'extractant [9].

Tableau 1.6 : Coefficients de distribution (m) des acides carboxyliques extraits par le tri-n-butylphosphate pur à 25°C. Concentration en acide dans la solution aqueuse initiale=0,1mol/l [9].

Acide	m
tartrique	0,6
malique	1,3
lactique	1,4
citrique	2,0
maléique	3,6
succinique	5,7
propénoïque	8,4

En général, l'extraction par les composés organophosphorés dépend de la force de l'acide et de sa concentration dans la solution aqueuse ainsi que de la nature du diluant [9, 46,50 -52].

Tableau 1.7: Coefficients de distribution des acides lactique L(+) et malique à 25°C.

Concentration en acide lactique dans la solution aqueuse initiale= 0.055 mol/l, en acide malique = 0.037mol/l. Solvant : 70% (v/v) TBP dans différents diluants. Taux de solvant volumique =1].

Diluants	Acide lactique	Acide malique
méthyl-iso-butyl cétone	1.27	0.86
di-iso-propyl éther	1.20	0.91
dodécane	1.05	0.79

Le nombre de solvation (nombre de molécules d'extractant associées à une molécule d'acide dans la phase organique) est expérimentalement accessible (tableau1.8). En général il correspond au nombre des groupes -COOH dans la molécule de l'acide, ce qui traduit une association stœchiométrique entre le groupe phosphoryle et le groupe carboxylique [9, 15, 51, 53].

Tableau 1.8: Nombre de solvation du système « acide carboxylique– extractant – diluant »

Acides	Extractants	Diluants	Nombre de solvation	Références
propionique CH ₃ -CH ₂ -COOH	TOPO	n-hexane	1	[9]
lactique CH ₃ -CHOH-COOH	D2EHPA	Diéthylbenzène	1	[9]
lactique CH ₃ -CHOH-COOH	TBP	n-dodécane	1	[15]
succinique HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	TOPO	n-hexane	2	[9]
malique HOOC-CH ₂ -CHOH-COOH	TBP	n-dodécane	2	[9], [15]
tartrique HOOC-CHOH-CHOH-COOH	TBP	n-dodécane	2	[9]
citrique HOOC-CH ₂ -(C(OH)COOH)-CH ₂ -COOH	TBP	n-dodécane	3	[15]

Hano *et al.* [51] ont étudié l'extraction de plusieurs acides carboxyliques (acétique, glycolique, propionique, lactique, pyruvique, butyrique, succinique, fumarique, maléique, malique, itaconique, tartrique, citrique, iso-citrique) par l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) dilué avec l'hexane. (tableau 1.9). Ils ont déduit que le nombre de solvation est égal au nombre de groupements carboxyliques dans la molécule d'acide et que la constante d'extraction dépend de l'hydrophobie des acides.

L'oxyde de trialkylphosphine (TRPO) mélangé avec du kérosène a été utilisé par Wang *et al.* [52], pour mettre en évidence l'équilibre d'extraction des acides monocarboxyliques (formique, acétique, propionique, butyrique, caproïque, monochloroacétique, dichloroacétique, trichloroacétique, lactique). Ces auteurs ont montré que les coefficients de distribution augmentent avec la concentration en TRPO et diminuent si la teneur en acide dans la solution initiale croît. Suivant les résultats de cette publication qui ont donné une conclusion générale qui est vraie dans un intervalle de concentration en acide bien définie, car le coefficient de distribution ne croit pas toujours avec l'augmentation de la concentration d'acide organique dans la phase aqueuse.

Tableau 1.9: Tableau récapitulatif des travaux sur l'extraction des acides carboxyliques par les composés organophosphorés.

Acides	Extractants	Diluants	Références
acétique, formique	TBP, DBP, TBPO, TPPO	Chevron 25, n-heptane/n-hexanol, chloroforme	[49]
acétique	TOPO	2-éthyl-1-hexanol, 2-heptanone, Chevron 25	[50]
acétique, glycolique, propionique, lactique, pyruvique, butyrique, succinique, fumarique, maléique, malique, itaconique, tartrique, citrique, iso-citrique	TOPO	hexane	[51]
formique, acétique, propionique, butyrique, caproïque, monochloroacétique, dichloroacétique, trichloroacétique, lactique	TRPO	kérosène	[52]
acétique, glycolique, propionique, lactique, succinique, fumarique, malique, itaconique,	TBP	hexane	[53]
acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque	TBP	-	[54]
formique, acétique	TRPO, TBP	kérosène	[55]
oxalique	TBP	hexane	[56]
trans-aconitique	TBP	hexane	[57]
aconitique, malique, citrique	TBP	dodécane	[58]
aconitique, lactique	TBP	dodécane	[59]
benzoïque	TBP	kérosène	[60]
glycolique, glyoxylique	TRPO	MIBK	[61]
glyoxylique, glycolique, acrylique, benzïque	TRPO	kérosène	[62]
formique, acétique, lactique, propionique, butyrique, oxalique, fumarique, maléique, succinique, itaconique, malique, tartrique, aconitique, citrique	TBP	dodécane	[63]

Ingale et Mahajani [54] ont utilisé le tri-n-butylphosphate (TBP) 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 (tableau 1.9).

Les auteurs ont trouvé qu'une solution aqueuse acidifiée par un acide minéral 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 H₂SO₄ – Na₂SO₄.

Cai et *al.* [55] ont comparé le pouvoir extractif de deux composés organophosphorés le TRPO et le TBP dilués avec du kérosène dans le cas d'extraction des acides acétique et formique. Ils se sont rendus compte que le TRPO est l'extractant le plus efficace pour extraire ces acides à partir de solutions aqueuses diluées. L'influence de la température sur l'extraction a été aussi étudiée ; les valeurs des coefficients de distribution diminuent si la température augmente.

1.5.3 Amines aliphatiques de masse molaire élevée

L'extraction des acides carboxyliques par les amines est basée sur une réaction de type acide – base. Elle dépend plutôt de la composition de la phase organique, nature et concentration en amine ainsi que le type de diluant [9].

Les diluants polaires augmentent la capacité extractive des amines [49]. Le coefficient de distribution (tableau 1.10), diminue en fonction du type de diluant dans l'ordre suivant : alcools > cétones > esters > hydrocarbures [64].

Généralement, 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 considérées comme des liaisons types dipôle-dipôle entre espèces chimiques [42].

Tableau 1.10: Coefficients de distribution des acides lactique L(+) et malique (L+) à 25°C.

Concentration en acide lactique dans la solution aqueuse initiale=0,09 mol/l, en acide malique =0,03 mol/L. Solvant : 0,5 mol/l tri-iso-octylamine dans différents diluants [65,66].

Diluants	Acide lactique	Acide malique
1-octanol	56,1	-
1-hexanol	36,4	64,2
heptane/1-hexanol (1/1)	20,5	31,1
DIBK	3,1	8,3

A partir de la théorie sur l'extraction des acides carboxyliques par une amine développée par [9,24], un certain nombre d'auteurs ont proposé des modèles d'extraction [24, 83, 90, 96, 97, 108,112]. 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.

Ils utilisent aussi la spectroscopie infrarouge pour expliquer les interactions entre l'acide et le solvant. En se basant sur le modèle de mécanisme de King C. J. [24], en ajoutant d'autres paramètres, comme l'accroissement de volume de la phase organique et notamment l'effet de l'existence d'interactions entre l'acide et le diluant, ainsi que des interactions plus stables avec l'extractant.

D'autre part Fahim M. et al. [111], supposent des interactions par liaison de type paire d'ions ou liaison hydrogène pour la formation du complexe acide-amine. Ils expliquent aussi que ces interactions dépendent du diluant, de la polarité des différentes espèces chimiques traduite par leur constante diélectrique, qui favorise la formation de liaisons hydrogène plus stables.

San-Martin et *al.* [4] 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 température.

Pour extraire l'acide lactique, Juang et Huang [68] ont utilisé comme extractant la trioctylamine (TOA) diluée avec le xylène et/ou le di (2-ethylhexyl) 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 de sur l'extraction.

Prochazka et *al.* [34] ont étudiée 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.

Une étude d'extraction des acides carboxyliques (acétique, lactique, succinique, malonique, fumarique et maléique) par l'Alamine 336, dissoute dans différents diluants a été réalisée et publiée dans trois articles successifs par Tamada et King [33, 69, 70].

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.* [71] 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-héxanol ont été utilisés comme diluants. Les résultats expérimentaux ont montré que quel que soit le type de diluant avec l'augmentation de la concentration en amine le coefficient de partage passe par un maximum.

Pour extraire l'acide tartrique, Poposka et *al.* [72] ont utilisé l'Hostarex A324 (de la tri-iso-octylamine commerciale), mélangée avec deux diluants - actif et inerte, l'isodécane et le kérosène. À partir des résultats expérimentaux et des prédictions des modèles les auteurs ont conclu que plusieurs types de complexes (acide – amine) peuvent être formés.

Poposka et *al.* [73] se sont intéressés aussi à l'extraction de l'acide citrique par un solvant contenant de la TOA, de l'isodécane, utilisé comme diluant actif et des paraffines comme diluant inerte. Ils ont étudié l'influence de la concentration en amine et en diluant actif sur la cinétique de l'extraction. Des modèles qui tiennent compte de la cinétique et du mécanisme ont été proposés.

Senol [74] a extrait l'acide nicotinique par l'Alamine 336 dissoute dans différents diluants. L'effet de la nature du diluant sur les complexes formés dans la phase organique a été étudié. L'influence de la structure des acides benzoïque, valérique, formique, lévulinique, acétique, nicotinique sur leur extraction par l'amine a été mise en évidence. De même il s'est intéressé à l'extraction des acides formique et lévulinique par l'Alamine 308 dissoute de nouveau dans plusieurs diluants [75]. L'auteur a conclu que l'équilibre de distribution des acides entre les phases aqueuse et organique est influencé par des interactions chimiques et physiques et par la nature du diluant utilisé.

Kirsch et Maurer [76] ont effectué une étude de l'extraction de l'acide oxalique par la TOA diluée avec le chloroforme, ou le toluène, ou la méthyl-iso-butyl cétone (MIBK). Ils ont proposé un modèle permettant de déterminer les complexes qui peuvent se former et

montré que leurs résultats expérimentaux sont bien corrélés avec ce modèle dans lequel interviennent des réactions chimiques et des interactions physiques.

En plus, pour pouvoir déduire la stœchiométrie des complexes, des analyses spectroscopiques ont été réalisées. La TOA a été utilisée par les mêmes auteurs pour extraire les acides citrique, acétique et oxalique à partir de solutions contenant un seul acide ou des mélanges binaires [77-79].

Tableau 1.11: Exemples des complexes formés pour l'extraction l'acide lactique.

Solvants	Complexe (acide – amine)	Références
Acide lactique		
Alamine 336 – chloroforme	(1,1) (2,1)	[33]
TAA – 1-octanol – n-heptane	(1,1) (2,1) (2,2)	[34]
Alamine 336 – toluène	(1,1) (2,1) (3,1)	[4]
TOA – xylène	(1,1) (1,2) (3,1)	[68]
Alamine 336 – MIBK	(1,1) (2,1)	[81]

Les valeurs élevées du pH de la phase aqueuse limitent l'efficacité des amines [10, 18, 21, 82, 42, 44, 83-87]. Dans ces conditions on peut utiliser les sels d'ammonium quaternaires – des extractants échangeurs d'anions.

Dans le cas de l'Aliquat 336, l'anion chlorure est remplacé par l'anion de l'acide carboxylique et l'augmentation du pH favorise la dissociation de l'acide ainsi que l'extraction. Cette conclusion peut être faite dans le cas de solution aqueuse contenant moins de 10g/L d'acide [12, 44]. Pour une concentration initiale en acide supérieure à 10g/L, l'augmentation du pH entraîne un effet négatif sur l'extraction [86, 87].

Choudhury et *al.* [86] se sont intéressés à l'extraction de l'acide lactique à partir de milieux de fermentation par la TOA et l'Aliquat 336 dissous dans différents diluants (MIBK, octanol, paraffines).

Leurs résultats ont montré que la TOA mélangée avec la MIBK extrait mieux l'acide, tandis que l'extraction par l'Aliquat ne dépend pas du diluant. Une étude de l'influence du pH dans le cas des deux extractants a été effectuée, l'extraction de l'acide lactique est plus importante pour des faibles valeurs du pH.

Tableau1.12 : Tableau récapitulatif des travaux sur l'extraction des acides carboxyliques par les amines.

Acides	Extractants	Diluants actifs	Diluants inertes	Références
Lactique	Alamine 336	-	Toluène	[3]
Lactique	Aliquat 336	-	n-nonane	[12]
lactique, succinique	Alamine 336, Amberlite LA-2	chloroforme, 1-octanol, MIBK	-	[21]
Tartrique	TAA	1-octanol	n-heptane	[82]
tartrique, succinique	TOA	-	Xylène	[37]
acétique, lactique, succinique, malonique, fumarique, maléique	Alamine 336	chloroforme, chlorure de méthylène, MIBK, nitrobenzène, 1-octanol	n-heptane,	[33]
lactique, malique, citrique	TAA	1-octanol	n-heptane	[34]
citrique	TAA	chloroforme, MIBK	n-heptane	[35]
citrique	TOA	-	Xylène	[38]
butyrique	TOA	-	n-alkanes	[39]
lactique	TOA, Aliquat 336	1-décanol	n-dodécane	[44]
citrique	TAA	MIBK, 1-octanol, chlorure de méthylène, chloroforme	p-xylène, toluène, benzène	[45]
acétique, glycolique, propionique, lactique, succinique, fumarique, malique, itaconique,	TOA	-	Hexane	[53]
glycolique, glyoxylique	TOA	1-octanol	-	[61]
formique, acétique, lactique, propionique, butyrique, oxalique, fumarique, maléique, succinique, itaconique, malique, tartrique, aconitique, citrique	TOA	1-décanol	Dodécane	[63]
aconitique, citrique, lactique, malique, oxalique	TIOA	chloroforme, 1-hexanol, 1-octanol	heptane	[71]
citrique	TOA	isodécanol	paraffines	[73]
oxalique	TOA	chloroforme, MIBK	toluène	[76]
citrique	TAA	MIBK	-	[80]
malique, maléique, glutarique	Primene JMT, TEHA, TOA	1-octanol	kérosène	[84]

lactique	TOA, Aliquat 336	MIBK, octanol	paraffines	[86]
lactique, acétique, propionique, butyrique	Alamine 336, Aliquat 336	2-octanol	kérosène	[87]
formique, acétique, propionique, butyrique	TOA	-	-	[88]
citrique	TAA	1-octanol	n-heptane	[89]
propionique	TOA	-	dodécane	[90]
citrique	TOA	-	xylène	[91]
citrique	TOA	isodécane	paraffines	[92]
lactique	TOA	MIBK, octanol	paraffines	[93]
citrique	TAA	1-octanol, chloroforme	n-heptane	[94]
lactique	TAmA, TBA, TPeA, TOA	chlorure de méthylène, TBP, chloroforme, 1-octanol, iso-butyl alcool, 1-chlorobutane, MIBK, n-décane	hexane, cyclohexane, iso-octane, n-heptane, kérosène, pentane, chlorobenzène	[95]
succinique	TPA	1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol	-	[96]
succinique	TPA, TBA, TPeA, TOA	1-octanol	n-heptane	[97]
citrique	TOA	octanol, cyclohexanol, iso-butyl alcool	paraffines	[98]
oxalique	TOA	n-octanol	kérosène	[99]
acétique	TOA	-	toluène	[100]
succinique	TPA, TBA, TPeA, TOA	1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol	-	[101]
acétique, propionique, butyrique, valérique	TOA	1-octanol, chloroforme, MIBK, tétrachlorméthane	-	[102]

Yang et *al.* [87] ont étudié l'extraction des acides lactique, acétique, propionique et butyrique par l'Alamine 336 et l'Aliquat 336 en utilisant comme diluants le kérosène (non polaire) et le 2-octanol (polaire). Ils ont conclu que les amines tertiaires extraient uniquement la forme non dissociée de l'acide, tandis que l'Aliquat peut extraire l'acide dissocié et non dissocié.

Les auteurs ont étudié l'influence du pH de la solution initiale sur l'extraction dans un intervalle de valeurs comprises entre 1,5 et 10. En général, pour les deux extractants le coefficient de distribution diminue avec l'augmentation du pH et ceci pour une concentration en acide dans la phase aqueuse à l'équilibre supérieure à 10g/L. Ils ont montré aussi que le diluant polaire augmente le pouvoir extractant de l'Alamine 336, quant

à l'efficacité de l'Aliquat 336, elle dépend plutôt de sa concentration dans le solvant et non du type de diluant.

L'extraction des acides carboxyliques par l'Aliquat 336 augmente dans l'ordre butyrique > propionique > acétique > lactique et dans le cas de l'Alamine 336 butyrique > propionique > lactique > acétique, donc les acides avec des chaînes plus longues sont plus hydrophobes et mieux extraits par les amines (tableau 1.12).

1.5.4 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.

Une partie importante des travaux publiés au sujet de l'extraction des acides carboxyliques porte sur les possibilités de les récupérer à partir de solutions contenant un seul soluté. Par ailleurs, un certain nombre de travaux a été consacré à la séparation des acides à partir de mélanges (tableau récapitulatif 1.13). Lors de l'extraction des acides d'un mélange binaire par une base faible, l'acide le plus faible est mieux extrait [103- 105]. Par contre une base forte extrait préférentiellement l'acide le plus fort [78, 79, 104 - 106].

Juang et *al.* [107] ont étudié les possibilités de séparation des acides lactique et citrique en utilisant l'extraction par solvant et par membranes liquides supportées. Le solvant TOA – xylène a été utilisé. Les auteurs ont calculé le facteur de séparation et se sont intéressés à l'influence de différents paramètres ; la concentration en acide et le rapport acide lactique/acide citrique déterminent essentiellement la valeur du facteur de séparation.

Hong et *al.* [108] 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 [65]. L'extraction a été effectuée au moyen d'un extracteur « Morris » fonctionnant en continu et à contre-courant. Après les essais de séparation des

deux acides, [65] a conclu que la composition du solvant adéquate est de 70%(v/v) TBP et 30% (v/v) Dodécane, dont on récupère presque la totalité de l'acide lactique.

Marinova et al [125], ont étudiés 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 donnée les résultats meilleurs, pour les séparés 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 permet de récupérer complètement l'acide tartrique.

Tableau1.13: Tableau récapitulatif des travaux sur la séparation de mélange des acides carboxyliques.

Acides	Extractants	Diluants	Références
citrique – malique citrique – lactique	TBP TBP TIOA	Dodécane Dodécane 1-octanol	[15]
tartrique – malique	TBP TIOA	Dodécane 1-octanol 1-Hexanol chloroforme	[66]
oxalique – formique	TBP TIOA	Dodécane 1-Hexanol Heptane/hexanol	[110]
tartrique – lactique	TBP TIOA 1-décanol	Dodécane 1-octanol -	[65]
tartrique – malique	TBP TIOA	dodécane 1-octanol	[103]
acétique – propionique butyrique – valérique – caproïque acétique – propionique – butyrique – valérique – caproïque	TBP	-	[54]
aconitique – malique – citrique	TBP	dodécane	[58]
aconitique – lactique	TBP	Dodécane	[59]
citrique – oxalique acétique – oxalique citrique – acétique	TOA	toluène	[78]

citrique – oxalique acétique – oxalique citrique – acétique	TOA	chloroforme	[79]
propénoïque – lactique trichloroacétique – dichloroacétique	TEHA JMT TOA	1-octanol 1-octanol Kérosène	[104]
lactique – glutarique lactique – malique maléique – malique	Primene JMT	1-octanol	[105]
acétique – monochloroacétique monochloroacétique – dichloroacétique dichloroacétique – trichloroacétique formique – oxalique glycolique – oxalique	TOA	o-xylène, 2-ethyl-hexanol o-xylène o-xylène o-xylène o-xylène, benzène	[106]
citrique – lactique	TOA	Xylène	[107]
succinique – acétique	TPA, TBA, TPeA, TOA	1-octanol, n-heptane	[108]

1.6 Analyse et objectif de la these

1.6.1 Analyse des travaux réalisés

Les agro-industries génèrent des quantités importantes d'effluents aqueux chargés en divers acides carboxyliques. Nous avons souligné l'intérêt de récupérer les acides lactique et malique contenus dans les eaux résiduares de l'industrie vinicole, compte tenu de leurs nombreuses applications. Parmi les techniques utilisées pour éliminer des composés présents dans les effluents et les milieux de fermentation, l'extraction liquide-liquide s'avère une alternative intéressante et économiquement rentable à condition d'utiliser un solvant adéquat au niveau technico-économique.

Les extractants classiques ne peuvent pas toujours répondre aux exigences d'efficacité de récupération de ces acides carboxyliques. Les composés conventionnels sont de moins en moins utilisés comme extractants à cause de la faible valeur de leurs coefficients de distribution. L'extraction des acides carboxyliques est plus intéressante s'ils sont extraits par le biais d'une réaction chimique. Les amines basiques et les composés organophosphorés sont le plus souvent utilisés mais ils ne peuvent être efficaces que dans des conditions particulières.

Les travaux sur l'extraction des acides carboxyliques exposés dans la littérature concernent le type d'extractant, l'influence de sa concentration, le rôle des diluants actifs et

inertes. L'effet de la composition de la phase aqueuse et la phase organique sont également envisagés. Certains travaux sont consacrés à la séparation des acides carboxyliques. Ces travaux sur l'extraction des acides ont été fait par différents solvants. La méthode concrète proposée pour séparer les acides carboxyliques par extraction liquide-liquide est basée sur l'utilisation d'un extracteur « Morris » [56, 65,66] et d'une batterie de mélangeurs-décanteurs fonctionnant en continu. Beaucoup de recherches ont été réalisées dans le domaine de l'extraction des acides carboxyliques mais il reste encore des progrès à accomplir car les extractants classiques qui sont souvent utilisés ne sont pas toujours efficaces et sélectifs.

1.6.2 Objectifs de la thèse

L'objectif principal de ce travail est de comprendre les phénomènes mis en jeu dans le cas de l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques, afin d'éliminer les inconvénients des extractants classiques et réussir à développer de nouvelles méthodes plus efficaces.

L'extraction de ces composés conduit à un double aspect – dépolluer les eaux et valoriser les acides. Le coût du traitement des eaux résiduaires se trouvera aussi amorti.

Les nouvelles méthodes seront basées sur la théorie de l'extraction par des solvants classiques et elles seront vérifiées pour les acides lactique et malique présents dans les effluents aqueux issus de distilleries vinicoles.

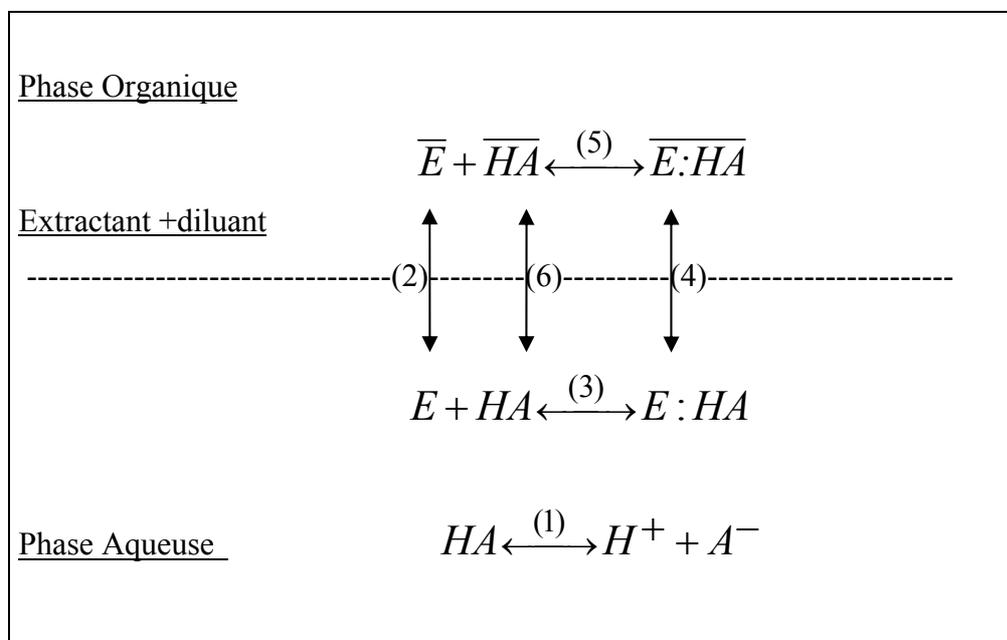
Le développement du modèle classique d'extraction des acides carboxyliques est basé sur la loi d'action de masse. Devant la difficulté de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction des acides carboxyliques par des extractants classiques, il est apparu nécessaire de ce pencher sur ces mécanismes afin de mieux les appréhender et d'essayer de les modéliser. Ainsi, l'étude de tous les paramètres intervenant dans le mécanisme doit permettre une meilleure connaissance 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 réactions chimiques est un phénomène complexe et où chaque paramètre physique et chaque constituant du système intervient dans le processus d'extraction. La bibliographie est riche et présente de nombreux résultats et modèles basés sur la loi d'action de masse [11,34,50,59,67,69,76,81,83,90,111,113]. Ces différents 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 extractant et/ou en acide, selon le type de diluant, les conditions opératoires etc.

Afin de tenter d'identifier et de mieux comprendre le rôle des différents constituants (acide, extractant, diluant, inerte et/ou actif) mise en jeu, on va développer un modèle prenant en compte d'autres phénomènes que la réaction de dissociation de l'acide et la simple réaction chimique entre l'extractant en phase organique et l'acide en phase aqueuse (dissocié ou non dissocié suivant le type d'extractant utilisé).

On peut décomposer le phénomène d'extraction, dans le cas d'une extraction par solvataion (exemple de TBP), en plusieurs étapes à savoir :

- dissociation de l'acide en phase aqueuse (1)
- transfert de l'extractant dans la phase aqueuse (2)
- réaction en phase aqueuse entre l'extractant et l'acide non dissocié (3)
- transfert du complexe vers la phase organique (4)
- réaction en phase organique due à la présence du diluant (5)
- extraction physique due à la présence de diluant (6).



Le choix des expériences à réaliser afin d'obtenir le maximum d'information va constituer l'enjeu majeur de la suite de ce travail car le modèle ainsi obtenu comporte de nombreux paramètres à identifier.

Ce modèle devrait permettre de représenter l'influence du pH, le rôle des diluants qu'ils soient considérés comme inertes ou comme actifs, l'importance de l'extraction physique par rapport à l'extraction chimique, voir les contraintes cinétique etc.

CHAPITRE 2

MECANISME D'EXTRACTION

THEORIE ET DEVELOPPEMENT D'UN MODELE

2.1 Description théorique de la formation du complexe (acide – TBP).

Pour décrire le comportement chimique individuel des espèces lors d'une réaction en solution pendant laquelle se forme le complexe (acide- extractant), nous avons considéré que le solvant est composé d'un mélange binaire formé de TBP et diluant (MIBK ou DIPE ou dodécane).

Ainsi 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 solvates 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 électrostatiques.

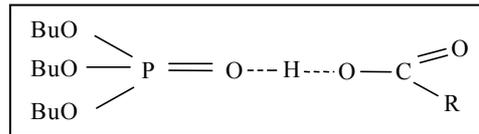
Aussi, lors de la formation du complexe (acide -extractant) nous pouvons estimer les aspects suivants :

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



2. Une liaison associée à la présence d'un doublet libre (TBP), permettant la formation d'un complexe par solvation de l'acide [99]. Ainsi, théoriquement, une molécule du TBP est liée avec une molécule d'acide (complexe acide - TBP).





Complexe acide-TBP

Dans ce cas, selon les données de la littérature [109,128], la structure moléculaire du complexe pour les composés organophosphorés et l'acide n'est qu'une hypothèse.

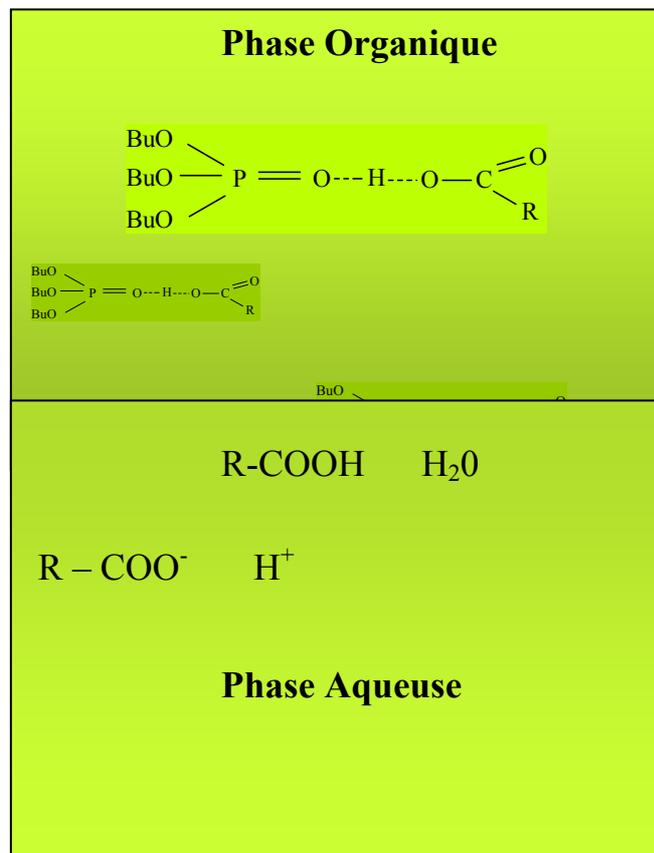


Figure 2.1 : Représentation schématique du système d'extraction à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase organique (cas avec le TBP).

2.2 Description théorique de la formation du complexe acide – amine

Généralement il est admis que l'extraction d'un acide par une amine est réalisée par un transfert de proton et formation d'une paire d'ions. De même si d'autres mécanismes peuvent intervenir (liaison hydrogène, dipôle – dipôle) le premier reste dominant [13, 36,42].

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

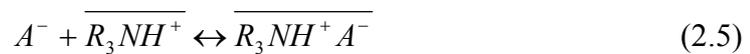
1. La dissociation de l'acide organique en solution



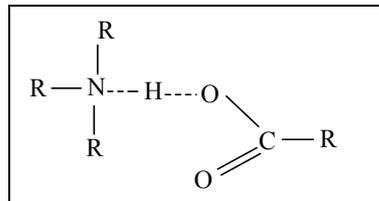
2. Le transfert du proton de l'acide sur l'amine



3. La formation d'une paire d'ions



Le complexe (acide – amine) est souvent représenté comme suit :



D'autre part, certains auteurs [33, 42, 69, 70,111] présentent à partir de cette structure le complexe, surtout dans le cas des amines, pour justifier la possibilité de formation d'un grand nombre de liaisons dans la structure, ou bien, la formation de plusieurs complexes.

La figure 2.2 représente tous les effets du solvant sur la formation des complexes. Ils résultent d'une série d'interactions différentes produites entre les molécules initiales avec l'extractant et les diluants, inerte ou actif (modificateur), ou bien, entre les molécules d'acide et le solvant.

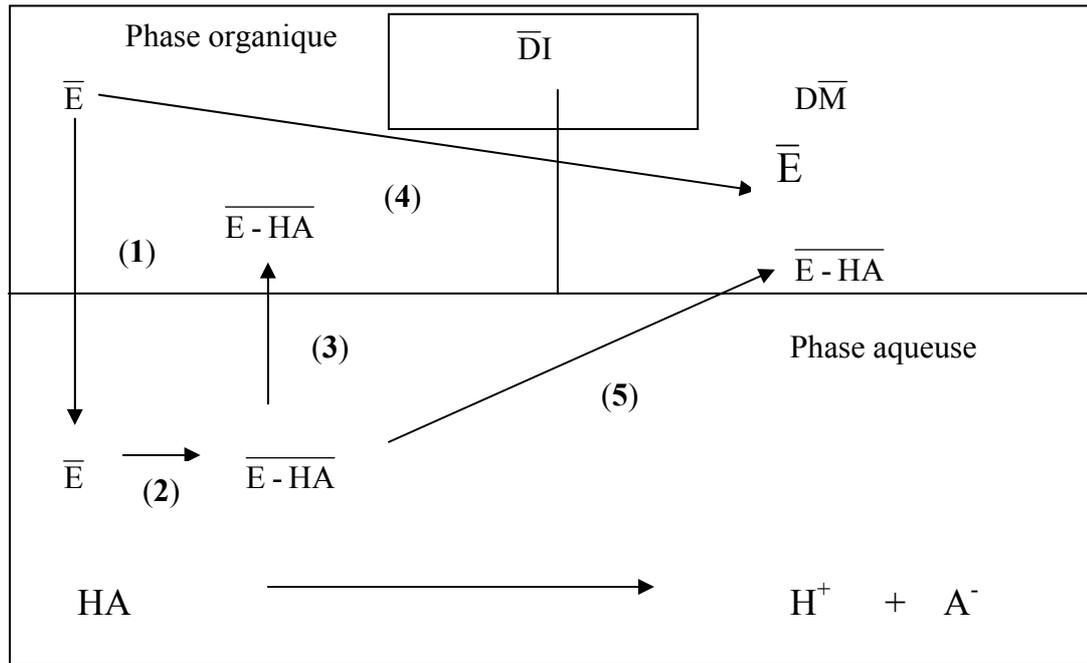


Figure 2.2 : Description des interactions lors de l'extraction entre l'extractant (\bar{E}), le diluant inerte (DI) et actif ou «modificateur» (DM) et l'acide organique (HA).

Malgré la faible solubilité de l'extractant, quelques molécules peuvent passer en phase aqueuse (1) où elles vont former 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 peut avoir une troisième phase présente à l'interface. L'ajout du diluant actif (DM) va modifier le comportement de l'extractant (\bar{E}) (4) et favoriser la solubilité du complexe ($\bar{E}-HA$) (5). La présence du diluant inerte (DI) peut aussi modifier la solubilité du complexe en phase organique.

2.3 Développement du mécanisme d'extraction

Au cours d'une extraction d'un acide carboxylique par une base forte, on peut décrire le comportement chimique individuel des espèces lors d'une réaction en solution qui ont lieu (formation des complexes par interaction). Elles peuvent être exprimées par des liaisons hydrogène avec les molécules non dissociées de l'acide ou par formation de pair d'ions [56, 58, 89,91].

A- Formation de liaisons d'hydrogène :

D'après le premier mécanisme (liaison d'hydrogène) il se forme un produit (acide-extractant). La réaction d'extraction d'un acide mono-carboxylique peut être représentée par :



Où : HA : est l'acide mono-carboxylique,

E : représente l'extractant,

\overline{HAE}_n : le produit de la réaction,

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

Les espèces soulignées désignent la phase organique.

La constante d'extraction de la réaction (2.6) à l'équilibre est définie par :

$$K_E = \frac{[\overline{HAE}_n]}{[HA] \cdot [\bar{E}]^n} \quad (2.7)$$

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 :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \longrightarrow [A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]} \quad (2.8)$$

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

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] = [HA] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right) \quad (2.9)$$

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

$$K_E = \frac{[\overline{E}_n HA] \cdot (K_a + [H^+])}{C_{HA} \cdot [H^+] [\bar{E}]^n} = \frac{m \cdot (K_a + [H^+])}{[H^+] [\bar{E}]^n} \quad (2.10)$$

Le logarithme de l'équation (2.10) donne l'expression suivante :

$$\log m + pH + \log(K_a + [H^+]) = \log K_E + n \log[\bar{E}] \quad (2.11)$$

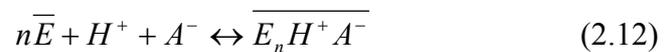
Si on trace $\log m = f(\log[\overline{E}])$, on obtient une droite dont la pente représente le nombre de molécules d'extractants liées à une molécule d'acide et l'ordonnée à l'origine est le logarithme de la constante d'extraction.

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 $K_a \ll [H^+]$)

B- Formation d'une paire d'ions :

Lorsqu'on considère le deuxième mécanisme d'extraction d'un acide mono carboxylique par une base forte (formation de paires d'ions), c'est la réaction suivante qui aura lieu :



Dans ce cas, la constante d'extraction à l'équilibre est donnée par l'expression :

$$K_E = \frac{[\overline{HAE_n}]}{[H^+][A^-][\overline{E}]^n} \quad (2.13)$$

En utilisant les expressions (2.8) et (2.9) on obtient :

$$K_E = \frac{[\overline{HAE_n}].(K_a + [H^+])}{[H^+].C_{HA}K_a.[\overline{E}]^n} = \frac{m.(K_a + [H^+])}{[H^+].K_a.[\overline{E}]^n} \quad (2.14)$$

Le logarithme de l'équation (2.14) donne :

$$\log m - \log K_a + pH + \log(K_a + [H^+]) = \log K_E + n \log[\overline{E}] \quad (2.15)$$

Le pH de la phase aqueuse, la force de l'acide et la basicité de l'amine déterminent le mécanisme prédominant. En général, dans le cas d'extraction par neutralisation, si le pH augmente, donc la concentration des ions $[H^+]$ diminue, l'équilibre dans les réactions (2.6), (2.12) se déplace à gauche et l'extraction par une base diminue ainsi que le coefficient de distribution. Mais ceci s'avère favorable pour l'extraction par un sel d'ammonium quaternaire.

2.4 Développement théorique des équations du modèle d'extraction

(G. Kyuchokov et al [133])

Lors du phénomène d'extraction intervient des paramètres physiques et chimiques qui sont caractérisés respectivement par "l'extraction physique" (liaisons de Van der Waals) et "l'extraction chimique" (interactions chimiques). Le rapport entre les concentrations du soluté transférées dans les deux phases à l'équilibre est défini comme étant la constante de distribution large suivant Nernst :

$$D_A = \frac{[\bar{B}]}{[B]} \quad (2.16)$$

$[\bar{B}]$: représente la concentration totale en acide dans la phase organique,

$[B]$: représente la concentration totale en acide dans la phase aqueuse

D_A : représente la constante de distribution qui dépend de la température et des propriétés physiques et chimiques du solvant.

La variation de cette constante de distribution est définie aussi 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 :

$$R_{HA} = \frac{[\bar{HA}]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[\bar{HA}]}{CHA} = \frac{[\bar{HA}](1 - \alpha)}{[HA]} = D_{HA}(1 - \alpha) \quad (2.17)$$

CHA : représente la concentration totale en acide dans la phase aqueuse

$1 - \alpha = [HA] / CHA$: est la fraction des molécules d'acide non dissociées.

D'après l'équation (2.17), 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. Par conséquent, pour une concentration initiale constante d'acide, le coefficient de distribution dépend aussi du rapport volumique (taux de solvant). Dans l'extraction physique, la précipitation ou la formation de la deuxième couche n'est pas observée dans la phase organique. Le transfert des espèces n'accède pas la solubilité dans la phase.

Dans ce cas, l'extraction se fait en présence des interactions chimiques dans la phase aqueuse qui la rende trouble (opaque) ou dans la phase organique. Souvent on observe une deuxième couche dans la phase organique en dispersion stable. Ces phénomènes ne dépendent pas seulement de la composition de la phase mais aussi du rapport volumique. La raison laquelle que le produit de réaction ne dissolvent pas dans la phase correspondant. De ce fait, on porte vraiment des discussions et des conclusions qui

sont très importantes choses qui sont appropriées aux conditions et pour obtenir des phases claires à l'équilibre.

Pour expliquer ces phénomènes, 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 physique selon leurs solubilités dans les deux phases (constante de distribution).
- transfert du produit interaction à l'équilibre chimique selon le rapport de distribution (coefficient de distribution), lequel dépend du rapport entre les constantes d'extraction à l'équilibre et la concentration des espèces qui réagissent dans les phases correspondantes.

Quelques hypothèses supplémentaires sont considérées dans la première étape 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 leur activité,
- le solvant contient un extractant.

Après le processus de diffusion (transport) et l'interaction chimique, on considère que l'équilibre physique entre les concentrations des espèces dans les deux phases, ainsi que l'équilibre chimique entre la réaction des espèces et le produit d'interaction contenu dans chaque phase devient constant. Elle ne dépend que des interactions chimiques à laquelle se produisent dans la phase aqueuse et/ou dans la phase organique, même à l'interface des deux phases.

L'extraction de ces espèces, elle se présente sous trois formes ou l'interaction se produise :

A - phase aqueuse

Dans une phase aqueuse, lors l'extraction d'un acide faible, la dissociation se présente sous deux espèces – molécules non dissociées et ions :



avec une constante de dissociation ($K_{a(HA)}$):

$$K_{a(HA)} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2.19)$$

Lorsque la phase aqueuse ne contient d'autre cations que $[H^+] = [A^-]$. La concentration de l'extractant ($[E]$) correspond à leur solubilité dans la phase aqueuse.

Le rapport entre la concentration du produit d'interaction et la réaction des espèces correspond à la constante d'équilibre d'interaction ($K_{R(EHA)}$):

$$K_{R(EHA)} = \frac{[EHA]}{[E][HA]} \quad (2.20)$$

Les propriétés de l'extractant dépendent de la liaison d'hydrogène, paire d'ion ou les deux formes qui se produisent en même temps. La liaison qui sera dominante dépend aussi des conditions expérimentales. Selon la formation de liaison d'hydrogène on a l'équation d'interaction:



Avec la constante d'interaction à l'équilibre :

$$K_{R(E:HA)} = \frac{[E : HA]}{[E][HA]} \quad (2.22)$$

Où par formation de paire d'ion



Avec la constante d'interaction à l'équilibre :

$$K_{R(EH^+A^-)} = \frac{[EH^+ A^-]}{[E][H^+][A^-]} \quad (2.24)$$

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

La dissociation du produit de la réaction :



Avec la constante de dissociation:

$$K_{a(EH^+A^-)} = \frac{[EH^+][A^-]}{[EH^+ A^-]} \quad (2.26)$$

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

$$K_{a(EH^+)} = \frac{[E].[H^+]}{[EH^+]} = \frac{[E].[H^+].[A^-]}{K_{a(EH^+A^-)}[EH^+A^-]} \quad (2.27)$$

Laquelle détermine la basicité de l'extractant pour l'acide correspondant.

Selon ces hypothèses la phase aqueuse contient une concentration du produit d'interaction significatif. Cette supposition contrôle facilement les différents chemins.

Plusieurs auteurs ont mesurées le pH et la concentration de la phase aqueuse [43, 44, 63,84, 105, 125,126]. Si on compare le pH calculé avec le pH mesuré expérimentalement on a une différence d'une unité ou plus dans le cas d'une formation de paire d'ion. De même, dans le cas de la formation de liaison d'hydrogène on a une différence considérable qui est observé entre la concentration mesurée et celle calculée des protons correspond à la concentration total d'acide dans la phase aqueuse.

Après chaque extraction la phase aqueuse obtenue est généralement opaque. Cela est dû au produit d'interaction qui n'est pas transféré à la phase organique. Deux explications sont possibles :

- l'équilibre de la réaction est atteint mais l'équilibre de la distribution ne l'est pas. Le rythme de la diffusion de l'extractant est plus rapide que le rythme de la diffusion du produit d'interaction. La capacité de la phase organique est assez faible pour dissoudre le produit interaction, après un certain temps la phase aqueuse devient claire.

- lorsque les réactions dans les deux phases à l'équilibre sont atteintes mais la concentration de produit interaction dans la phase aqueuse dépasse leur solubilité. Si les expériences effectuées avec un acide de concentration initiale faible ou avec un rapport volumique élevé, cet effet disparaîtra (phases claires). Lorsque la phase aqueuse est opaque, a été traité par un diluant approprié lequel n'extrait pas le soluté par extraction physique, le produit d'interaction sera extrait et la phase aqueuse devient claire.

B- Phase organique

La phase organique contient dans ce cas l'extractant, produit d'interaction chimique et les espèces d'interaction existant dans la phase organique. A l'équilibre, entre les concentrations du produit d'interaction qui est le processus du liaison d'hydrogène et les interaction des espèces s'établit la réaction :



La constante d'extraction à l'équilibre est:

$$\overline{K}_{R(E:HA)} = \frac{[\overline{E : HA}]}{[\overline{E}][\overline{HA}]} \quad (2.29)$$

Une importante interaction se produit dans la phase aqueuse et le produit d'interaction passe dans la phase organique par diffusion alors il se déplace au sens $[\overline{HA}] \ll \frac{[\overline{E : HA}]}{\overline{K}_{R(E:HA)}[\overline{E}]}$.

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

$$D_{E:HA} = \frac{[\overline{E : HA}]}{[\overline{E : HA}]} = \frac{\overline{K}_{R(E:HA)}[\overline{E}][\overline{HA}]}{K_{R(E:HA)}[\overline{E}][\overline{HA}]} = CD_{(E:HA)} \frac{[\overline{E}][\overline{HA}]}{[\overline{E}][\overline{HA}]} \quad (2.30)$$

Avec $CD_{(E:HA)} = \frac{\overline{K}_{R(E:HA)}}{K_{R(E:HA)}}$ la constante de distribution chimique.

Il n'y a pas de relation entre le rapport donner par (eq.2.30) et la solubilité du produit d'interaction dans les deux phases. Comme il a été mentionné ce-ci dessus, lorsque l'interaction chimique se produite dans la phase observée, la solubilité du produit d'interaction est dépassée.

La concentration des molécules non dissociées à l'équilibre avec le produit d'interaction et au même temps avec leur concentration dans la phase aqueuse :

$$D_{HA} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]} \quad (2.31)$$

D'où D_{HA} est la constante de distribution totale des molécules d'acide.

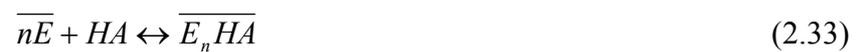
La concentration du produit d'interaction avec formation de paire d'ions dans la phase organique dépend de la constante de distribution et la concentration dans la phase aqueuse.

$$D_{(EH^+A^-)} = \frac{\overline{[EH^+A^-]}}{[EH^+A^-]} \quad (2.32)$$

Cette constante de distribution est proportionnelle à la solubilité dans les deux phases. La présence du produit d'interaction dans la phase organique avec la formation de pair d'ion est apparentée avec la diffusion car les espèces ioniques ne se transfèrent pas individuellement dans la phase organique. Donc cette interaction ne se produit pas dans le volume de la phase organique.

C- l'interface

Le modèle nécessite la connaissance de l'interaction chimique à l'interface sur toute réaction d'extraction:



La constante d'extraction à l'équilibre ($K_{E(EHA)}$):

$$K_{E(EHA)} = \frac{\overline{[E_nHA]}}{[\overline{E}]^n [HA]} = \frac{\overline{[E_nHA]}}{[\overline{E}]^n CHA(1-\alpha)} \quad (2.34)$$

Avec $(1-\alpha)$, la fraction des molécules non dissociées et n représentant le nombre de molécule de l'extractant qui réagit avec une molécule d'acide extrait.

Selon le mécanisme proposé de l'interaction qui se produit à l'interface, le produit d'interaction se transfère (diffuse) dans les deux phases comme les espèces d'interaction jusqu'à l'équilibre physique et chimique entre les phases.

2.4.1 Détermination du coefficient de distribution

Lors de la détermination du coefficient de distribution, il faut prendre en compte la concentration de toutes les espèces chimiques à l'équilibre dans la phase organique et la phase aqueuse.

Tenant compte donc de toutes les espèces contenues dans la solution, le coefficient de distribution total (m) de l'acide est représenté comme suit :

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{[\overline{E : HA}] + [\overline{EH^+ A^-}] + [\overline{HA}]}{[E : HA] + [EH^+ A^-] + [HA] + [A^-]} \\
 &= \frac{D_{E:HA} \phi K_{R(E:HA)} [E][HA] + D_{(EH^+ A^-)} \phi K_{R(EH^+ A^-)} [E][H^+][A^-] + D_{HA} \phi [HA]}{K_{R(E:HA)} [E] \frac{[H^+][A^-]}{K_{a(HA)}} + K_{R(EH^+ A^-)} [E][H^+][A^-] + \frac{[H^+][A^-]}{K_{a(HA)}} + [A^-]} \quad (2.35)
 \end{aligned}$$

Avec $\phi = \frac{[\overline{E}]}{[E]_{in}}$ représentant la fraction libre de l'extractant dans lequel les espèces sont

dissoutes par extraction physique. D'après l'équation (2.35), on voit qu'il y a une influence de différents paramètres sur le coefficient de distribution total (m). Il est très important de connaître la valeur réelle du pH. Cette valeur ne dépend pas que de la concentration total d'acide dans la phase aqueuse mais aussi de la concentration des produits d'interaction qui participent à cette contribution.

L'équation (2.35), peut être écrite comme étant la somme de deux termes :

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{[\overline{E : HA}] + [\overline{EH^+ A^-}] + [\overline{HA}]}{[E : HA] + [EH^+ A^-] + [HA] + [A^-]} \\
 &= \frac{\overline{K}_{R(EH^+ A^-)} [\overline{E}] \phi D_{HA} [HA] + \phi D_{(EH^+ A^-)} [EH^+ A^-]}{K_{R(E:HA)} [E][HA] + K_{R(EH^+ A^-)} [E][H^+][A^-] + [HA] + [A^-]} + \quad (2.36) \\
 &+ \frac{\phi D_{HA} [HA]}{K_{R(E:HA)} [E][HA] + K_{R(EH^+ A^-)} [E][H^+][A^-] + [HA] + [A^-]}
 \end{aligned}$$

Le premier terme de cette équation décrit l'influence du produit interaction du coefficient de distribution total et le second terme l'extraction physique des molécules non dissociées.

Finalement, l'analyse du mécanisme qui décrit la formation des complexes (acide-extractant) au cours d'un procédé d'extraction par des amines ou des composés organophosphorés est relativement complexe. Plusieurs modèles ont été proposés dans la

littérature ; la plupart utilisent la loi d'action de masse, d'autres introduisent des paramètres thermodynamiques, mais aucun de ces modèles ne peut représenter exactement l'effet de tous les facteurs participant à l'extraction [9, 33, 44, 63, 73, 83, 117]. La majorité des auteurs expriment leurs résultats sous forme de modèles théoriques qu'ils ont eux-mêmes développé, mais aucun ne donne entièrement satisfaction et ils ne peuvent pas être exploités complètement.

2.5 Séparation des acides carboxyliques

L'utilisation d'une base comme extractant pour séparer deux acides, un mono carboxylique et un di carboxylique, permet de décrire à l'équilibre les réactions suivantes :

- La dissociation de l'acide en phase aqueuse,
- La formation du produit (acide- extractant).

A- Acide monocarboxylique

Compte tenu de l'expression (2.10), 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 dans les phases organique et aqueuse. Il s'écrit :

$$m_1 = \frac{\overline{C_{HA}}}{C_{HA}} = \frac{[\overline{E_m HA}]}{[HA] + [A^-]} = \frac{K_{E1} \cdot [HA] \cdot [\overline{E}]^{n_1}}{[HA] + K_{a1} \cdot [HA] / [H^+]} = K_{E1} \cdot [\overline{E}]^{n_1} \cdot \frac{[H^+]}{K_{a1} + [H^+]} \quad (2.37)$$

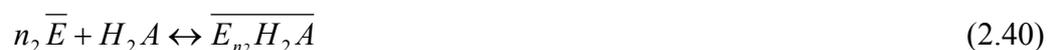
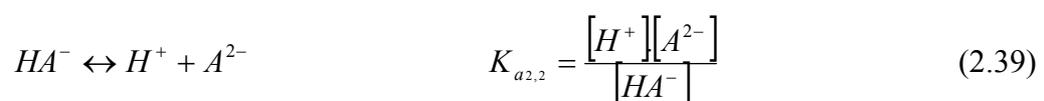
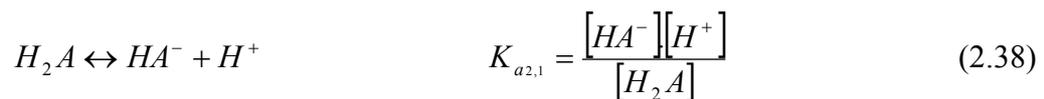
K_{E1} : Désigne la constante d'extraction de l'acide mono carboxylique (acide lactique),

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

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

B- Acide dicarboxylique

Dans ce cas, la dissociation et la formation du produit de l'extraction sont représentées par l'expression suivante :



Avec une constante d'extraction :

$$K_{E_2} = \frac{\overline{[E]_{n_2} H_2 A}}{[H_2 A][\overline{E}]^{n_2}} = \frac{m_2 \cdot ([H^+]^2 + K_{a_{2,1}}[H^+] + K_{a_{2,2}} \cdot K_{a_{2,1}})}{[E]^{n_2} \cdot [H^+]^2} \quad (2.41)$$

K_{E_2} : Désigne la constante d'extraction de l'acide dicarboxylique (acide malique),

$K_{a_{2,1}}$ et $K_{a_{2,2}}$: Sont la première et la deuxième constantes de dissociation de l'acide dicarboxylique,

n_2 : est le nombre de molécules d'extractant liées à une molécule d'acide dicarboxylique.

Le coefficient de distribution du diacide (m_2) est donné par :

$$\begin{aligned} m_2 &= \frac{\overline{C_{H_2A}}}{C_{H_2A}} = \frac{\overline{[E]_{n_2} H_2 A}}{[H_2 A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{K_{E_2} \cdot [H_2 A] \cdot [\overline{E}]^{n_2}}{[H_2 A] \left(1 + \frac{K_{a_{2,1}}}{[H^+]} + \frac{K_{a_{2,1}} \cdot K_{a_{2,2}}}{[H^+]^2} \right)} \\ &= K_{E_2} \cdot [\overline{E}]^{n_2} \cdot \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a_{2,1}}[H^+] + K_{a_{2,1}} \cdot K_{a_{2,2}}} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Si on considère les équations (2.37) et (2.42), le rapport des deux coefficients de distribution est égal à :

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{K_{E_2}}{K_{E_1}} \cdot [\overline{E}]^{n_2 - n_1} \cdot \frac{[H^+] \left(K_{a_1} + [H^+] \right)}{[H^+]^2 + K_{a_{2,1}}[H^+] + K_{a_{2,1}} \cdot K_{a_{2,2}}} \quad (2.43)$$

La possibilité de les séparer va dépendre de leurs constantes d'extraction ou de la composition de la phase organique, de la composition en extractant, des constantes de dissociation des acides et du pH de la phase aqueuse. On peut conclure que le rapport des coefficients de distribution d'un mono- acide et d'un diacide donne une idée sur leur séparation.

Quelques formules concernant la séparation des acides carboxyliques peuvent être écrites.

Le coefficient de distribution est défini par :

$$m = \frac{\overline{C}}{C} = \frac{V_{in} \cdot C_{in} - V \cdot C}{\overline{V} \cdot C} \quad (2.44)$$

Ainsi, la concentration en acide dans la phase organique à l'équilibre devient égale à :

$$\bar{C} = \frac{V_{in} \cdot C_{in} - V \cdot C}{\bar{V}} \quad (2.45)$$

On introduit les paramètres φ et φ_{in} qui représentent le taux de solvant initial et le rapport des volumes des phases organique et aqueuse à l'équilibre

:

$$\varphi_{in} = \frac{\bar{V}}{V_{in}} \quad (2.46)$$

$$\varphi = \frac{\bar{V}}{V} \quad (2.47)$$

En utilisant l'expression (2.45) et à l'aide de quelques transformations, la concentration en acide dans la phase organique devient :

$$\bar{C} = \frac{C_{in} \varphi m}{\varphi_{in} (1 + m \varphi)} \quad (2.48)$$

si $m \varphi \gg 1$, alors
$$\bar{C} = \frac{C_{in}}{\varphi_{in}} \quad (2.49)$$

Si $m \varphi \ll 1$ dans ce cas
$$\bar{C} = \frac{C_{in} \varphi m}{\varphi_{in}} \quad (2.50)$$

Si on doit séparer deux acides, le rapport de leurs concentrations en phase organique va dépendre des concentrations initiales, des coefficients de distribution et des volumes des phases à l'équilibre. Il s'écrit :

$$\frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_2} = \frac{C_{1in} m_1 (1 + m_2 \varphi)}{C_{2in} m_2 (1 + m_1 \varphi)} \quad (2.51)$$

En admettant que les volumes à l'équilibre sont égaux aux volumes initiaux $V = V_{in}$ et $\bar{V} = \bar{V}_{in}$, alors :

$$\bar{C} = \frac{V_{in} \cdot C_{in} - V \cdot C}{\bar{V}} = \frac{C_{in} - C}{\varphi} \quad (2.52)$$

La concentration initiale en acide peut être exprimée par :

$$C_{in} = \varphi \bar{C} + \frac{\bar{C}}{m} = \bar{C} \left(\varphi + \frac{1}{m} \right) = \bar{C} \left(\frac{m\varphi + 1}{m} \right) \quad (2.53)$$

On introduit le paramètre ε qui est égal à :

$$m\varphi = \varepsilon \quad (2.54)$$

Donc, la teneur en acide dans les phases organique et aqueuse à l'équilibre devient :

$$\bar{C} = \frac{C_{in} m}{1 + \varepsilon} \quad (2.55)$$

$$C = \frac{C_{in}}{1 + \varepsilon} \quad (2.56)$$

Enfin, le pourcentage d'acide extrait peut être défini par :

$$E = \frac{V_{in} \cdot C_{in} - V \cdot C}{V_{in} \cdot C_{in}} = 1 - \frac{C}{C_{in}} = 1 - \frac{C_{in}}{C_{in}(1 + m\varphi)} = 1 - \frac{1}{1 + m\varphi} = \frac{m\varphi}{1 + m\varphi} \quad (2.57)$$

Pour séparer deux acides il n'est donc pas nécessaire de chercher un pourcentage d'acide extrait trop élevé. Une valeur importante de $E(\%)$ signifie un produit $m\varphi \gg 1$ (expression (2.57)).

Mais dans ce cas le rapport des concentrations en acides dans la phase organique est égale au rapport de leurs concentrations initiales (expression (2.51)) et il s'avère difficile de les séparer.

Donc, pour la réalisation d'une séparation efficace il est nécessaire de pouvoir établir un compromis entre le taux de solvant choisi et le coefficient de distribution obtenu de manière à ce que le produit $m\varphi$ soit inférieur à 1.

2.6 Sélection des constituants de la phase organique

Selon la base théorique des nouvelles méthodes d'extraction des acides carboxyliques et en prenant en compte les critères de sélection des constituants d'un solvant (extractant et diluants actif et inerte), quelques composés organiques ont été retenus.

La TOA (tri-n-octylamine) et la TIOA (tri-n-octylamine) sont des bases fortes et extraient les acides carboxyliques par neutralisation.

Le TBP (tri-n-butylphosphate) est aussi une base forte et agit dans un processus d'extraction par solvation ou par neutralisation. Enfin, le décanol-1, octanol-1, hexanol-1, méthyl-isobutyl-cétone (MIBK), di-isopropylether (DIPE) comme diluants actifs et le dodécane comme diluant inerte. Tous ces produits ont été fournis par la société Acros Organics et Sigma Aldrich, leurs propriétés physiques sont présentés dans les tableaux 2.1 à 2.9 suivants :

Tableau 2.1 : Propriétés physiques du T.I.O.A

Propriétés	Valeurs
Formule	$(C_8H_{17})_3N$
Masse molaire (g)	353,68
Etat physique	Liquide jaune
Masse volumique ($Kg.dm^{-3}$) à 20 °C	0,816
Viscosité (mPa.s) à 20 °C	15
Solubilité dans l'eau (ppm)	< 20
Solubilité dans l'alcool	Soluble
Pureté (%massique)	98

Tableau 2.2 : Propriétés physiques de la T.O.A.

Propriétés	Valeurs
Formule	$(C_8H_{17})_3N$
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'alcool	Soluble
Pureté (%massique)	98

Tableau 2.3: Propriétés physiques du T.B.P.

Propriétés	Valeurs
Formule	$C_{12}H_{27}PO_4$
Masse molaire (g)	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

Tableau 2.4 : Propriétés physiques du décanol-1

Propriétés	Valeurs
Formule	$C_{10}H_{21}OH$
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)	99

Tableau 2.5: Propriétés physiques du n-dodécane.

Propriétés	Valeurs
Formule	$C_{12}H_{26}$
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 2.6: Propriétés physiques du hexanol-1

Propriétés	Valeurs
Formule	$CH_3(CH_2)_5OH$
Masse molaire (g/mol)	102,2
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (Kg/dm^3) à 20 °C	0,814
Viscosité (mPa.s) à 20 °C	5,44
Solubilité en g d'eau pour 100ml de diluant	7,26 à 20 °C
Solubilité en g de diluant pour 100 ml d'eau	0,59 à 20°C
Pureté (%massique)	98

Tableau 2.7: Propriétés physiques du octanol-1

Propriétés	Valeurs
Formule	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$
Masse molaire (g/mol)	130,23
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (Kg/dm^3) à 20 °C	0,827
Viscosité (mPa.s) à 20 °C	9,38
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Pureté (%massique)	99

Tableau 2.8: Propriétés physiques du M.I.B.K.

Propriétés	Valeurs
Formule	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Masse molaire (g/mol)	100,2
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (Kg/dm^3) à 20 °C	0,8
Viscosité (mPa.s) à 20 °C	0,56
Solubilité en g d'eau pour 100ml de diluant	1,9
Solubilité en g de diluant pour 100 ml d'eau	1,7
Pureté (%massique)	99

Tableau 2.9: Propriétés physiques du D.I.P.E.

Propriétés	Valeurs
Formule	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}_3$
Masse molaire (g/mol)	102,2
Etat physique	Liquide incolore
Masse volumique (Kg/dm^3) à 20 °C	0,72
Viscosité (mPa.s) à 20 °C	0,379
Solubilité en g d'eau pour 100ml de diluant	0,57
Solubilité en g de diluant pour 100 ml d'eau	0,90
Pureté (%massique)	98

CHAPITRE 3

EXTRACTION DES ACIDES LACTIQUE ET MALIQUE PAR LE (TBP) ET LA (TIOA). DETERMINATION DU NOMBRE DE SOLVATATION OU DE COMPLEXATION

3.1 Introduction :

Les travaux effectués sur l'extraction des acides carboxyliques dans des solutions aqueuses diluées utilisent souvent des solvants à longue chaîne carbonée d'alkylamines tertiaires ou des composés organo-phosphoriques dissous dans différents diluants inertes ou actifs [9,33,44,54,117].

L'utilisation de ce procédé permet d'éliminer ces composés par extraction afin de réduire la pollution de l'environnement présente dans des effluents aqueux agro-industriels et de les valoriser.

L'extraction par un composé organophosphoré, base de Lewis forte (où l'oxygène est lié à un atome de phosphore), implique la solvataion de l'acide par des liaisons du type donneur – accepteur. Elle donne de meilleurs coefficients de distribution élevés avec les acides carboxyliques qu'avec l'extractant traditionnel où l'oxygène est liée à un atome de carbone [48, 67, 115,118]. Cependant, la viscosité élevée du tri-butyl-phosphate ainsi que sa masse volumique très voisine de l'unité, nécessite d'une dilution avec des diluants. 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 [63,120-124]. 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 des acides carboxylique est une interaction stœchiométrique entre le soluté et le tributylphosphate. Le dodécane ne présente aucun effet sur le solvant, ne provoque pas de changement des espèces extraites est sans effet sur la composition de l'extractant. Seules les molécules non dissociées de l'acide sont extraites par le solvant [9, 33, 117, 123,124].

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. Ces diluants interviennent dans la basicité de l'amine et la stabilité du complexe formé par paire d'ion dans la phase organique [9, 33, 117, 123,124].

D'autre part, un diluant inerte (hydrocarbure aliphatique ou aromatique) limite la capacité d'extraction du solvant. Le mélange de l'extractant(tri-isoocetylamine) avec les diluants actifs tels que octanol-1, hexanol-1 , méthylisobutylcétone (MIBK) ou diisopropylether (DIPE) et le diluant inerte (dodécane), provoque une synergie. Une amine tertiaire à une forte interaction avec les acides carboxyliques dans la phase aqueuse plutôt que dans la phase organique car l'ionisation est meilleure dans l'eau [120]. Etant donné que le produit acide-amine formé dans la phase aqueuse est largement soluble, le diluant actif améliore la solubilité du produit extrait dans la phase [44, 63, 83,124-126]. En effet, l'élévation du pH dans la phase aqueuse pour une concentration donnée de l'acide et de l'extractant, diminue le pouvoir d'extraction [44]. De plus, lorsqu'on utilise l'amine comme extractant, on a la formation d'une troisième phase. Pour éviter ce phénomène on ajoute un diluant actif (modificateur).

Dans le cadre de ce travail, on se propose d'étudier l'extraction des acides malique et lactique présents dans les effluents issus de la distillerie vinicole par extraction liquide-liquide en utilisant respectivement les extractants :tributylphosphate(TBP) et triisooctylamine (TIOA) ainsi que la détermination du nombre de la solvation (Acide-TBP), le nombre de complexation (Acide-amine) avec différents diluants et constante d'extraction.

3.2 Matériels et procédures

Les produits chimiques utilisés (les acides malique(DL) et lactique(L+), tributylphosphate (TBP), tri-isoocetylamine(TIOA) ,n-dodécane, octanol-1,hexanol-1 , methyl-isobutylcétone (MIBK) et diisopropyléther (DIPE)), proviennent de Sigma Aldrich avec une pureté de 99% en masse. L'acide lactique contenant 15% en masse d'eau est distillé à reflux total pendant 12H afin d'hydrolyser les dimères présent dans la solution. L'eau ultra-pure utilisée dans ce travail est produite par Millipore Mille-Q système. La concentration initiale en acide ainsi que celle à l'équilibre en phase aqueuse est déterminée par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC). L'appareil comporte une pompe Spectra Series P100 (Thermo Separation Products), un passeur automatique SP8875 (Spectra-Physics), une colonne spécifique pour analyse des acides carboxyliques

qui fonctionne à une température de 35°C, Aminex HPX-87-H (Bio-Rad), un détecteur Spectra 100 UV- VIS (Spectra-Physics) à longueur d'ondes de 210 nm et un intégrateur Chromjet SP 4400 (Spectra-Physics). La phase mobile utilisée est une solution de H₂SO₄ 0.005M dont le débit volumique est de 0,6 ml/mn. La phase organique du solvant est obtenue par dissolution de l'extractant TBP ou TIOA dans les diluants actifs tels que MIBK, DIPE, octanol-1 et l'hexanol-1 et comme diluant inerte le dodécane. Leurs propriétés ont été déjà présentées dans le chapitre 2 (tableaux 2.1 à 2.9).

La procédure d'extraction des acides lactique et malique par les deux extractants comprend quelques étapes essentielles. L'extraction a été faite à partir d'une solution synthétique dont les concentrations 8 g/l d'acide lactique et 2 g/l d'acide malique correspondent à celle, que l'on trouve dans les effluents vinicoles industriels. Le volume de la solution acide est de 25 ml, celle du solvant est de 50ml (soit un rapport volumique entre les phases égal à 2). Les solutions sont mises en contact dans des ampoules à décanter de 125ml et agitées pendant 20 mn à une température de 25°C ± 1°C à l'aide d'un agitateur Thermstated flask. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide entre la phase aqueuse et la phase organique est de 10 mn. Après la décantation (environ 15mn), les deux phases sont séparées.

La concentration d'acide dans la phase aqueuse est déterminée par HPLC. Le volume d'échantillon est de 20µl, chaque échantillon est injecté 3 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. L'incertitude relative sur les dosages est inférieure à 1%. La concentration en phase organique est calculée par bilan de matière.

Dans le cas de l'extractant triisooctylamine, on a pris un rapport volumique (TIOA/modificateur) est égal à 1 que l'on dissous dans le dodécane diluant inerte. Les diluants actifs (modificateur) utilisés sont (l'hexanol-1, octanol-1, methyl-isobutyl-cétone(MIBK) et di-isopropyl-ether (DIPE). La procédure d'extraction est la même que celle utilisée précédemment pour le solvant (TBP). Tous les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux de (Appendice B).

3.3 Mécanisme d'extraction

Kertes et King [9] ont étudié le mécanisme d'extraction des acides carboxyliques par les dérivés organophosphorés. Ils ont considéré les équilibres physico-chimiques établis au cours de l'extraction d'un acide carboxylique faible par ses composés qui sont des extractants fortement solvatants.

Dans le cas d'un acide dicarboxylique, Yankov, Molinier et Kyuchoukov [83], ont proposé un mécanisme d'extraction par la trioctylamine (TOA) en considérant les étapes suivantes :

1^{er} - La dissociation du diacide en phase aqueuse :



- Les constantes de dissociation correspondantes sont données par les expressions :

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (3.3)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (3.4)$$

- Les termes entre "crochets" représentent des concentrations exprimés en moles/ litre.

2^{ème} - Solvation de l'acide non- dissocié par le solvant (E),



- La $\overline{\quad}$ caractérise la phase organique

- La constante de solvation ou complexation avec (TBP) ou (TIOA) s'écrit :

$$K_e = \frac{\overline{[H_2AE_n]}}{[H_2A][\bar{E}]^n} \quad (3.6)$$

- On définit le coefficient de distribution du diacide entre les phases organique et aqueuse par un rapport de concentration molaires (moles/ litre) en soluté :

$$m = \frac{\overline{[H_2AE_n]}}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} \quad (3.7)$$

$$m = \frac{K_e [H_2A] [\bar{E}]^n}{[H_2A] + K_{a1} \frac{[H_2A]}{[H^+]} + K_{a2} \frac{[HA^-]}{[H^+]}}$$

$$m = \frac{K_e [\bar{E}]^n}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}}$$

$$\log m = \log K_e + n \log [\bar{E}] - \log \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \right) \quad (3.8)$$

Etant donné que la constante de dissociation de l'acide malique est faible et que le pH de la solution initiale (pH=2,2) est inférieur au pK_{a1} ($[H^+] \gg K_{a1}$) de l'acide, on peut donc négliger les termes $K_{a1}/[H^+]$ et $K_{a1} \cdot K_{a2}/[H^+]^2$ devant l'unité. D'où l'équation (3.8) qui devient :

$$\log m = \log K_e + n \log [\bar{E}] \quad (3.9)$$

- $[\bar{E}]$ représente la concentration en solvant libre dans la phase organique.

Si on trace $\log m = f(\log [\bar{E}])$ on obtient une droite dont la pente (n) représente le nombre de molécules d'extractants liées à une molécule d'acide et l'ordonnée à l'origine K_e correspond à la constante d'extraction.

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

On peut déduire de ces différentes équations que les acides les plus faiblement dissociés seront préférentiellement extraits par le solvant [9, 33, 117,123 ,124].

Les paramètres les plus importants qui affectent le caractère extractible des acides sont le nombre de groupements carboxyliques, la force de ces acides, la nature et le nombre de groupements fonctionnels supplémentaires, la taille et le taux d'hydratation de l'anion [9].

3.4 Détermination des coefficients de distribution TBP-Diluants

Dans cette partie, nous présentons les résultats des mesures expérimentales des coefficients de distributions des acides malique et lactique pour diverses compositions du solvant T.B.P–diluants (dodécane, MIBK ou DIPE). Les solutions aqueuses d'acides à extraire sont prie à pH naturel. Etant donné que l'extractant a une viscosité relativement élevée ($3,56 \cdot 10^{-3} \text{Pa.s}$) et une masse volumique proche de l'unité (0,98), il est donc nécessaire de le mélanger avec des diluants pour faciliter la dispersion du soluté et la séparation des deux phases. Le pourcentage volumique de tributylphosphate (TBP) dissous

dans les différents diluants varie de 10% à 90% en volume. Les coefficients de distribution de chaque acide en fonction de la composition du solvant sont récapitulés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Variation du coefficient de distribution (m) en fonction de la concentration de tributylphosphate (TBP) dans les diluants (MIBK, DIPE et dodécane) à 25°C. Concentration initiale en :- Acide malique = 2g/l, - Acide lactique = 8g/l. - Taux de solvant (S/F=2)

Acide carboxylique	% Vol. en TBP	Coefficient de distribution (m)		
		MIBK	DIPE	Dodécane
Acide malique (2g./L)	10	0.12	0.10	0.04
	20	0.18	0.17	0.09
	30	0.32	0.30	0.20
	40	0.44	0.40	0.30
	50	0.56	0.52	0.38
	60	0.75	0.74	0.62
	70	0.89	0.96	0.72
	80	1.11	1.19	0.98
	90	1.35	1.45	1.21
Acide lactique (8g./L)	10	0.52	0.38	0.03
	20	0.61	0.59	0.11
	30	0.79	0.78	0.15
	40	0.90	1.06	0.22
	50	1.06	1.13	0.37
	60	1.19	1.18	0.41
	70	1.45	1.36	0.66
	80	1.52	1.51	0.73
	90	1.62	1.71	0.95

On constate que les coefficients de distribution augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'extractant dans les différents diluants MIBK, DIPE et dodécane (tableau 3.1). Le tributylphosphate (TBP) est une base faible qui extrait préférentiellement les acides moins dissociés. En effet, c'est la forme non dissociée qui est extractible [87].

Le coefficient de distribution dépendant de la force de l'acide. Dans le cas de l'acide malique, c'est la première constante d'acidité qui détermine leur force. L'acide malique est plus fort que l'acide lactique qui est plus dissocié d'où sa faible extraction avec le solvant. Le dodécane est considéré comme diluant inerte dans le processus d'extraction, alors que le MIBK et DIPE contribuent au transfert du soluté par extraction physique d'où

les valeurs expérimentales des coefficients de distribution qui sont relativement élevées [132]. Ceci s'explique par la liaison carbone- oxygène du diluant (tableau 3.1).

3.4.1 Détermination du nombre de solvation dans le système TBP -diluant

Lors du processus de complexation chimique entre le tributylphosphate et les divers acides carboxyliques considérés, seule la forme non -dissocié de l'acide est extraite par le composé organophosphoré [9 ,128]. Par suite, la distribution de l'acide entre la phase organique et la phase aqueuse dépend de la force de l'acide. L'extraction du soluté par le tributylphosphate implique une solvation spécifique de l'acide par liaisons « Hydrogène ».

Le nombre de molécules d'extractant (n) associées à une molécule d'acide dans la phase organique est expérimentalement accessible, grâce à l'équation (3.9) établie précédemment.

$$\log m = \log K_e + n \log [\overline{E}] \quad (3.9)$$

Dans cette représentation, le coefficient de distribution (m) a été défini comme étant le rapport des concentrations d'acide totale dans les deux phases à l'équilibre. Etant donné, que le pH des solutions aqueuses initiales est inférieur au pK_a de l'acide organique considéré, ce dernier est présent dans la phase aqueuse sous forme moléculaire essentiellement [87].

Le nombre de solvation correspondant au système « Acide- TBP+ diluants pour les deux acides est déterminé à partir des figures 3.1 à 3.6. Ces figures sont établies à l'aide des données des tableaux (Appendice B).

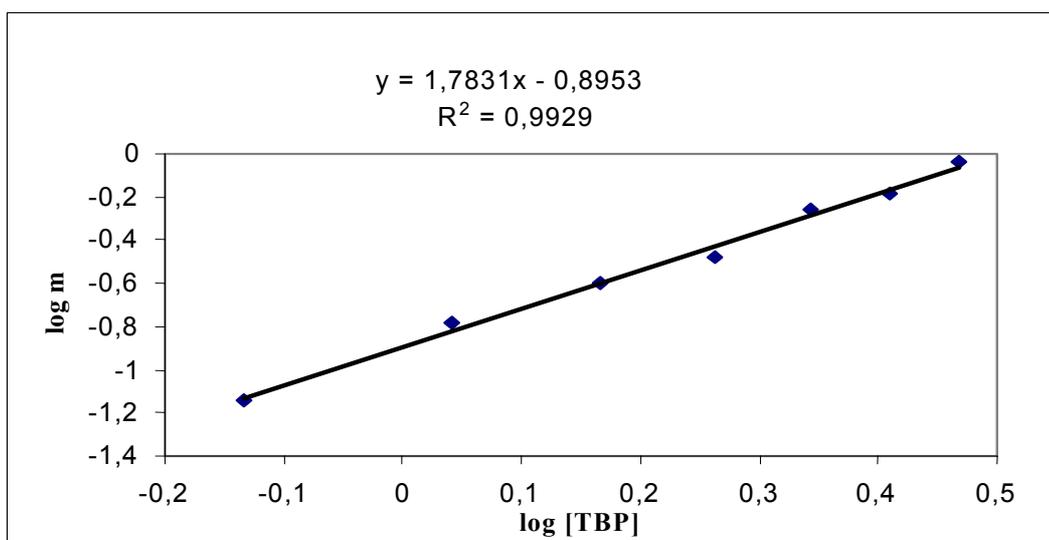


Figure 3.1: Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide malique – T.B.P + Dodécane »

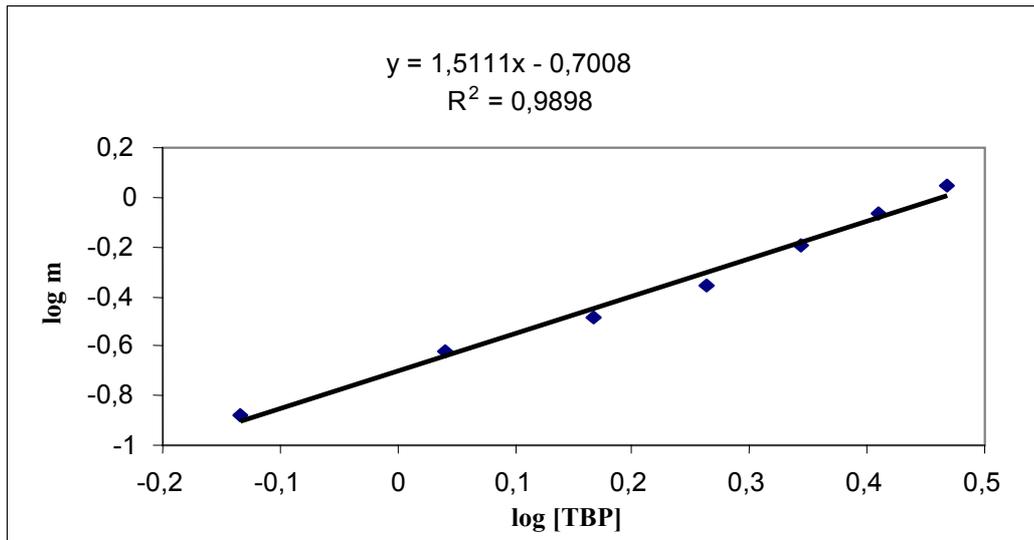


Figure 3. 2: Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide malique – T.B.P + DIPE »

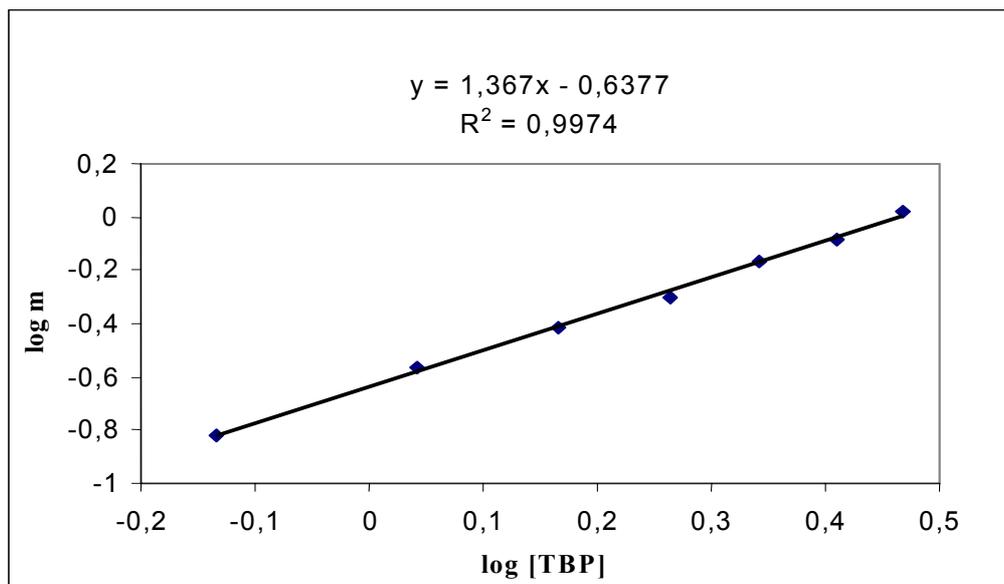


Figure 3.3: Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide malique – T.B.P + MIBK »

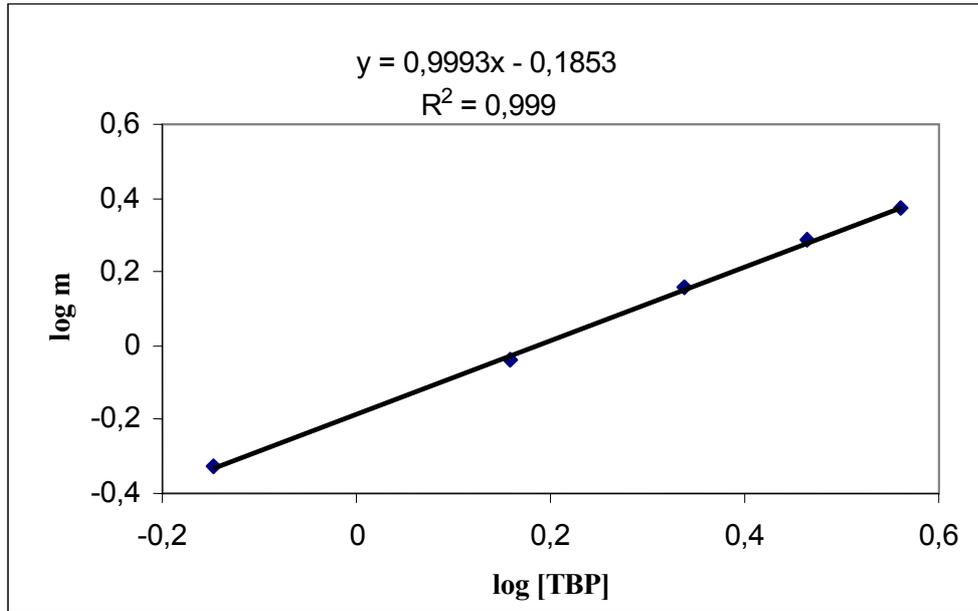


Figure 3. 4: Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide lactique – T.B.P.+ Dodécane »

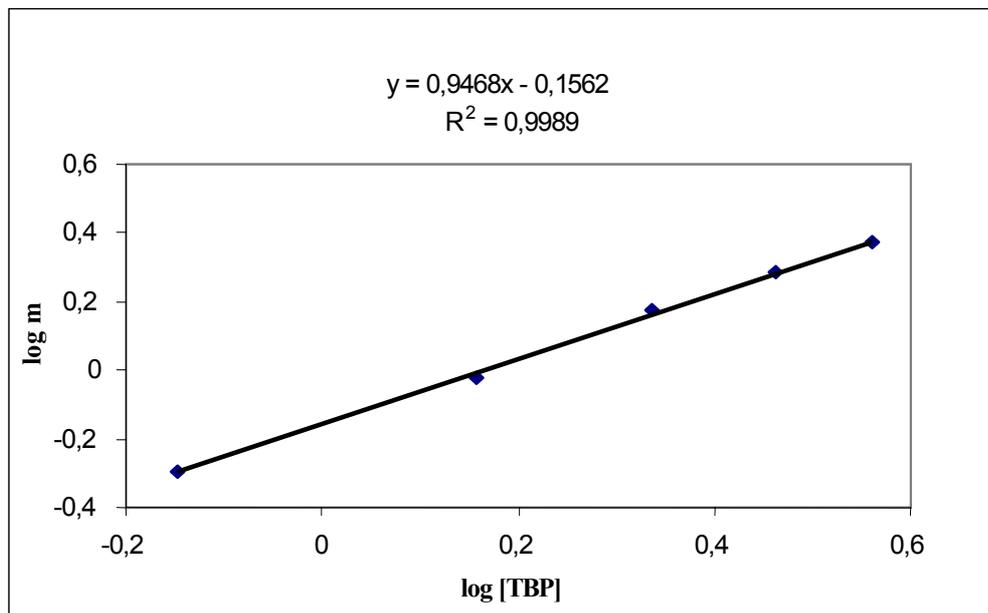


Figure 3.5: Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide lactique – T.B.P.+ DIPE »

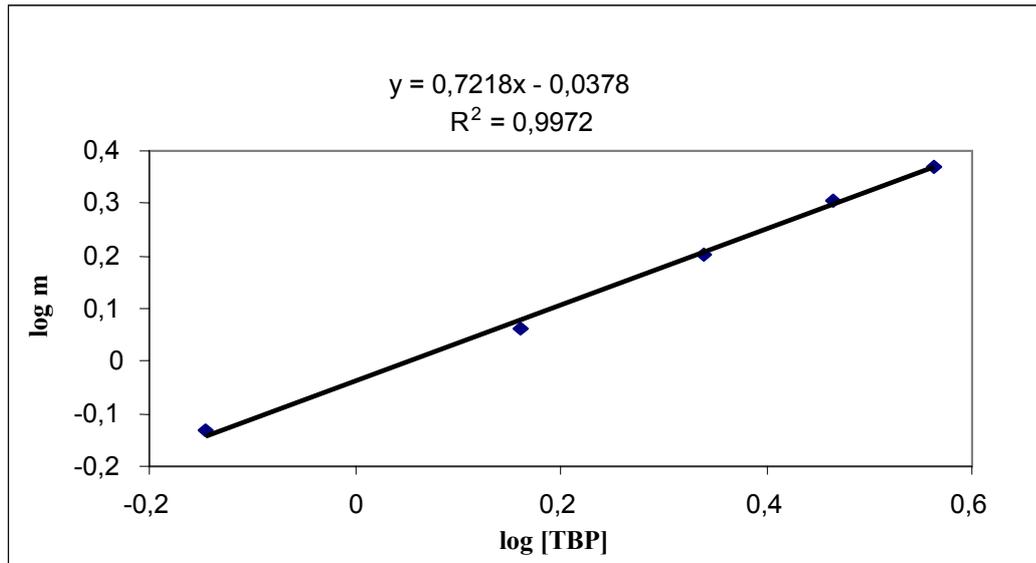


Figure 3.6: Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide lactique – T.B.P.+ MIBK »

D'après les résultats mentionnés dans le tableau 3.1, le tracé de la fonction $\log m = f(\log[\overline{E}])$ donne une ligne droite (figures 3.1 à 3.6). Pour le système TBP+ dodécane, la pente de la droite correspond au nombre de solvation ($n = 1,78$ pour l'acide malique, $n = 0,999$ pour l'acide lactique et la constante d'extraction est donnée par l'ordonnée à l'origine $K_e = 0,127$ pour l'acide malique et $K_e = 0,653$ pour l'acide lactique (tableau 3. 2).

Les études antérieures [67], concernant l'extraction des acides polycarboxyliques dilués dans des solutions aqueuses confirment la supposition de l'association quasi-stœchiométrique entre le groupement phosphoryl de l'extractant et le groupement carboxyl de l'acide produit dans la phase organique. Les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans le tableau 3.2. Le nombre de solvation (n) comme étant (quasi-stoechiométrique) n'est pas exactement confirmé. Cela est dû à l'inexactitude de la détermination des concentrations dans les phases aqueuse et organique [132] (variation du volume des phases à l'équilibre).

Tableau 3.2 : Détermination du nombre de solvation (n) et la constante d'extraction (Ke) des acides malique et lactique dans différents mélanges du tributylphosphate avec les diluants.

Acide carboxylique	Mélange de TBP + Diluants	Nombre de solvation (n)	Constante extraction (Ke)	Coefficient de Régression (R ²)
Acide malique (2g./L)	dodécane	1.78	0.127	0.9929
	DIPE	1.51	0.199	0.9898
	MIBK	1.37	0.230	0.9974
Acide lactique (8g./L)	Dodécane	0.999	0.653	0.9990
	DIPE	0.946	0.698	0.9989
	MIBK	0.72	0.916	0.9972

3.5 Détermination des coefficients de distribution du système TIOA + modificateur + Dodécane

Lors de l'extraction des acides par les amines, on ne réalise plus une solvation, mais une extraction par transfert de proton ou formation de paires d'ions [65].

Pour les solvants porteurs d'oxygène, la force de l'acide en phase aqueuse et celle des liaisons hydrogène en solution organique sont déterminantes par rapport au pouvoir extractant du composé. Par contre, pour l'extraction des acides par les amines, la formation d'un sel d'ammonium [9] conditionne le processus.

La stabilité des espèces chimiques dans la phase organique est quantifiée par la force de l'association entre le cation d'alkyl d'ammonium et le radical acide. Il est normalement admis que l'extraction des acides par les amines s'explique par une réaction acide – base entre les acides et les amines.

Plusieurs amines aliphatiques sont utilisées pour extraire les acides carboxyliques [9,33]. Suivant le type de solvant, le diluant actif (modificateur), sa concentration dans le mélange extractant- diluant a un effet important sur le coefficient de distribution [129].

On sait que le coefficient de distribution dépend du type de diluant utilisé. Le diluant polaire augmente le degré d'extraction du solvant car les amines sont relativement moins polaire, qui résulte de l'addition de la force de solvation, qu'elle admette d'augmenter la polarité du complexe amine dans la phase organique [116,129]. La polarité

du diluant actif (modificateur) augmente la basicité de l'amine ainsi que sa force d'extraction.

Le but de l'étude qui va suivre est d'examiner ces solutés lorsqu'ils sont en contact avec l'extractant dans le modificateur (hexanol-1, octanol-1, MIBK et DIPE) dissous dans le dodécane à l'équilibre physico-chimique entre les phases aqueuse et organique.

Une amine tertiaire extrait préférentiellement l'acide carboxylique dans la phase organique par paire d'ions sous forme d'un complexe amine- acide [114]. La concentration initiale de tri-isooctylamine (TIOA) dans le solvant varie de 0,23 à 0,92 mol/l. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Variation du coefficient de distribution (m) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA) dans les diluants actifs (octanol-1, hexanol-1, MIBK et DIPE) et le diluant inerte (dodécane) à 25°C. Concentration initiale en acide malique = 2g/l, en acide lactique =8g/l. Taux de solvant (S/F=1), rapport volumique en (TIOA /modificateur) =1

Acide carboxylique	Concentration molaire (mol/l) de TIOA	Coefficient de distribution (m)			
		modificateur			
		Hexanol-1	Octanol-1	MIBK	DIPE
Acide malique (2g/L)	0.23	2.80	1.65	0.49	0.05
	0.32	5.25	4.19	0.63	0.08
	0.46	10.78	9.03	0.77	0.14
	0.59	15.50	17.72	0.86	0.19
	0.69	21.87	22.33	0.96	0.24
	0.92	34.67	45.24	1.16	0.32
Acide lactique (8g/L)	0.23	1.05	1.24	0.07	0.19
	0.32	2.51	1.82	0.17	0.22
	0.46	5.75	2.83	0.39	0.29
	0.59	9.55	4.41	0.67	0.32
	0.69	14.75	4.87	0.94	0.36
	0.92	26.30	6.97	1.75	0.43

Les facteurs qui influent sur l'extraction des acides carboxyliques sont la nature de l'acide à extraire, la concentration de l'acide dans la phase aqueuse, ainsi que la concentration de l'extractant dans la phase organique et le type de diluant utilisé. Ces facteurs sont étudiés pour plusieurs acides carboxyliques qui sont extraits à partir des solutions aqueuses notamment par les amines tertiaires [9 ,34]. Ces études ont mis en

évidence la formation des complexes (1,1); (2,1) et (2,2) pour l'extraction de l'acide lactique par un trialkylamine dissous dans le mélange (l'octanol-1-n-hexane).

Ces acides sont extraits par la triisooctylamine dissous dans le dodécane respectivement avec l'octanol-1, hexanol-1, MIBK et DIPE comme modificateur. Ces résultats sont comparés à ceux trouvées avec l'extractant tributylphosphate (TBP) successivement avec le dodécane, la MIBK et la DIPE comme diluants (tableau 3.1 et 3.3). On constate un large écart de concentration extrait des acides à cause de leur synergie dans le mélange. Les coefficients de distribution sont mesurés à 25°C.

L'interaction entre l'acide et l'amine tertiaire se fait soit par liaison d'hydrogène des molécules acide non dissociées soit par formation de paire d'ions entre le cation d'alkylammonium et le radical d'acide. Cette dernière réaction d'interaction chimique est la plus favorable [42]. Cependant, le coefficient de distribution tient compte de la distribution de l'ensemble des espèces à travers des associations chimiques et physiques. Les modificateurs tel que octanol-1 et hexanol-1 qui ont un groupement fonctionnel d'interaction provoque un effet sur la basicité de l'extractant et par conséquent sur la capacité d'extraction du solvant. Les diluants MIBK et le DIPE dans le système acide-modificateur -dodécane provoque un effet favorable à la polarité du milieu pour la formation d'un complexe [132]. Les coefficients de distribution sont plus faibles que ceux des alcools (tableau 3.3).

Le coefficient de distribution augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant dans le système amine- modificateur- dodécane (tableau 3.3). Le groupement fonctionnel hydroxyl présent dans l'acide lactique augmente l'hydrophobicité du radical acide ainsi que l'extrahibilité par le solvant organique. Les coefficients de distribution de l'acide malique avec les alcools comme modificateur varient dans l'ordre de 1,65 à 45,24 alors que les coefficients de l'acide lactique dans les mêmes conditions varient dans l'ordre de 1,05 à 26,30. Lorsqu'on utilise MIBK ou DIPE comme modificateur, les valeurs du coefficient de distribution sont généralement inférieures à l'unité.

3.5.1 Détermination du nombre de complexation dans le système Acide -Amine

Pour déterminer les complexes moléculaires « acide -amine » il est nécessaire de connaître les variations du coefficient de distribution (m) en fonction de la concentration molaire en triisooctylamine dans le solvant (TIOA+ modificateur +diluant).

Par analogie avec la théorie développée lors de la détermination du nombre de solvation avec le système du mélange « TBP +Diluants », nous avons tracé la fonction linéaire :

$$\log m = f(\log[\overline{E}])$$

La pente correspond au nombre de molécule d'amine (n) par molécule d'acide et l'ordonné à l'origine détermine la constante d'extraction (K_e).

Pour cette étude nous avons calculé la concentration molaire en TIOA de la phase organique à l'équilibre avec la phase aqueuse en négligeant les variations de volume des deux phases, étant donné que le solvant est pratiquement immiscible dans l'eau.

Le nombre de complexation correspondant au système « Acide- TIOA+ modificateur + diluants » pour les deux acides est déterminé à partir des figures 3.7 à 3.14. Ces figures sont établies à partir des données des tableaux (annexe I).

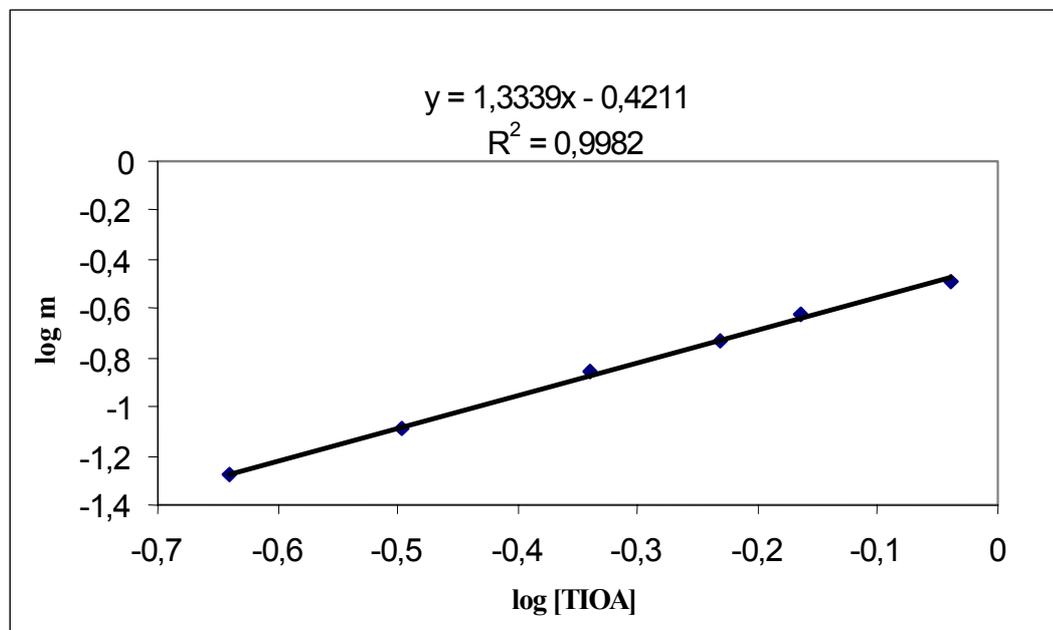


Figure 3.7: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide malique – TIOA + DIPE + Dodécane »

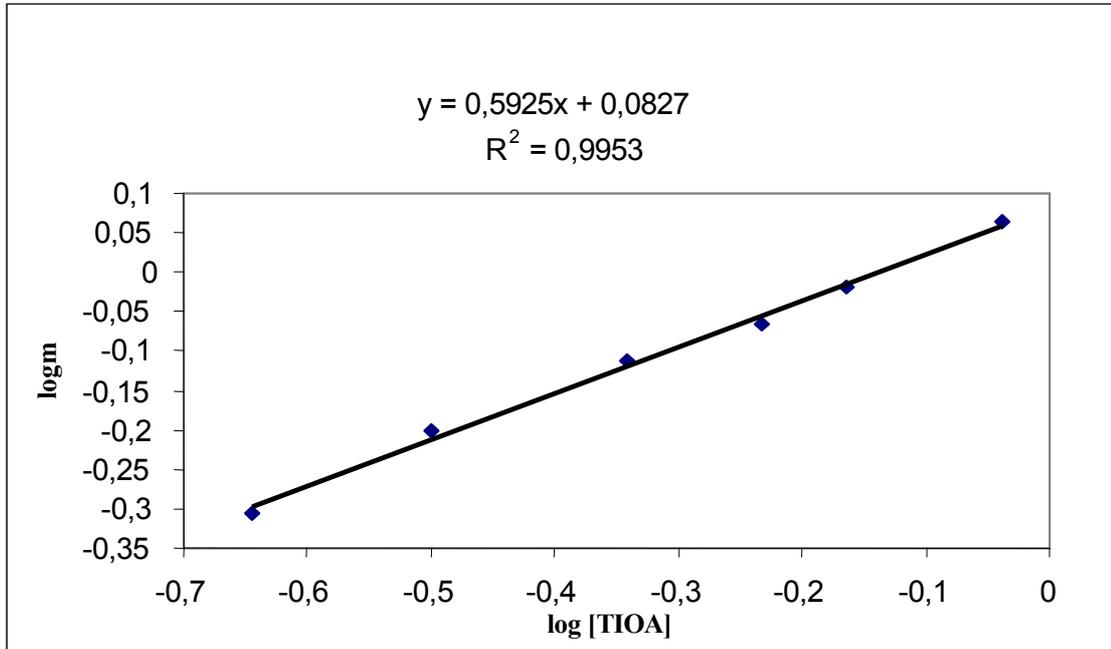


Figure 3.8: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide malique – TIOA+ MIBK +Dodécane »

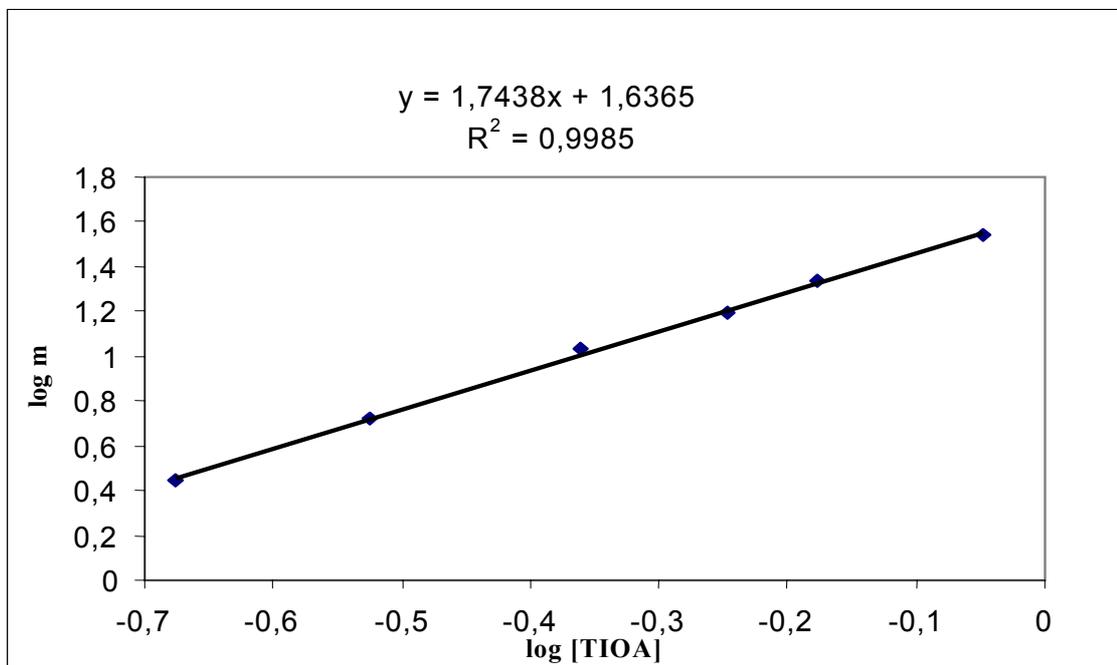


Figure 3.9: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide malique – TIOA+ Hexanol-1 +Dodécane »

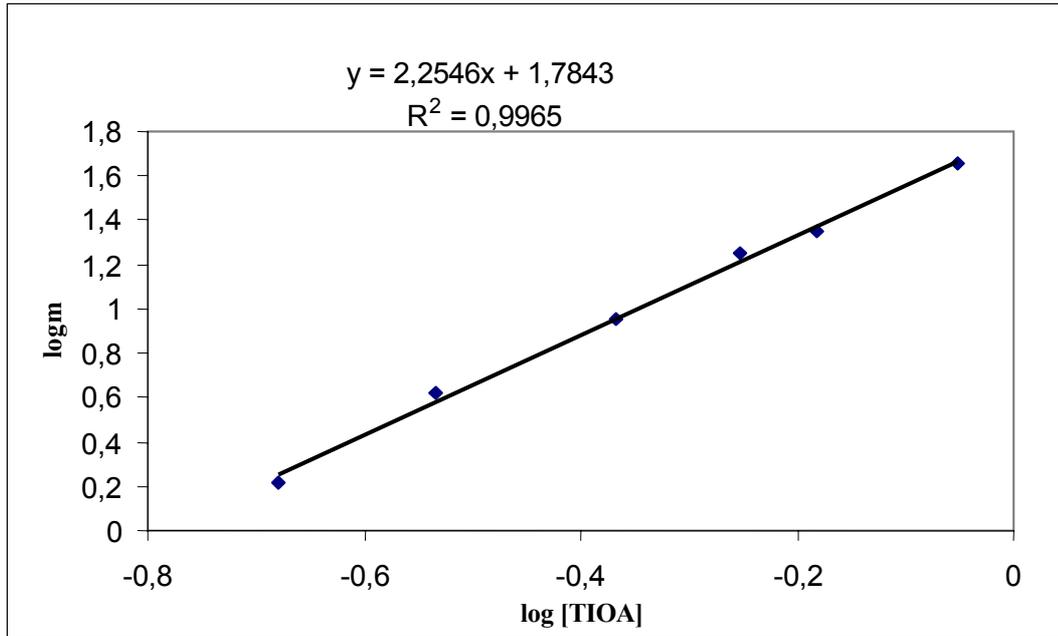


Figure 3.10: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction(K_e) du système « Acide malique – TIOA+ Octanol-1 +Dodécane »

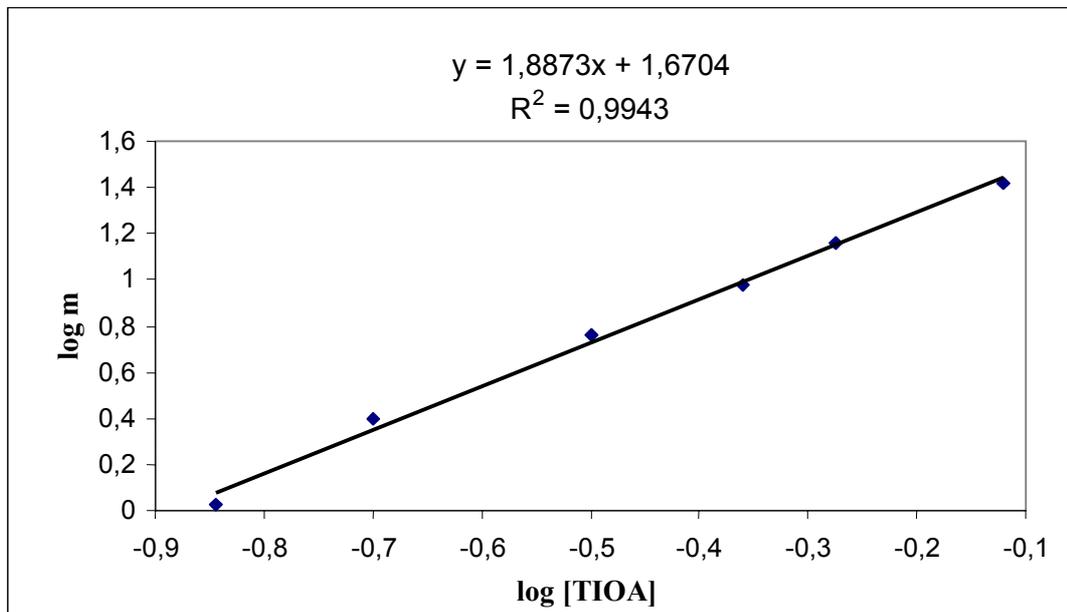


Figure 3.11: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction(K_e) du système « Acide lactique – TIOA+ Hexanol-1 +Dodécane »

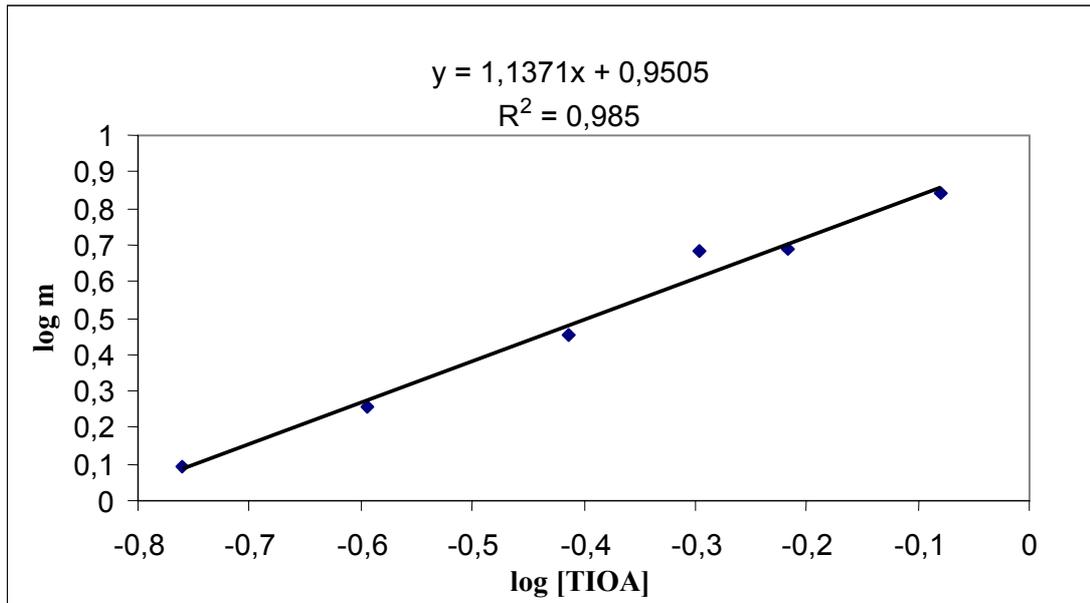


Figure 3.12: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction(K_e) du système « Acide lactique – TIOA+ Octanol-1 +Dodécane »

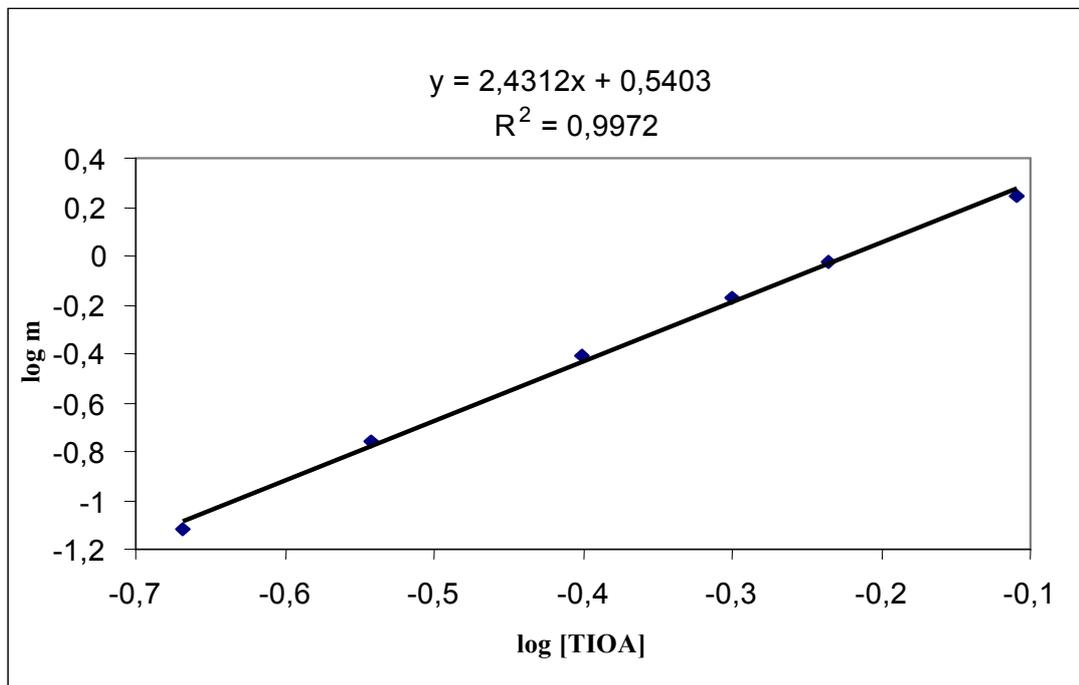


Figure 3.13: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction(K_e) du système « Acide lactique – TIOA+ MIBK +Dodécane »

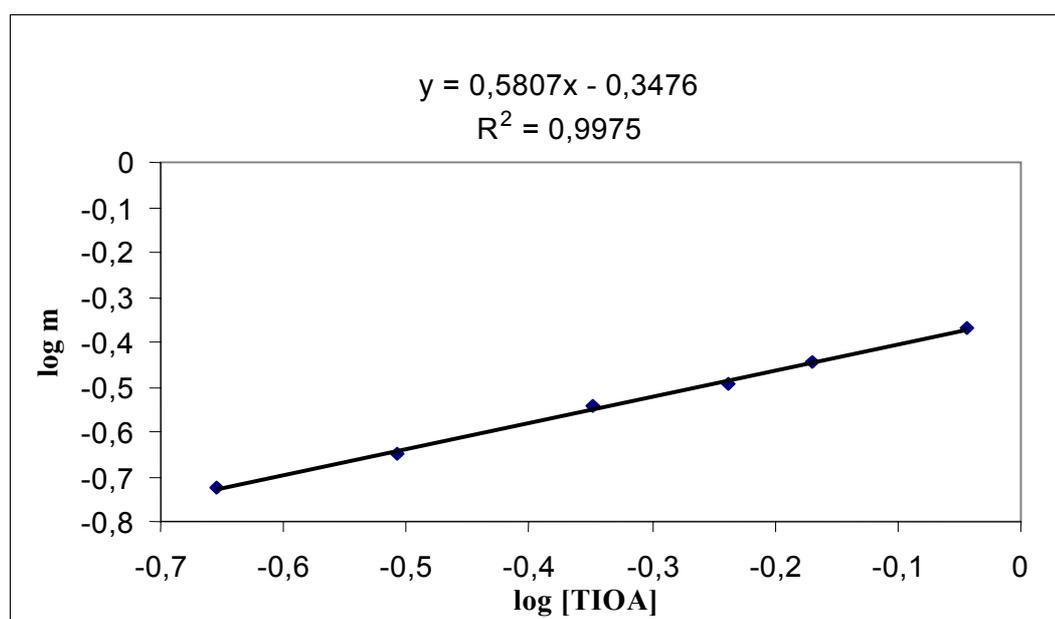


Figure 3.14: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) du système « Acide lactique – TIOA + DIPE + Dodécane »

Les résultats des différentes valeurs obtenues aussi bien pour le nombre de complexation que pour la constante d'extraction sont regroupés dans le tableau 3.4 suivant.

Tableau 3.4: Détermination du nombre de complexation (n) et la constante d'extraction (K_e) des acides malique et lactique dans système TIOA + modificateur + diluant.

Acide carboxylique	Mélange TIOA + Modifieur + Dodécane	Nombre de complexation (n)	Constante extraction (K_e)	Coefficient de régression (R^2)
Acide malique (2g/L)	1-Hexanol	1.74	43.30	0.9985
	1-Octanol	2.25	58.89	0.9967
	MIBK	0.59	1.21	0.9953
	DIPE	1.33	0.38	0.9982
Acide lactique (8g/L)	1-Hexanol	1.88	46.81	0.9943
	1-Octanol	1.14	8.61	0.9851
	MIBK	2.43	3.47	0.9972
	DIPE	0.57	0.45	0.9974

Pour chaque acide on a une différence significative entre les constantes d'extraction obtenues quand la nature du modificateur est changée. Ainsi, les alcools étant des composés plus polaires donnent des constantes d'extraction plus élevées que celles obtenues avec la cétone et l'éther.

3.6 Conclusion

Les organophosphorés sont de bons extractants pour récupérer les acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses diluées et présentent l'avantage d'être pratiquement insolubles dans l'eau (la solubilité de TBP dans l'eau est de 0,006 g/ml).

Par contre les solvants où l'oxygène est lié à l'atome de carbone sont peu employés car leur solubilité dans la phase aqueuse est relativement importante.

Par ailleurs les propriétés de donneurs d'électrons plus marquées pour les solvants où l'oxygène est lié à un atome de phosphore, rendent le processus de solvation spécifique.

La capacité d'extraction de l'amine pour les acides carboxyliques est considérable en présence de modifier. Elle est dû à savoir que la basicité et la polarité de l'amine augmentent avec la longueur de la chaîne carbonée, même cette tendance est observée dans notre cas pour la dissolution de triisooctylamine dans les diluants actifs (modificateur). D'après ces résultats obtenus (tableaux 3.1 et 3.3), le système triisooctylamine–octanol-1+ dodécane apparaît comme un extractant plus efficace que le tributylphosphate – dodécane mélangé dans les solutions aqueuse diluées. Les amines tertiaires semblent plus intéressantes en raison de leurs forts coefficients de distribution.

D'après les valeurs expérimentales, le modèle mathématique utilisé a permis de déterminer le nombre (n) d'association ou de complexation des molécules et la constante d'extraction pour les deux acides considérés. La prise en considération de ces paramètres de complexation du système d'équilibre liquide-liquide permet d'avoir une meilleure approche et d'améliorer la conception du procédé d'extraction liquide- liquide dans l'industrie.

CHAPITRE 4
ETUDE DE L'INFLUENCE SIMULTANEE DES DILUANTS ACTIF ET
INERTE SUR L'EXTRACTION PAR LA TRI-ISO-OCTYLAMINE (TIOA)
ET LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA).

4.1 Introduction

L'extraction par solvant est largement utilisée pour la récupération des acides organiques à partir des solutions aqueuses [9, 27,29 -31]. En général, le solvant (phase organique) est constitué 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. Il y a deux types de diluants – diluant inerte (diluant) et diluant actif (modificateur) [33, 34, 69,72]. Le diluant inerte améliore les propriétés physiques du système d'extraction, mais ne concerne pas le mécanisme d'extraction. Ils donnent une solvataion très faible du produit de réaction. Leurs présence dans le solvant n'a pas d'effet sur la solubilité du produit de réaction dans la phase organique, mais il extrait le soluté par extraction physique [9, 39,49]. Le diluant actif (modificateur) a un groupement fonctionnel qui favorise la solvataion du produit de réaction et empêche l'agrégation du produit interaction moléculaire dans la phase organique. Il est supposé aussi que le modificateur améliore la solubilité du complexe [9, 33,121-123]. Le diluant inerte n'a pas d'effet. Lorsqu'on utilise l'amine comme extractant sans modificateur ou avec des concentrations très faible du modifieur, la polarité du complexe acide-amine devient sous forme limite dans le cas de la séparation des phase ou bien une précipitation [33].

L'amine seule a une faible capacité d'extraction [125,133]. L'addition du modificateur augmente le coefficient de distribution plus que lorsque en utilise l'amine pure ou diluer avec un diluant inerte [68, 71,125]. Cette augmentation, toute fois n'est pas proportionnelle à la concentration du modificateur. En l'absence du diluant inerte et à une concentration relativement faible en amine le coefficient de distribution diminue avec l'augmentation de la concentration du modificateur [49,71]. Un autre phénomène est observé, la surcharge de l'extractant avec l'acide extrait (exprimé par le rapport de la concentration molaire d'acide extrait et la concentration initiale molaire de l'extractant).

Les résultats expérimentaux par certaines publications, sont pris en considération les différents complexes formés par les molécules d'acides les molécules de l'extractant (complexe acide-amine) et les constantes d'extraction correspondant sont calculés [34, 45,68, 80,89]. Dans toutes ces contributions la concentration du produit de réaction et la concentration de l'extractant dans la phase aqueuse sont négligeables. La composition du solvant dépend du rapport volumique entre les phases aqueuse et organique, ainsi que de la concentration de l'acide. Souvent la phase aqueuse devient trouble ou opaque après l'interaction avec le solvant. Elle se clarifie après dilution avec de l'eau, ce qui prouve que la phase aqueuse est saturée avec le produit de réaction.

Autre question intéressante, pourquoi les valeurs du pH expérimentale qu'on a déterminé sont deux fois plus élevés que les valeurs du pH exprimées de la concentration initiale d'acide dans la phase aqueuse ? Cet écart ne dépend pas seulement de la concentration de l'extractant mais aussi de la composition du solvant, de l'acide extrait et du coefficient de distribution.

Dans certain cas la concentration totale de l'acide dans la phase aqueuse augmente, ce qui conduit à l'élévation du pH. On ne peut pas expliquer ce fait par la présence de petites quantités d'impureté. Aucun auteur n'a cité l'effet de l'extractant et du produit de réaction qui sont présents dans la phase aqueuse, lequel est donné par Wardel et King [49]. Par conséquent, il faut tenir compte des concentrations de l'extractant et du produit de réaction dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

Le but de notre travail est d'abord de comparer l'effet du modificateur (diluant actif) et le diluant sur la capacité d'extraction pour les deux extractants de même formule mais de structure chimique différente (tri-n-octylanime et tri-iso-octylamine), dans le cas d'extraction des acide lactique et malique ; ensuite de voir l'effet du produit de réaction et l'extractant dans la phase aqueuse[133].

4.2 Matériels et procédures

La solution aqueuse à partir de laquelle est extrait l'acide lactique et l'acide malique est une solution synthétique préparée par dissolution de l'acide lactique (L+) d'une pureté massique de 85% (Sigma Aldrich) et de l'acide malique(L+) d'une pureté massique de 99%. On fait distiller l'acide lactique à reflux total de 8 à 12 heures pour hydrolyser les dimères présent dans la solution. L'acide (L+) lactique cristalline (98%en masse) est utilisé pour la préparation de la solution témoin avec de l'eau ionisée (Millipore Mill-Q Water System), pour l'analyse HPLC. La concentration de l'acide lactique à

extraire est de 8g/l celle de l'acide malique est de 2g/l ; ces dernières correspondent à celles que l'on trouve dans les effluents vinicoles industrielles.

La solution organique est obtenue par dissolution des extractants tri-n-octylamine (TOA de pureté massique 98%, Acros Organics) et tri-iso-octylamine (TIOA de pureté massique 98%, Sigma Aldrich), dans le diluant actif (modificateur) et / ou dans le diluant inerte. Les diluants actifs utilisés sont Héxanol-1 (99%en masse), Octanol-1 (99%en masse) et le décanol-1 (99%en masse), diluant inerte le Dodécane (99%en masse). Tous ces produits proviennent d' Acros Organics et leurs propriétés physiques ont été déjà présentées dans le chapitre 2.

Lors de l'extraction des acides lactique et malique par les deux extractants on a utilisé des ampoules à décantées de 125ml.

Des volumes égaux (20ml) de la solution aqueuse qui contient l'acide et la phase organique sont mises en contact dans des ampoules à décanter et agitées pendant 20 mn, durée nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide entre la phase aqueuse et la phase organique, à une température ambiante, à l'aide d'un agitateur IKA HS501 digital (IKA Labortechnik) fonctionnant à 280 tr/ mn. Après la décantation (environ 15mn) les deux phases sont séparées. Les volumes des deux phases à l'équilibre sont mesurés. Le pH de la phase aqueuse avant et après l'extraction est mesuré avec un pH-mètre WTW Microprocesseur équipé d'une sonde de compensation de température. La concentration d'acide dans la phase aqueuse est déterminée par HPLC. La concentration initiale en acide ainsi que celle à l'équilibre dans phase aqueuse est déterminée par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).

Les valeurs expérimentales obtenues au cours de ces manipulations de ce chapitre sont données dans l'Appendice C.

4.3 Description des équations du mécanisme d'extraction

On suppose qu'il y a interaction entre l'extractant et l'acide organique avec la formation de liaison d'hydrogène ou de paire d'ions suivant les équations [133] :

a- formation de liaison d'hydrogène



b- formation par paire d'ions



D'où : \overline{E} représente l'extractant,

\overline{HA} représente l'acide organique

$\overline{E : HA}$ et $\overline{EH^+ A^-}$ représentent le produit de réaction de la liaison d'hydrogène et la formation de paire d'ions respectivement.

La barre au dessus indique les espèces dans la phase organique et les termes entre crochet représentent la concentration des espèces.

Dans ce cas, quand les concentrations de l'extractant et du produit de réaction dans la phase aqueuse sont négligeables selon la loi d'action de masse, on peut écrire les équations suivantes :

De l'équation (4.1)

$$K_{E(\overline{E:HA})} = \frac{[\overline{E : HA}]}{[\overline{E}][HA]} \quad (4.3)$$

Dans lequel :

$$K_{E(\overline{E:HA})} [\overline{E}] = \frac{[\overline{E : HA}]}{[HA]} = \frac{[\overline{E : HA}]}{CHA(1-\alpha)} = \frac{m_{(E:HA)}}{(1-\alpha)} = P_{(E:HA)} \quad (4.4)$$

De l'équation (4.2) on a:

$$K_{E(\overline{EH^+ A^-})} = \frac{[\overline{EH^+ A^-}]}{[\overline{E}][H^+][A^-]} = \frac{[\overline{EH^+ A^-}]}{[\overline{E}]K_a[HA]} \quad (4.5)$$

$$K_{E(\overline{EH^+ A^-})} K_a [\overline{E}] = \frac{[\overline{EH^+ A^-}]}{[HA]} = \frac{[\overline{EH^+ A^-}]}{CHA(1-\alpha)} = \frac{m_{(EH^+ A^-)}}{(1-\alpha)} = P_{(EH^+ A^-)} \quad (4.6)$$

Lequel on a :

$$\frac{m_E}{(1-\alpha)} = \frac{m_{(E:HA)} + m_{(EH^+ A^-)}}{(1-\alpha)} = p_e = P_{(E:HA)} + P_{(EH^+ A^-)} = (K_{E(\overline{E:HA})} + K_{E(\overline{EH^+ A^-})} K_a) [\overline{E}] = K_E [\overline{E}] \quad (4.7)$$

D'où :

$K_{E(\overline{EH^+ A^-})}$ et $K_{E(\overline{E:HA})}$ sont les constantes d'extraction partielle à l'équilibre de paire d'ions et la formation de liaison d'hydrogène respectivement.

K_a Est la constante de dissociation de l'acide mono carboxylique.

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \text{ L'expression de la fraction molaire des molécules dissociées.}$$

$CHA = [HA] + [A^-]$ représente la concentration totale en acide dans la phase aqueuse.

$m = \frac{\overline{CHA}}{CHA}$ Le coefficient de distribution total donné par le rapport entre la concentration totale d'acide dans la phase organique et la concentration totale d'acide dans la phase aqueuse.

$m_{(E:HA)} = \frac{\overline{[E:HA]}}{CHA}$ et $m_{(EH^+A^-)} = \frac{\overline{[EH^+A^-]}}{CHA}$ représentent les coefficients de distribution partiels qui sont représentés par le rapport de la concentration qui correspond au produit de réaction dans la phase organique et la concentration totale d'acide dans la phase aqueuse..

$m_E = \frac{\overline{[EH:A]} + \overline{[EH^+A^-]}}{CHA}$ représente la somme des coefficients de distribution partiels.

On introduit un facteur définit comme étant le coefficient de distribution particulier du produit de réaction représenté par (p) :

$p_{(E:HA)} = \frac{\overline{[E:HA]}}{[HA]}$ est le coefficient de distribution particulier du produit de réaction avec

la formation de la liaison d'hydrogène qui est exprimé par le rapport entre les concentrations du produit de réaction formé par la liaison d'hydrogène dans la phase organique et la concentration des molécules non dissociées dans la phase aqueuse.

$p_{(EH^+A^-)} = \frac{\overline{[EH^+A^-]}}{[HA]}$ - est le coefficient de distribution particulier du produit de réaction

avec la formation de paire d'ions qui est exprimé par le rapport entre les concentrations du produit de réaction avec la formation de paire d'ions dans la phase organique et la concentration des molécules non dissociées dans la phase aqueuse.

$p_e = p_{(EH^+A^-)} + p_{(E:HA)} = \frac{\overline{[EH^+A^-]} + \overline{[E:HA]}}{[HA]}$ - est la somme des coefficient de

distribution particulier du produit de réaction qui est donné par le rapport entre la concentration totale du produit de réaction dans la phase organique et la concentration totale des molécules non dissociées dans la phase aqueuse.

Les termes entre crochet représentent la concentration molaire.

Dans certaines publications, il est supposé que seules les molécules non dissociées sont extraites [34, 72, 87,89]. D'après la forme des équations (4.4, 4.6 et 4.7), le coefficient de distribution total diminue lorsque le pH de la solution initiale augmente. Dans les deux cas (extraction des molécules non dissociés ou extraction des ions) le coefficient de distribution correspondant dépend de la concentration de l'extractant à l'équilibre et son évolution sur une droite de pente égale à la constante d'extraction partielle (éq.4.4 et éq.4.6). Le coefficient de distribution correspondant est défini par la concentration d'acide extrait qui dépend de l'acidité (concentration des protons) de la phase aqueuse [44, 86, 87, 104, 117, 120, 130,131].

Lorsque le modificateur et le diluant n'ont pas d'influence sur la capacité d'extraction ou le mécanisme d'extraction, mais seulement sur le soluté qui est extrait par extraction physique, suivant l'équation :

$$p = \frac{m}{(1-\alpha)} = K_E[\bar{E}] + p_M \frac{\bar{V}_M}{V} + p_D \frac{\bar{V}_D}{V} = K_E M \frac{\bar{V}_E}{V} + p_M \frac{\bar{V}_M}{V} + p_D \frac{\bar{V}_D}{V} \quad (4.8)$$

Avec :

$m_M = \frac{[\overline{HA}]_M}{CHA}$ et $m_D = \frac{[\overline{HA}]_D}{CHA}$ sont les coefficients de distribution présentés par le rapport entre la concentration d'acide extrait dans la fraction volumique du modificateur et du diluant respectivement et la concentration totale d'acide dans la phase aqueuse.

$p_M = \frac{[\overline{HA}]_M}{[HA]}$ et $p_D = \frac{[\overline{HA}]_D}{[HA]}$ sont les constantes de distribution particulier lesquelles sont présentées par le rapport entre la concentration des molécules d'acide extrait dans la fraction volumique du modificateur et du diluant, respectivement, et la concentration d'acide non dissociée dans la phase aqueuse.

$p = p_{(E:HA)} + p_{(EH^+A^-)} + p_M + p_D$ le coefficient de distribution total particulier qui est donné par le rapport entre la concentration totale d'acide extrait sous toute forme dans la phase organique et la concentration d'acide non dissociée dans la phase aqueuse.

M : est la concentration molaire de l'extractant pure.

\bar{V} : est le volume de la phase organique.

Les termes: E , M , et D représentent l'extractant, modificateur et diluant, respectivement,

L'équation (4.8) devient alors:

$$m = K_E[\bar{E}](1 - \alpha) + m_M \frac{\bar{V}_M}{\bar{V}} + m_D \frac{\bar{V}_D}{\bar{V}} \quad (4.9)$$

Cette équation (4.9) a permis de tirer des conclusions sur le pouvoir extractif de la phase organique. Compte tenu de la présence de deux paramètres indépendants dans le second terme de l'équation, on n'a pas pu tirer une conclusion relative à l'influence d'un paramètre, pris individuellement, sur le coefficient de distribution total. La présence de la fraction non dissociée $(1 - \alpha)$ de molécules dans le premier terme ne permet pas d'expliquer rigoureusement l'influence de la concentration de l'extractant ou des fractions volumiques du diluant et du modificateur sur le coefficient de distribution total figurant dans l'équation (4.8).

Conformément à l'équation (4.8) et en gardant constant l'un des paramètres, la relation entre (p) et l'autre paramètre serait une ligne droite. Cependant, si cette dépendance est non linéaire cela se traduit par l'influence du diluant, du modificateur ou des deux sur le comportement de l'extractant. Un fort écart à partir d'une ligne droite signifie une grande influence du diluant et du modificateur sur l'extraction. Pour cette raison, les résultats expérimentaux de cette étude sont présentés sous deux formes distinctes : influence de la composition de la phase organique sur (m) et sur (p) .

Selon l'équation (4.8), l'influence du diluant ou du modificateur devient positif et non négatif car les coefficients de distribution ne sont jamais négatifs. On voit dans cette présente étude comme dans les précédents travaux [63], le diluant ou le modificateur a une influence négative sur le coefficient de distribution total si nous supposons que le mécanisme d'extraction se déroule selon les équations de (4.1 à 4.9). La raison est que ces équations ne prennent pas en considération le mécanisme réel de l'extraction et ne tiennent pas compte de la concentration de l'extractant et du produit de réaction dans la phase aqueuse.

4.4 Extraction de l'acide lactique

4.4.1 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) sur le coefficient de distribution

Dans cette étape nous étudions l'influence de différents alcools (hexanol-1, octanol-1, décanol-1) comme modificateur sur la capacité d'extraction des deux extractants en fonction de la fraction volumique de l'extractant et le rapport volumique entre l'extractant et le modificateur qui est égal à 1. Les résultats expérimentaux de l'influence du coefficient de distribution total (m) sur la concentration de l'extractant (en %v/v) sont représentés par la Fig.4.1a pour la TIOA et par la Fig.4.2a pour la TOA [133].

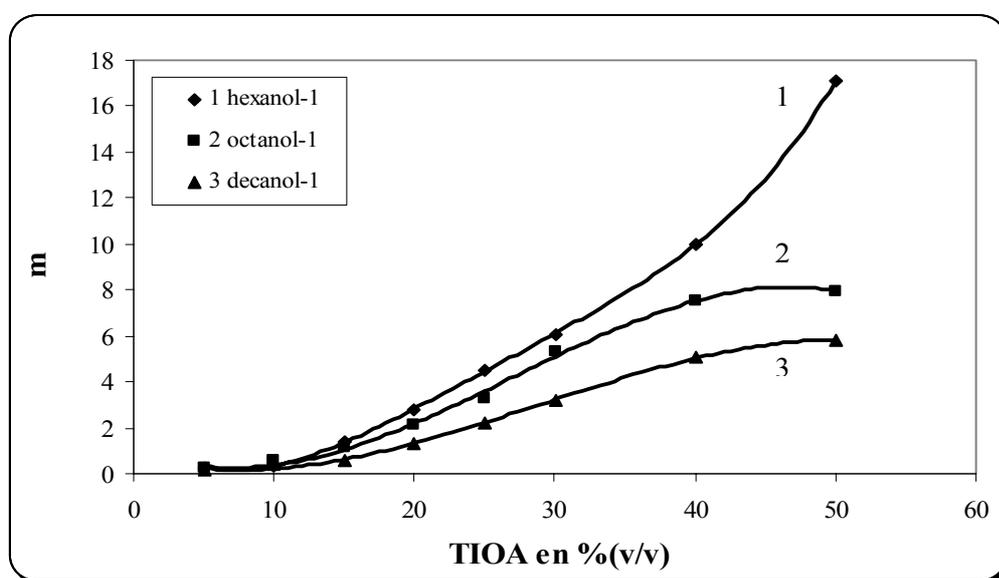


Figure 4.1a: Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution total (m). Rapport volumique entre l'extractant et le modificateur = 1. Composition de la phase organique: TIOA, modifier (hexanol-1, ou octanol-1, ou décanol-1) et diluant (dodécane). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.33 à 8.20 g/L. 1 (♦) hexanol-1, 2 (■) octanol-1, 3 (▲) décanol-1

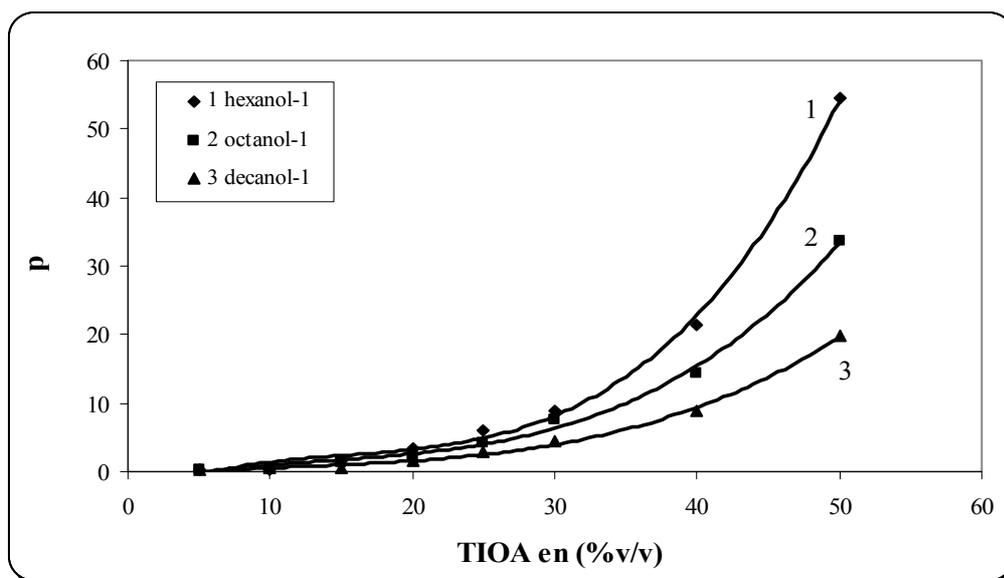


Figure 4.1b: Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution particulier (p). Rapport volumique entre l'extractant et le modificateur=1 Composition de la phase organique: TIOA, modifier (hexanol-1, ou octanol-1, ou decanol-1) et diluant (dodécane). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse = 7.33 à 8.20 g/L. 1 (◆) hexanol-1, 2 (■) octanol-1, 3 (▲) decanol-1

Pour les deux amines le coefficient de distribution total (m) dépend du type d'alcool utilisé mais cette influence est plus prononcée dans le cas d'absence du dodécane (50%v/v amine). Les courbes ne sont pas similaires entre eux dans la (Figure.4.1a). On remarque un écart entre l'hexanol-1 et les deux autres alcools. Pour la TOA (Figure.4.2a), l'écart est plus prononcé entre le décanol-1 et les deux autres alcools.

D'après les résultats expérimentaux, on voit l'effet de la concentration de l'extractant et du modificateur sur le coefficient de distribution particulier total (p). L'allure des courbes de la Figure .4.1b diffère de celle de la Figure.4.1a. Autre remarque : les valeurs du coefficient de distribution particulier total ($p = \frac{\overline{CHA}}{[HA]}$) sont plus élevées que les valeurs du coefficient de distribution total ($m = \frac{\overline{CHA}}{\overline{CHA}}$), lorsqu'on augmente la concentration de l'extractant. L'allure des courbes dépend du modificateur dans l'ordre hexanol-1>octanol-1>décanol-1.

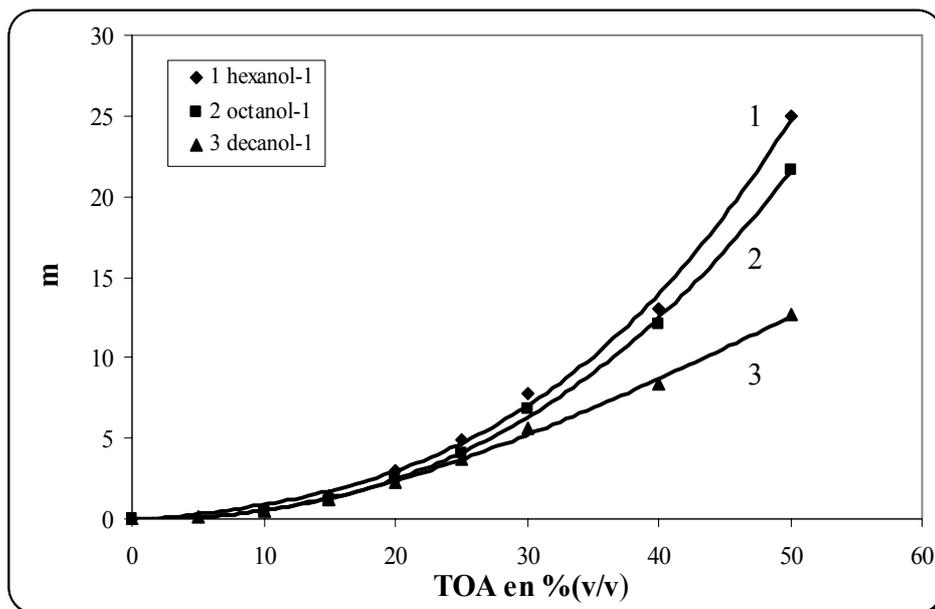


Figure 4.2a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution total (m). Rapport volumique entre l'extractant et le modificateur =1. Composition de la phase organique: TOA, modifier (hexanol-1, ou octanol-1, ou decanol-1) et diluant (dodécane). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse =7.46 à 9.37 g/L. 1(♦)hexanol-1, 2 (■) octanol-1, 3(▲) decanol-1

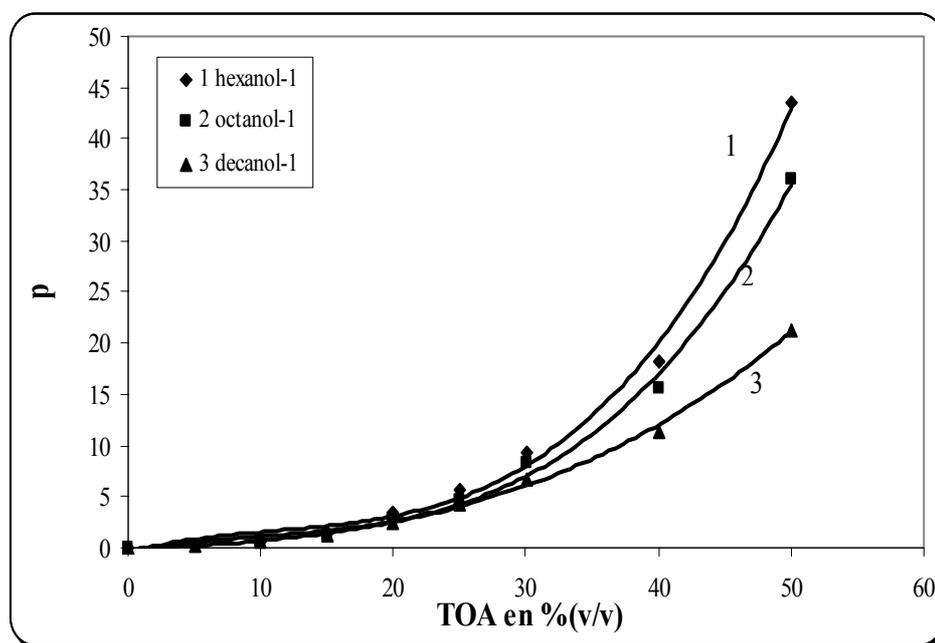


Figure 4.2b: Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution particulier (p). Rapport volumique entre l'extractant et le modificateur =1. Composition de la phase organique: TOA, modifier (hexanol-1, ou octanol-1, ou decanol-1) et diluant (dodécane). La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse =7.46-9.37 g/L. 1(♦) hexanol-1, 2 (■) octanol-1, 3 (▲) decanol-1

De la même façon, l'influence des alcools sur le coefficient de distribution total (m) est observé pour l'extraction de l'acide lactique au moyen de TOA (Figure 4.2a). Ces résultats présentent l'influence de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p) (Figure 4.2b), et l'allure des courbes est la même que dans (Figure 4.2a).

Quelle est la raison de cette différence de performance entre les deux amines et entre les deux coefficients de distribution ? L'explication réside à notre sens, dans le fait que les deux amines pressentent un produit de réaction dans la phase aqueuse, lequel produit a un effet significatif sur le pH de la solution. En l'absence d'autre cation, l'acidité est directement proportionnelle à la concentration totale d'acide. Par conséquent, la concentration des molécules non dissociées est aussi directement proportionnelle à la concentration totale d'acide. Dans ce cas, l'allure de m en fonction de $[\bar{E}]$ et p en fonction de $[\bar{E}]$ est la même. Dans ce cas, on a observé que, les deux amines étant des bases fortes de Lewis conjuguées à la présence des molécules de l'extractant et / ou du produit de réaction dans la phase aqueuse, a une influence significative sur le pH et sur la concentration des molécules non dissociées, respectivement. La figure.4.1a et la Figure.4.2a, montrent que la capacité d'extraction de TIOA est plus faible que celle de TOA. Cependant, si nous comparons les figures (4.1b et 4.2b), on voit que le coefficient de distribution particulier total avec le decanol-1 comme modificateur est plus élevé pour la TIOA que pour la TOA.

La raison est que la TIOA rend l'acidité de la phase aqueuse moins forte que celle de la TOA. Les valeurs calculées de la concentration des molécules non dissociées d'acide sont en accord avec les valeurs mesurées de pH, sans en tenir compte de la concentration du produit de réaction.

Pour le cas observé ($\bar{V}_E = \bar{V}_M$), d'après l'équation (4.8), la transformation devient :

$$p = (K_E M + p_M - 2p_D) \frac{\bar{V}_E}{V} + p_D \quad (4.10)$$

Cette équation correspond à une ligne droite. Suivant les formes des figures.4.1 et 4.2 que l'effet de l'équation (4.10) n'est pas une ligne droite. Les points expérimentaux ajustés, supposé un jeu des équations comme l'équations 4.1 et 4.2 ou n molécules de l'extractant sont associées à q molécules ou ions de l'acide, mais dans cette méthode, on a pas expliquer ni la différence entre la mesure et les valeurs théoriques du pH, non plus

l'influence du modificateur ou du diluant sur la capacité d'extraction de la phase organique. Les (Figures 4.1 et 4.2) ne donnent pas des informations réelles de l'influence du modificateur sur la capacité d'extraction de l'extractant car la présence du diluant dans la phase organique a aussi une influence sur l'extraction. Donc, nos investigations ultérieures sont effectuées à une concentration constante en acide et la composition de la phase organique contient deux composants ou trois composants. Le decanol-1 est choisi comme modificateur car il est insoluble dans l'eau. Les expériences effectuées par la TIOA et l'alcool en absence du diluant inerte (dodécane), la phase aqueuse n'est pas tout à fait transparente à l'équilibre, lequel nous attribuons à la phase aqueuse une surcharge du produit de réaction. Nos expériences montrent que lorsque le rapport volumique entre la phase organique et la phase aqueuse augmente, la phase aqueuse devient claire et vice versa.

Si l'alcool est mélangé avec de l'eau, la phase aqueuse est claire mais en l'absence de l'acide lactique. L'interaction entre l'acide et l'alcool est mise en évidence.

Cependant, en présence du dodécane dans une concentration appropriée, la phase aqueuse reste transparente. Dans ce cas le diluant n'est pas considéré comme inerte, car il extrait aussi le produit de réaction [133].

4.4.2 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) en présence du dodécane sur le coefficient de distribution

Les résultats expérimentaux de l'extraction de l'acide lactique en présence d'un extractant et d'un diluant (le dodécane), sont illustrés par le coefficient de distribution total (m) en fonction de la concentration de l'extractant (courbe 1 pour TIOA et courbe 2 pour TOA). Lorsque la phase organique est composée de l'extractant et du diluant, la capacité d'extraction de l'extractant est plus faible (Figure 4.3a). Comme on devrait s'y attendre, l'efficacité maximale est à 100% en amine. En l'absence du modificateur, la TIOA extrait mieux l'acide lactique qu'avec la TOA. IL n'y a pas d'écart important entre les valeurs de (m) et de (p) pour la TOA. Dans le cas de TIOA, le rapport des valeurs entre (m) et (p) augmente avec l'augmentation de la concentration d'amine. Cela est dû à la forte variation du pH. Lorsque la TIOA est utilisée de 70 et 90 % v/v de TIOA, (de 30 et 10 % v/v du dodécane, respectivement), la phase aqueuse devient trouble (opaque). La dispersion de la phase organique est plus stable à ces concentrations. La dépendance

observée, est que ces deux courbes ne donnent pas des lignes droites. Pour les conditions expérimentales ($\bar{V}_M = 0$) l'allure de l'équation (4.8) se transforme en :

$$p = (K_E M - p_D) \frac{\bar{V}_E}{\bar{V}} + p_D \quad (4.11)$$

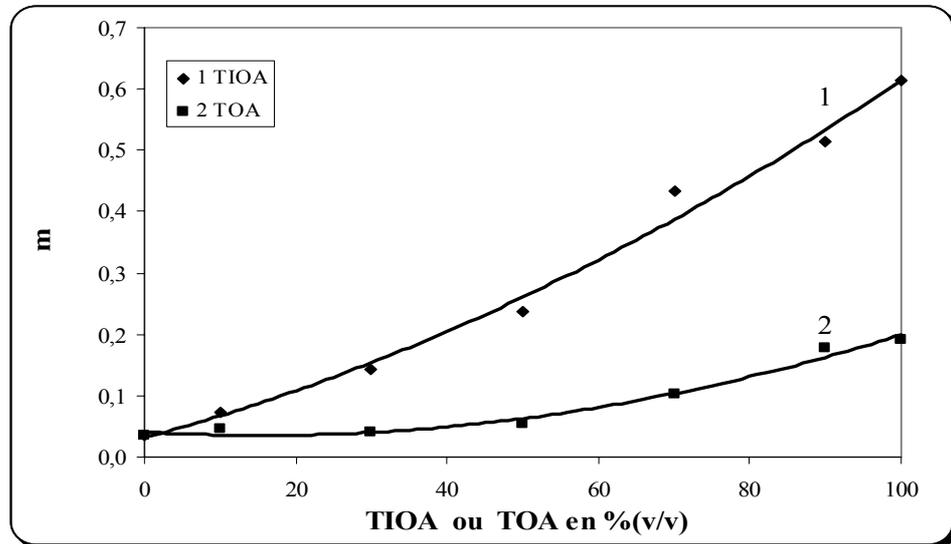


Figure 4.3a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m). La composition de la phase organique : extractant TIOA ou TOA et dodécane. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse = 7.81g/L. Courbe 1 (♦) -TIOA, Courbe 2(■) -TOA

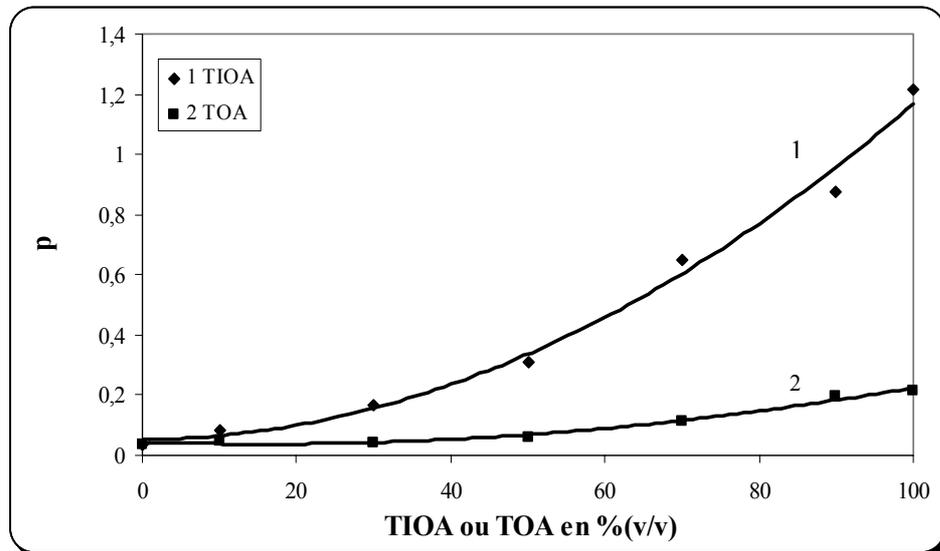


Figure 4.3b: Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p). La Composition de la phase organique: extractant TIOA ou TOA et dodécane. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse =7.81 g/L. Courbe 1 (♦) -TIOA, Courbe 2(■) -TOA

Selon l'équation (4.11), la courbe de p en fonction de $(\frac{\bar{V}_E}{V})$ donne une ligne droite.

La déclinaison positive de la ligne droite implique une influence négative du diluant inerte sur la capacité d'extraction de la phase organique. Ces résultats expérimentaux ne prouvent pas l'hypothèse que la concentration de l'extractant et du produit de réaction dans la phase aqueuse soient négligeables [133].

4.4.3 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) en présence du décanol-1 sur le coefficient de distribution

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la (Fig.4.4). En l'absence du dodécane dans la phase organique, se pose une question intéressante : Pourquoi l'extractant faible devient fort en présence du decanol-1 ? (Fig.4.4a). L'effet est évident du modificateur, lorsqu'on compare les (Figs.4.3 et 4.4). Cet effet est expliqué par l'augmentation de la solubilité du complexe entre l'amine et l'acide qui est la raison de sa solvatisation par le modificateur [45, 69, 74,121-123].

Dans cette méthode la précipitation ou la formation de la seconde couche dans la phase organique est évité. L'augmentation du coefficient de distribution qui est dû à la présence du modificateur l'explique par la présence des espèces extraites dans la phase aqueuse. La compétitivité de la théorie de complexation /solvatation d'extraction par solvant est développée pour expliquer quantitativement l'influence du diluant actif sur l'extraction [120 ,131]. Cette théorie prévoit un effet de distribution antagoniste ou d'un effet de synergie du solvant active sur un extractant essentiel d'amine. Mais si la phase organique contient seulement l'extractant et le modificateur, l'influence du coefficient de distribution sur la concentration de l'extractant a un maximum à 50 %(v/v). Cela est dû à un effet positif du modificateur. Lorsque la concentration de l'extractant est supérieure à 50%(v/v), on observe un effet négatif du modificateur. Nos expériences, ont montré l'influence du modificateur sur la capacité d'extraction de l'extractant en absence du diluent inerte. Certains auteurs ont remarqué que ce maximum change toujours à des faibles concentrations de l'extractant [49, 65, 66, 71,87].

Ces points sont plus qu'un effet positif du modificateur. Le modificateur solvate les molécules d'acide lactique dans la phase aqueuse. Il a été constaté par Tamada et al. que le diluant active stabilise le complexe amine-acide formé par le complexe amine-acide-diluant actif, ou dans le présent cas le complexe amine-acide-alcool [69]. Par conséquent, la concentration du produit d'extraction dépend de la concentration du

modificateur. C'est le premier effet positif du modifieur. Le produit d'extraction est caractérisé par l'élévation du coefficient de distribution pour la composition du solvant et l'augmentation du modifieur. Ainsi, l'augmentation de la concentration du modificateur améliore la concentration des espèces extraites dans la phase organique. C'est le deuxième effet positif du modificateur. Le modificateur concerne aussi la basicité de l'amine [49]. Ce qui est le troisième effet positif du modificateur.

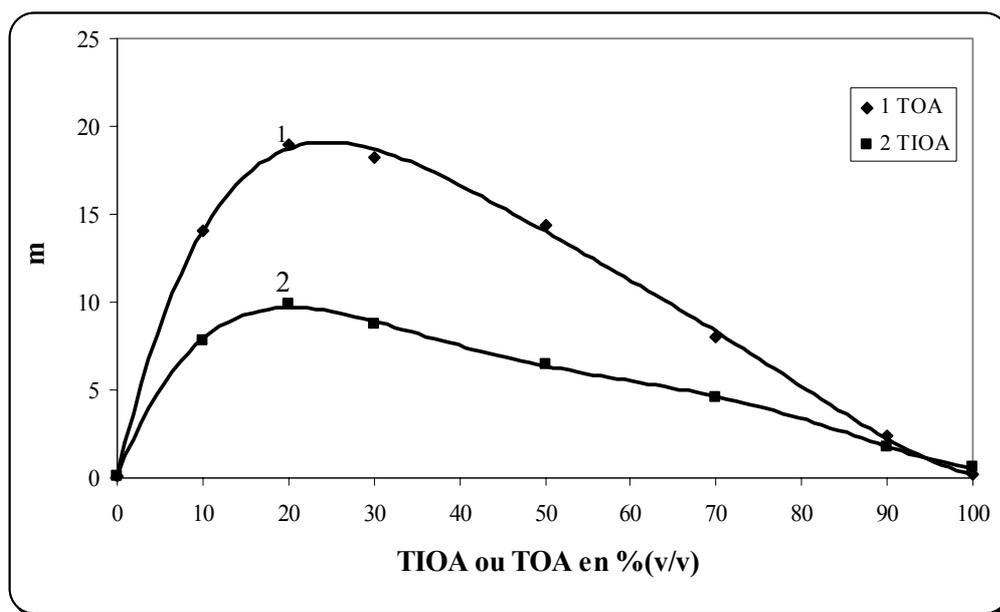


Figure 4.4a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m). La composition de la phase organique: extractant TIOA ou TOA et décanol-1. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse = 7.81 g/L. Courbe 1 (♦) –TOA, Courbe 2 (■) –TIOA.

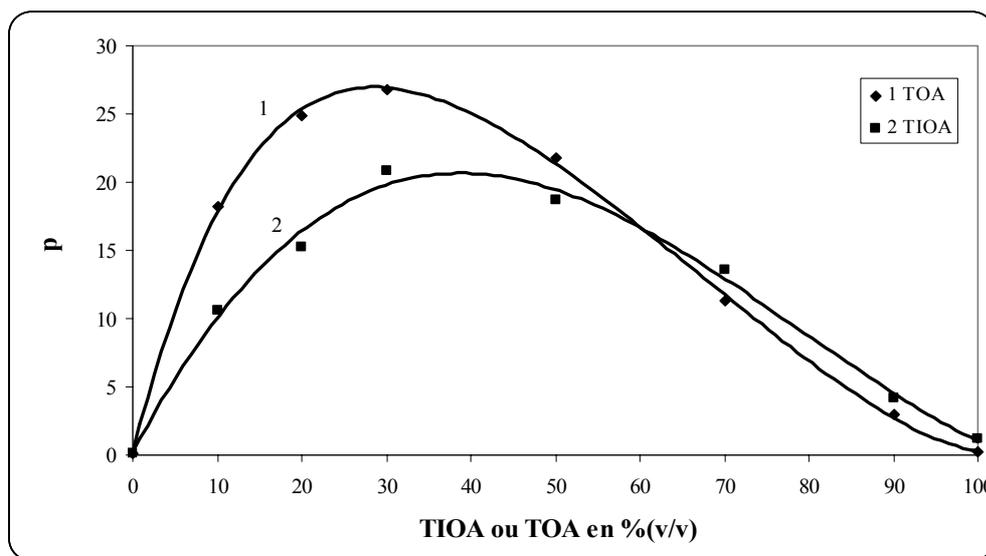


Figure 4.4b: Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p). La composition de la phase organique : extractant TIOA ou TOA et décanol-1. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse =7.81g/L.Courbe1 (◆)-TOA, Courbe 2 (■)-TIOA.

Le modificateur concerne aussi la constante de dissociation d'acide à l'équilibre. Le principal facteur pour diminuer l'acidité dans la phase aqueuse de la solution est la protonation de l'extractant (amine). Dans la (Fig.4.4a), le coefficient de distribution de l'acide lactique pour la TOA (courbe1) et pour TIOA (courbe2) passent par maximum, lequel apparaît à 20%(v/v) en amine et 80 % (v/v) en décanol-1. L'intervalle favorable, de la concentration pour les deux amines est large de 10%(v/v) à 50%(v/v) pour l'amine est de 90%(v/v) à 50%(v/v) pour le décanol-1, respectivement.

Le rapport correspondant de la fraction volumique de la phase organique est une variation significative (de 9 à 1), mais ce n'est pas le cas du coefficient de distribution. L'augmentation de la concentration en amine au dessus de 20%(v/v) n'améliore pas l'extraction dans l'absence du dodécane. Dans cet intervalle l'effet de synergie du modificateur est observé.

Pour les deux amines le maximum du coefficient de distribution total apparaît à la concentration de l'extractant à 20%(v/v). On en déduit d'après la (Fig.4.4b), que l'influence du coefficient de distribution particulier total (p) en fonction de la concentration de l'extractant est dû à la présence du décanol-1. L'allure des courbes est la même pour les deux extractants.

Les valeurs des coefficients de distribution total et particulier de l'extraction de l'acide lactique avec la TOA en présence du décanol-1 n'ont pas une différence

significative et le maximum d'extraction reste à 20% (v/v) en TOA. Dans le cas de la TIOA, on a une large différence entre les deux coefficients dans la région maximale de capacité d'extraction. Le rapport du coefficient de distribution particulier total est 2 fois plus à 30 % (v/v) de TIOA. La valeur maximal de (p) est à 30%(v/v) en TIOA, au de là de cette valeur, on observe un effet négatif de l'extractant. Cette influence de TIOA en acidité de la phase aqueuse (différence entre les valeurs théorique et mesurée du pH.) est plus élevée que celle du TOA. La différence, entre les valeurs du coefficient de distribution total et particulier devient aussi élevée, qui résume les effets positifs du modificateur.

4.4.4 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) sur le coefficient de distribution à concentration en décanol-1 constante

Dans la suite de nos expériences, on a utilisé le modificateur (décanol-1) à concentration constante. Les résultats obtenus sont représentés par les (Figs.4.5 et 4.6) du TIOA et TOA, respectivement. Ces figures donnent des informations utiles de l'influence simultanée du diluant actif et diluant inerte sur la capacité d'extraction de la phase organique. Quand la TIOA est utilisée comme extractant le coefficient de distribution total (Fig.4.5a) passe par un maximum avec l'augmentation de la concentration de l'extractant pour une concentration de modificateur jusqu'à 30%(v/v). On ne peut pas expliquer cet effet par le changement de la concentration du modifieur, car cette dernière reste constante. La concentration du diluant inerte 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 a concentration élevée de l'extractant, le complexe extrait est soluble dans le modificateur mais pas dans l'extractant et le diluant inerte [133].

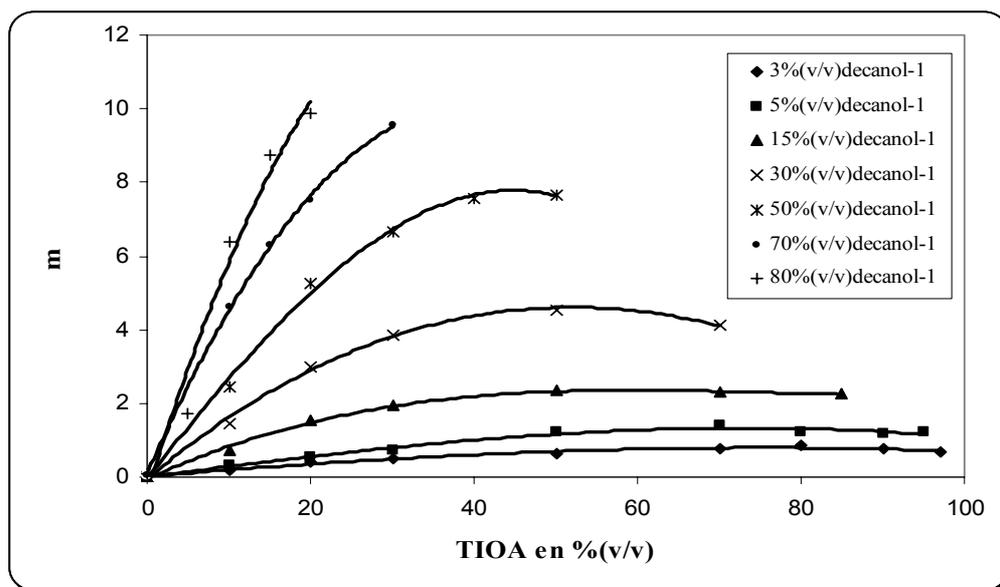


Figure 4.5a :Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m) à différentes concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodécane). Pourcentage volumique du décanol-1: (◆)- 3%, (■)-5%, (▲) - 15%, (x) - 30%, (⋈) - 50%, (●) - 70%,(+)-80%. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 8.30 à 9.40 g/L

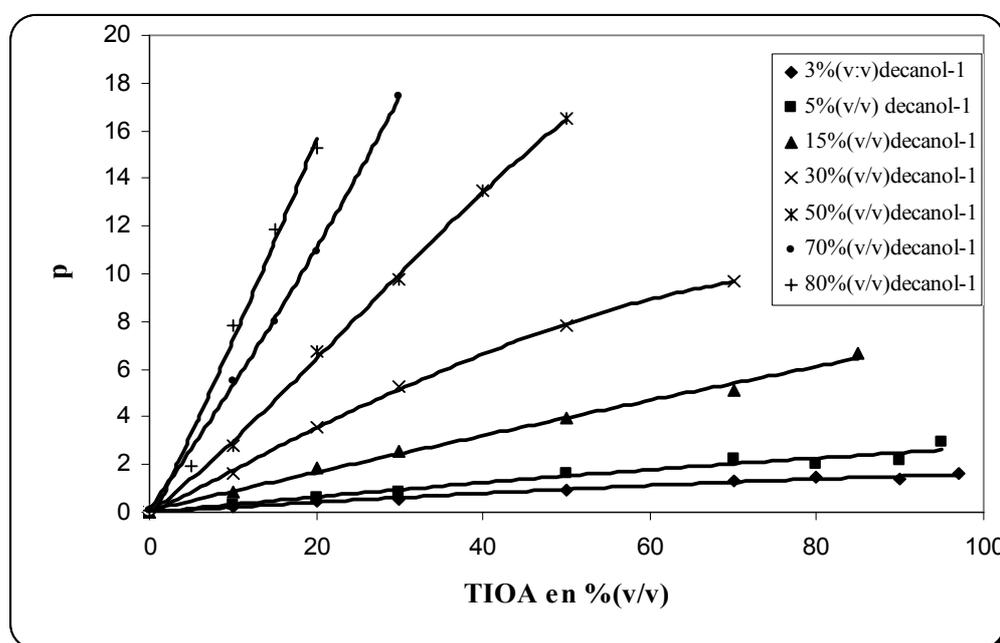


Figure 4.5b: Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différentes concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodécane). Pourcentage volumique du décanol-1: (◆)-3%, (■)-5%,(▲)-15%, (x)-30%, (⋈)- 50%,(●)-70%, (+)-80%.La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse: 8.30 à 9.40 g/L

Les courbes présentent la même forme pour des faibles concentrations du modificateur (moins de 15%(v/v)) pour les coefficients de distribution total et particulier avec la TOA (Figs.4.6a et 4.6b). L'interprétation des courbes est la même, comme dans le cas de TIOA est dû à la présence du modificateur. Les coefficients de distribution total avec la TOA sont espérés au-dessus qu'avec la TIOA.

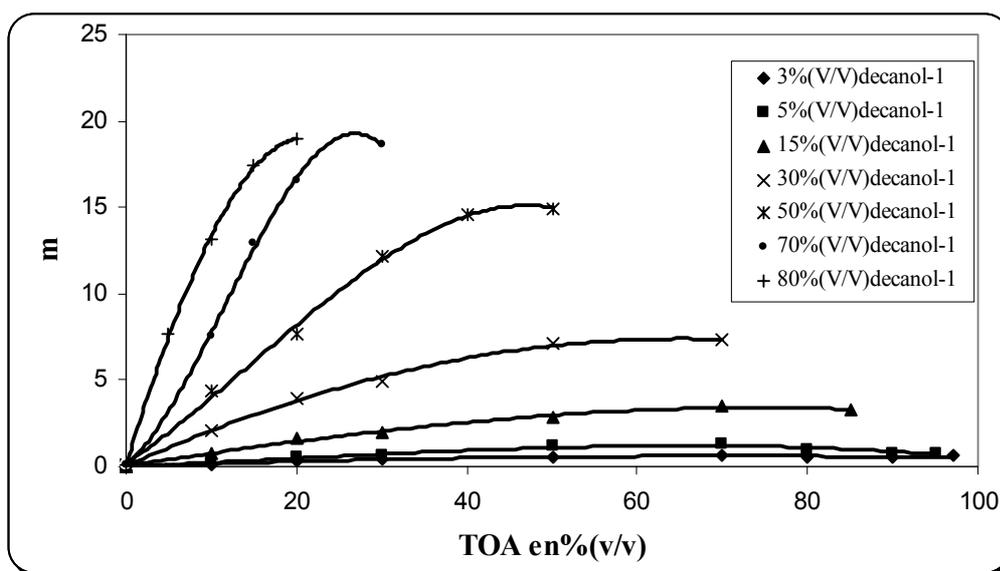


Figure 4.6a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m) à différentes concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodécane). Pourcentage volumique du décanol-1: (♦)- 3%, (■)-5%, (▲)-15%, (x)-30%, (⋈)-50%, (●)-70%, (+)-80%. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse: 8.30 à 10.1g/L.

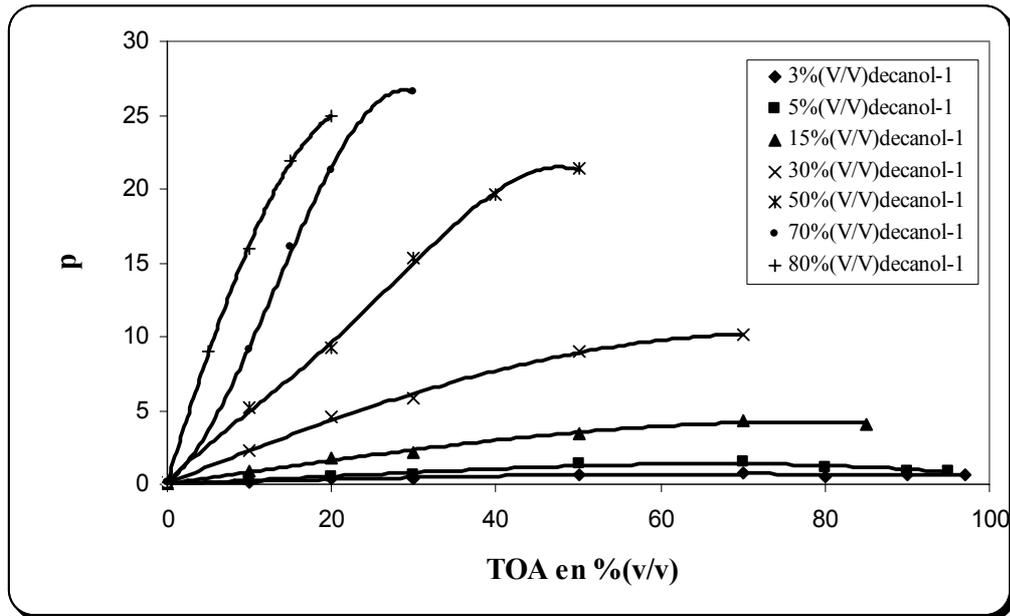


Figure 4.6b : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différentes concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodécane). Pourcentage volumique du décanol-1: (◆)- 3%, (■)- 5%, (▲)-15%, (x)- 30%, (⋈)- 50%, (●)- 70%, (+)-80%. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse 8.30 à 10.1 g/L.

Si le diluant est totalement inerte, $\bar{V}_M = const.$ et selon l'équation (4.9) :

$$p = (K_E M - p_D) \frac{\bar{V}_E}{V} + p_D \quad (4.12)$$

L'influence du coefficient de distribution particulier total sur le pourcentage de l'extractant est une ligne droite. La déclinaison négative de toutes les courbes de la ligne droite est une indication de l'influence positive du diluant inerte sur le coefficient de distribution en présence du modificateur, préjugant un produit de réaction dans la phase aqueuse [133].

4.4.5 Influence du coefficient de distribution sur le pourcentage volumique du modifieur en présence du diluant à différentes concentration constantes de l'extractant (TIOA ou TOA)

Les résultats expérimentaux expriment ainsi l'influence de la concentration du modificateur sur le coefficient de distribution total et particulier total à différents concentrations de l'extractant (10, 20, 30, 50 et 70%(v/v)) en présence du diluant inerte (Figs.4.7 et 4.8).

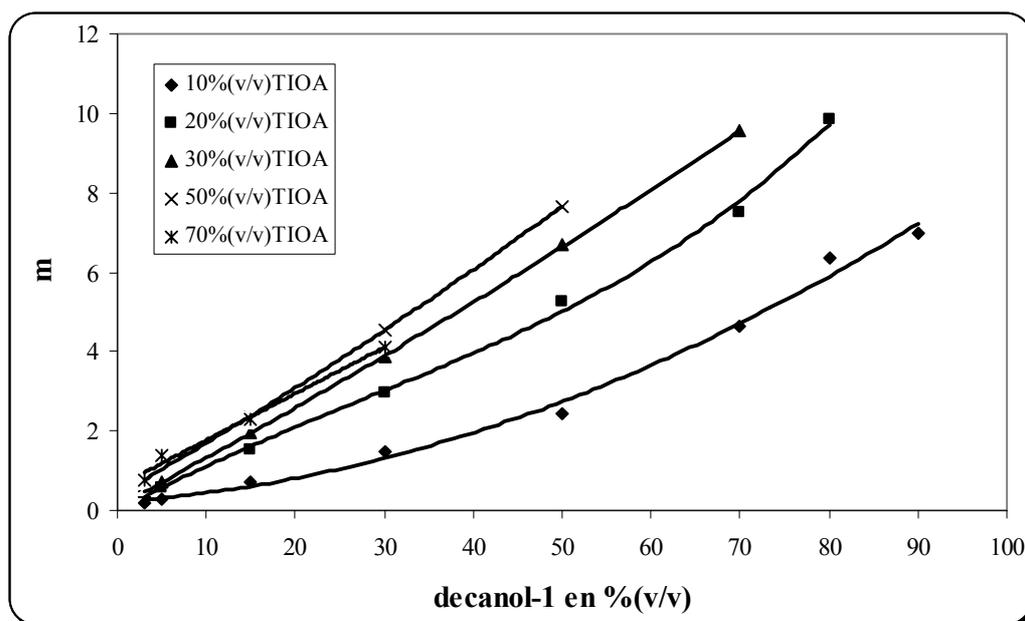


Figure 4.7a : Influence du pourcentage volumique du modificateur(décanol-1) à différentes concentration constantes de l'extractant (TIOA) en présence du diluant sur le coefficient de distribution total (m). Pourcentage volumique de l'extractant: (◆)-10%, (■)-20%, (▲)-30%,(x)- 50%, (⋈)-70%. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse 8.30 à 9.40 g/L

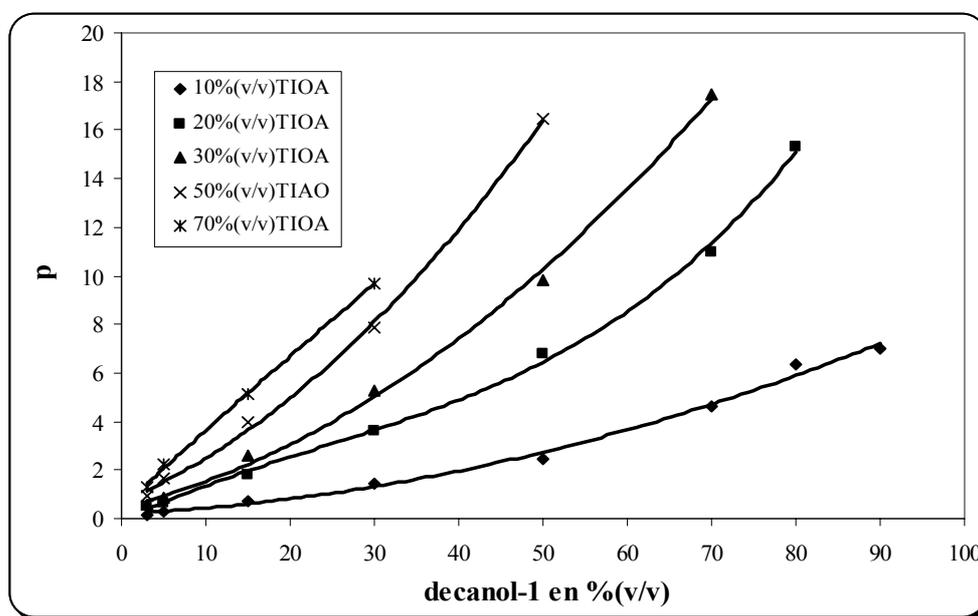


Figure 4.7b : Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) à différentes concentration constantes de l'extractant (TIOA) en présence du diluant sur le coefficient de distribution particulier total (p). Pourcentage volumique de l'extractant : (◆)-10%, (■)-20%, (▲)- 30%, (x)-50%, (⋈)-70%. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 8.30 à 9.40 g/L

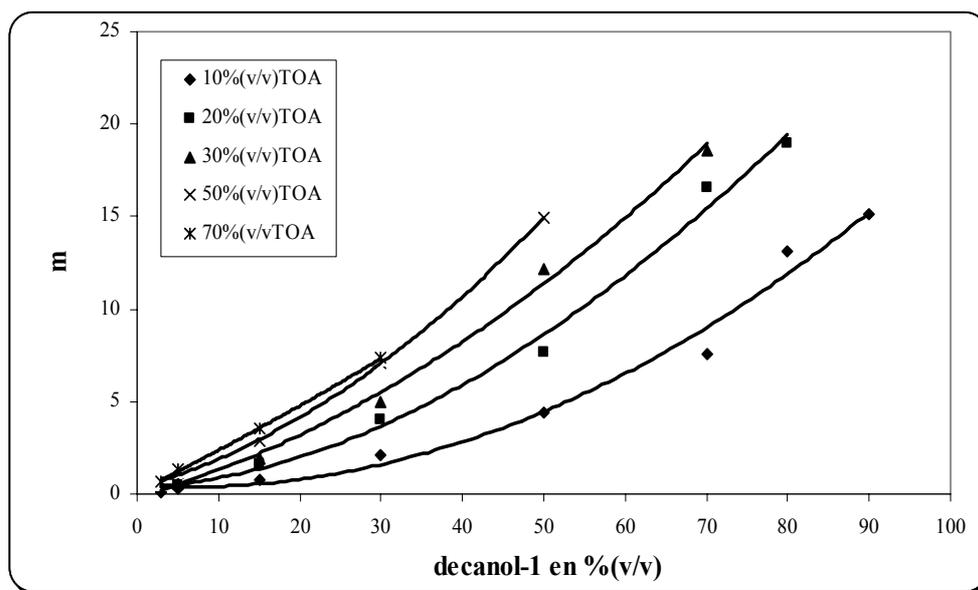


Figure 4.8a : Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) à différentes concentration constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant sur le coefficient de distribution total (m). Pourcentage volumique de l'extractant : (♦) -10%, (■) -20%, (▲) -30%, (x) -50%, (⋈) -70%. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse: 7.88 à 10.1 g/L.

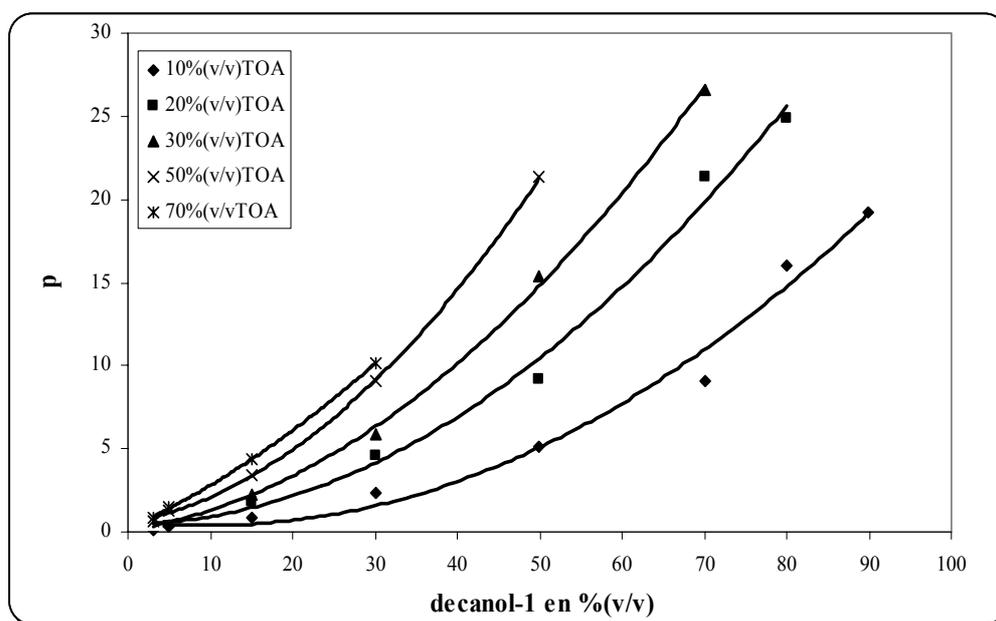


Figure 4.8b : Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) à différentes concentration constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant sur le coefficient de distribution particulier total (p). Pourcentage volumique de l'extractant : (♦) -10%, (■) -20%, (▲) -30%, (x) -50%, (⋈) -70%. La concentration initiale de l'acide lactique dans la phase aqueuse : 7.88 à 10.1 g/L.

La tendance observée de l'influence est la même pour les deux amines. Toutes les courbes ont une déclinaison positive de la ligne droite, plus prononcée pour des faibles concentrations en amines. Cela signifie que le complexe amine- acide- modificateur est plus soluble dans le décanol-1 que dans le dodécane [133].

4.4.6 Mise en évidence du produit d'interaction dans la phase aqueuse

Pour mettre en évidence l'existence du produit d'interaction dans la phase aqueuse à l'équilibre après l'extraction de l'acide lactique par la tri-iso-octylamine (TIOA) ou la tri-n-octylamine (TOA) en présence des diluants actif et inerte, on a fait varier la composition du solvant.

La procédure de la préparation d'échantillon est la même que précédemment avec un taux de solvant égal à 1, mais pour l'analyse on a fait des dosages de la phase aqueuse avant et après extraction par la soude (NaOH de concentration 0,0198N). Le volume de la phase aqueuse à doser est de 10ml.

L'allure de la courbe du dosage d'un monoacide par une base ne nous donne qu'un seul point d'inflexion à l'équilibre des phases organique et aqueuse. D'après nos résultats expérimentaux on constate que des courbes de dosage après extraction ont deux points d'inflexions suivant la composition de la phase organique que l'on explique par la présence d'un produit de réaction dans la phase aqueuse. Car l'analyse des échantillons par HPLC nous donne tout simplement la concentration de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse et par bilan massique la concentration dans la phase organique.

Le dosage de l'acide lactique avant l'extraction, ne nous donne qu'un seul point d'inflexion à l'équilibre des phases, ce qui est évident car c'est un monoacide fig. 4.9.

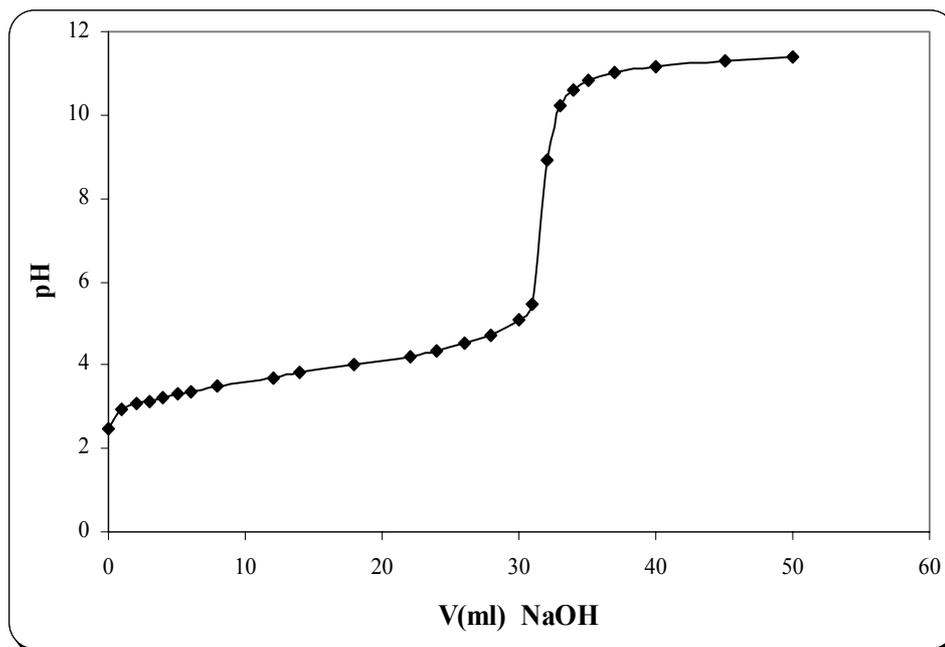


Figure 4.9 : Courbe de dosage de l'acide lactique avant l'extraction.
Masse de l'acide lactique initiale : 7,382g/l

Le dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant à 100%(v/v) en TOA, présente une courbe de titrage avec deux points d'inflexion que l'on peut expliquer par la présence du produit d'interaction dans la phase aqueuse à l'équilibre et qui n'est pas extrait par le solvant fig.4.10.

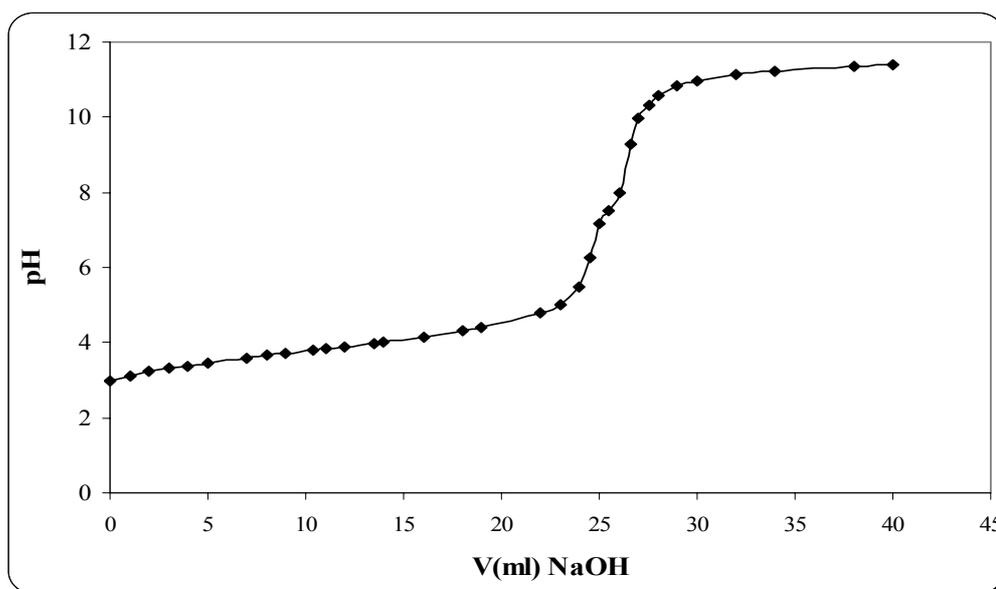


Figure 4.10 : Courbe de dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 100% v/v en TOA. Masse de l'acide lactique initiale : 7,382g/l. Masse de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse : 6,163g/l.

Le dosage de la phase aqueuse à l'équilibre après extraction de l'acide lactique par le solvant 100%v/v en TIOA, présente une même allure mais qui est plus accentuée que dans le cas de la TOA fig.4.11, ce que l'on peut justifier par les propriétés physico-chimique de l'amine tertiaire (extractant). On en déduit que la TIOA extrait mieux l'acide lactique que la TOA.

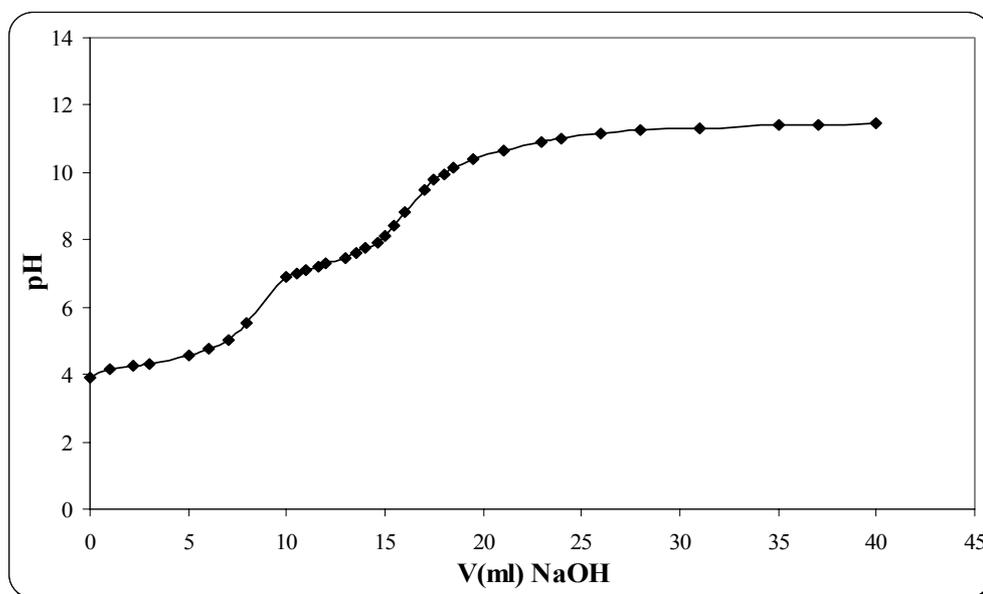


Figure 4.11 : Courbe de dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 100% v/v en TIOA. Masse de l'acide lactique initiale : 7,382g/l, Masse de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse : 4,677g/l.

Lorsqu'on a fait le dosage de la phase aqueuse à l'équilibre après extraction de l'acide lactique par le solvant de (30%v/v en TOA ou en TIOA + 70%v/v en décanol-1), le deuxième point d'inflexion sur la courbe est moins prononcé pour les deux extractants en présence du décanol-1, on en déduit que le produit d'interaction formé est soluble dans le modificateur (décanol-1). D'après les résultats expérimentaux sur la capacité d'extraction des deux extractants en présence du décanol-1, on en déduit même que la TOA extrait mieux l'acide lactique que la TIOA, est le cas inverse en absence du décanol-1(TIOA extrait mieux l'acide que la TOA). Donc le décanol-1 à un effet positif sur l'extractant.

Le dosage de la phase aqueuse à l'équilibre après extraction de l'acide lactique par le solvant (70%v/v en TIOA ou TOA +30%v/v du dodécane), montre que le deuxième point d'inflexion est plus prononcé dans le cas de la TIOA que dans celui de la TOA, le produit d'interaction n'est pas soluble dans le dodecane. De même la TIOA extrait mieux l'acide que la TOA en présence du dodecane figs.4.12 et 4.13.

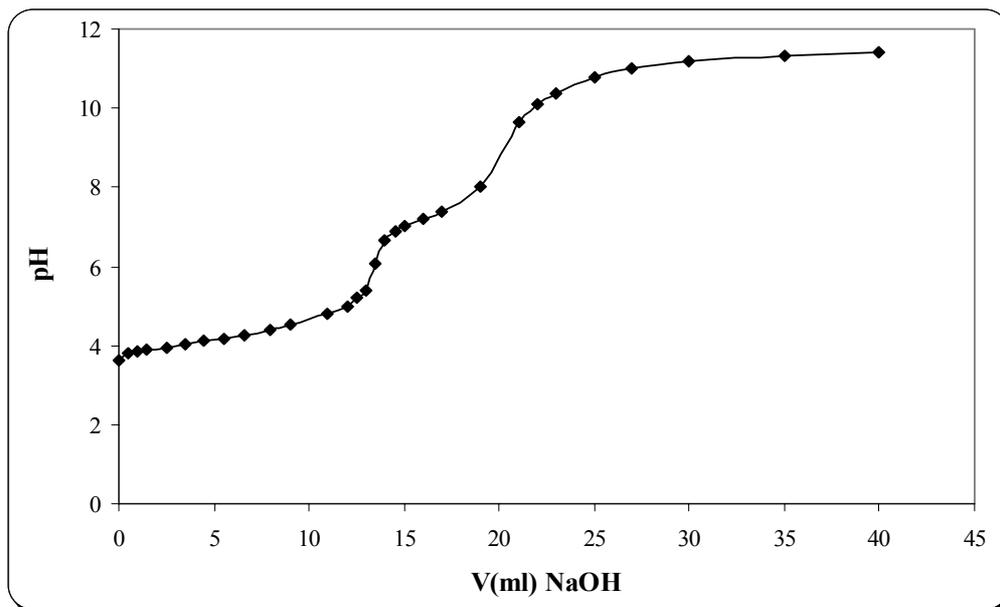


Figure 4.12 : Courbe de dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant :70%v/v en TIOA + 30% v/v en dodecane. Masse de l'acide lactique initiale:7,382 g/l, la masse de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse : 5,133g/l.

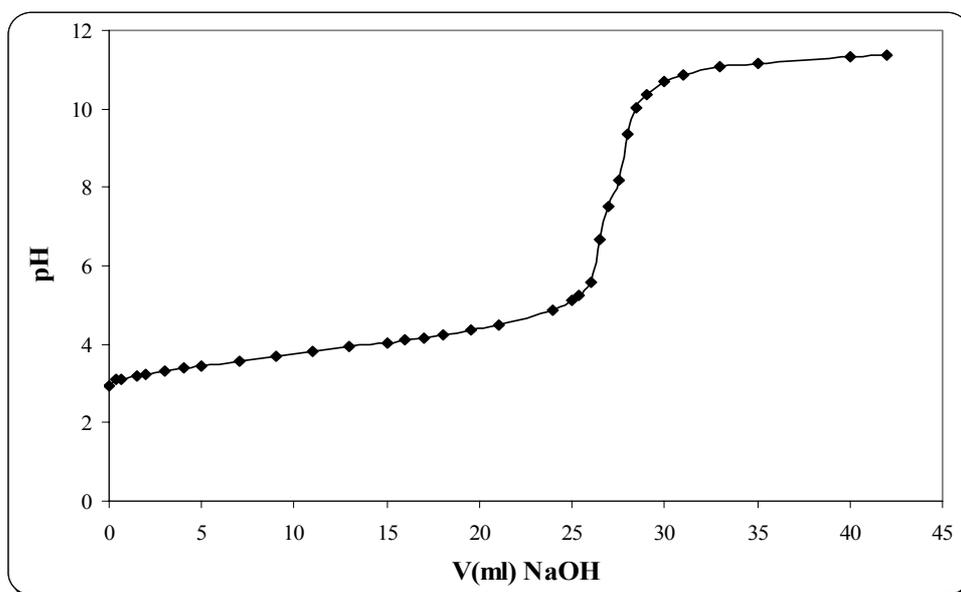


Figure 4.13 : Courbe de dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant :70% v/v en TOA + 30% v/v en dodecane. Masse de l'acide lactique initiale : 7,382g/l, la masse de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse : 6,42g/l

Le dosage de la phase aqueuse à l'équilibre après extraction de l'acide lactique par le solvant (70%v/v en TIOA ou TOA +15%v/v en décanol-1 + 15%v/v en dodecane), présente un point d'inflexion qui est plus prononcé dans le cas de TIOA ce qui est caractérisé par le produit d'interaction qui est plus important. Figs.4.14 et 4.15.

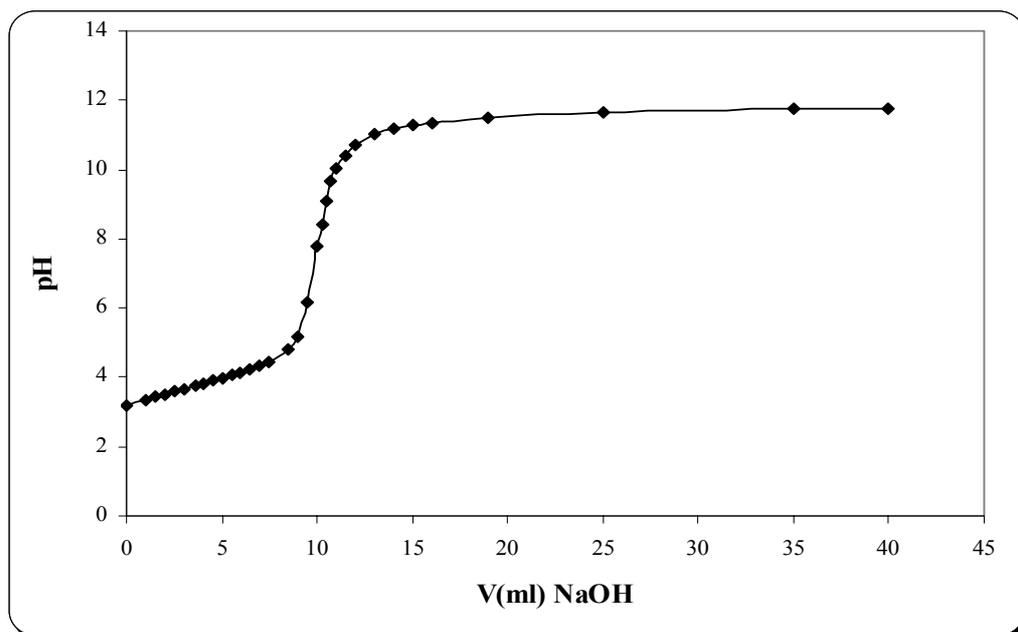


Figure 4.14 : Courbe de dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 70%v/v en TOA + 15% v/v en decanol-1 + 15 % v/v dodecane. Masse de l'acide lactique initiale : 7,65g/l, masse de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse : 1,941g/l

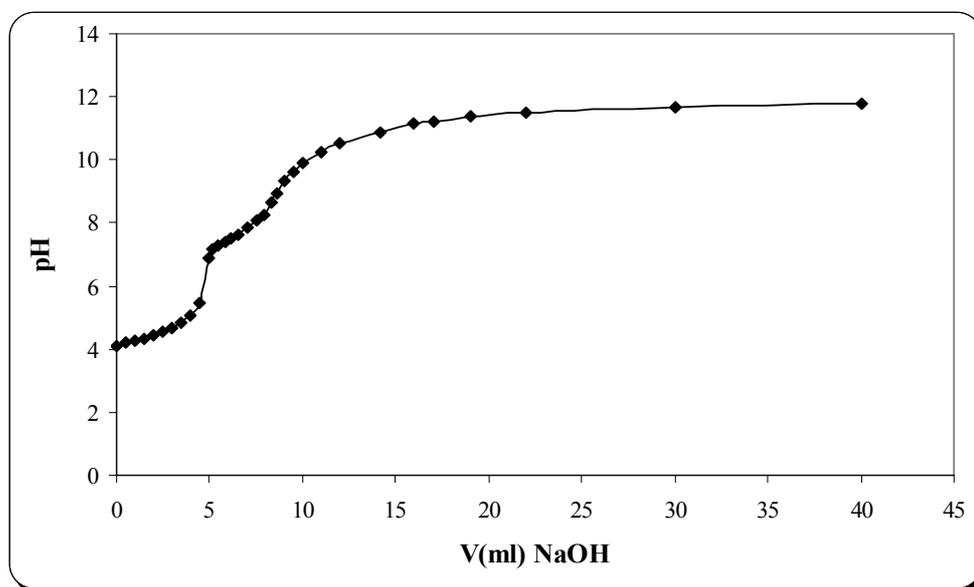


Figure 4.15 : Courbe de dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 70%v/v en TIOA + 15% v/v en decanol-1 + 15 % v/v dodecane. Masse de l'acide lactique initiale : 7,65g/l masse de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse : 2,493g/l

Le dosage de la phase aqueuse après extraction de l'acide lactique par le solvant (20%v/v en TIOA ou TOA + 30%v/v en decanol-1 + 50%v/v en dodecane), ne

présente que le deuxième point d'inflexion dans le cas de l'extractant (TOA) est diminué et expire, alors que pour l'extractant (TIOA) ce point d'inflexion persiste mais de façon moins importante figs.4.16 et 4.17.

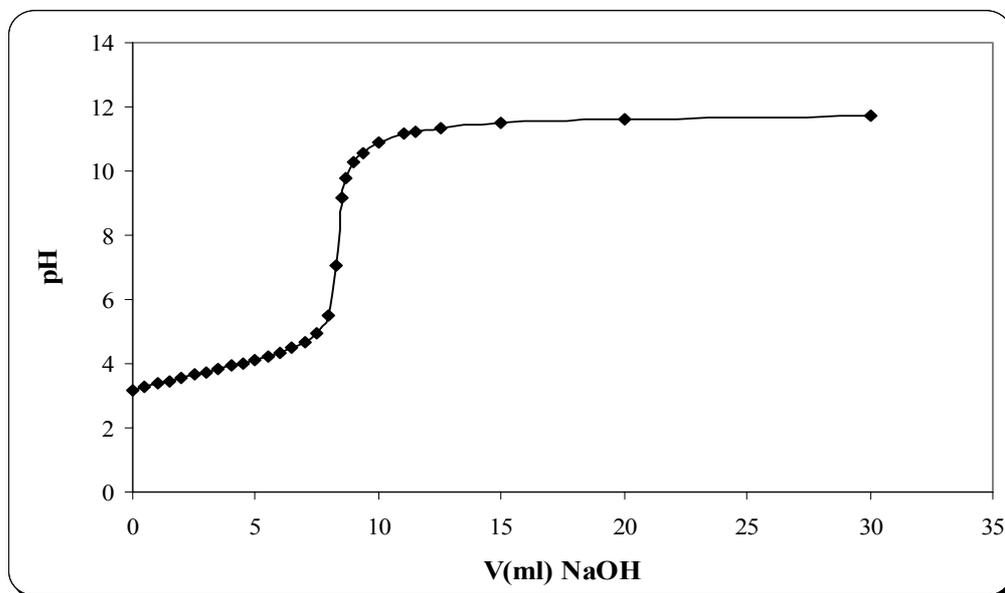


Figure 4.16 : Courbe de dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 20%v/v en TOA + 30% v/v en decanol-1 + 50 % v/v dodecane. Masse de l'acide lactique initiale : 7,65g/l, masse de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse : 1,605g/L.

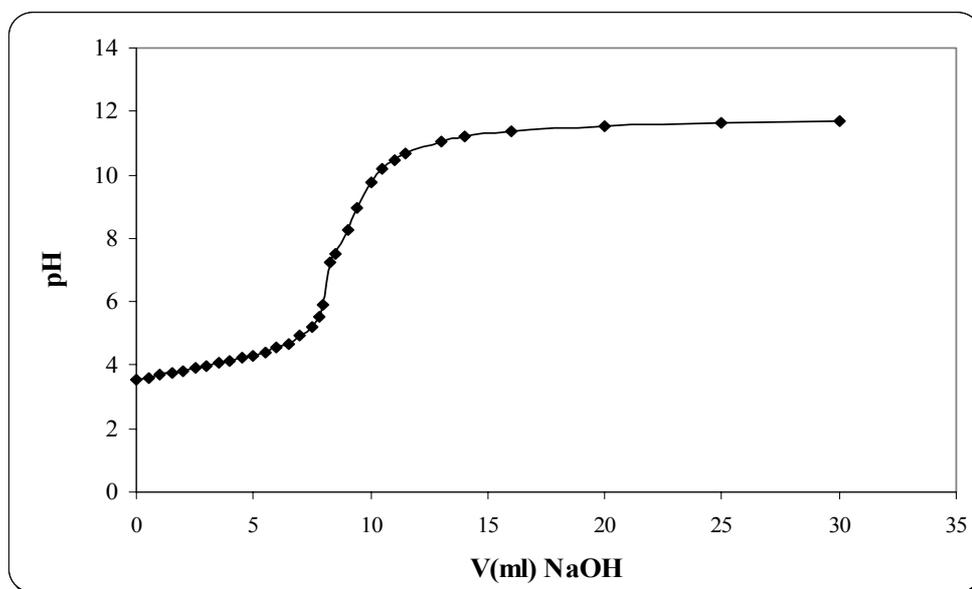


Figure 4.17 : Courbe de dosage de l'acide lactique après extraction par le solvant : 20%v/v en TIOA + 30% v/v en decanol-1 + 50 % v/v dodecane. Masse de l'acide lactique initiale : 7,65g/l, masse de l'acide lactique à l'équilibre dans la phase aqueuse : 1,945g/l

On peut conclure qu'à faible concentration de l'extractant en présence des diluants actif et inerte, c'est le produit d'interaction formé dans la phase aqueuse qui est le mieux extrait. On en déduit ainsi que la capacité de l'extraction de l'acide carboxylique est meilleure à concentration faible en extractant (de 10% à 20%v/v), donc ce produit d'interaction dans la phase aqueuse dépend aussi de la structure de l'extractant.

4.5 Extraction de l'acide (L+) malique

4.5.1 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) sur le coefficient de distribution:

Dans cette partie de notre travail, nous étudions de façon analogue, l'influence des différents alcools (hexanol-1, octanol-1, décanol-1) comme modificateurs sur la capacité d'extraction de l'acide malique pour les deux extractants dans la fraction volumique de l'extractant, le rapport volumique entre l'extractant et le modificateur est égal à 1. Les résultats expérimentaux montrant l'influence du coefficient de distribution total (m) sur la concentration de l'extractant (en %V/V), sont présentés dans la Fig.4.18a pour la TIOA et dans la Fig.4.19a pour la TOA.

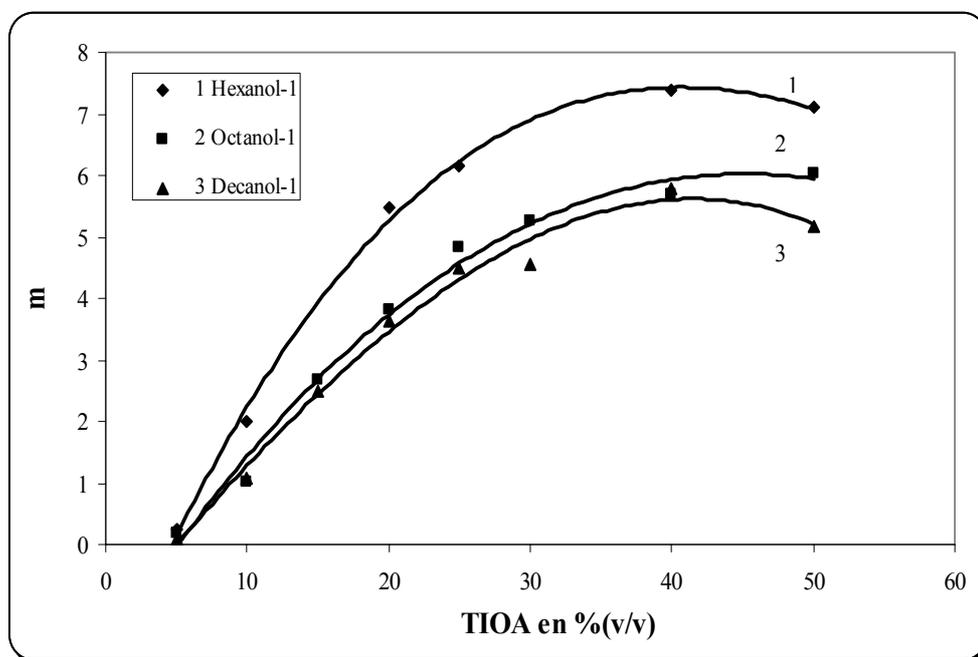


Figure 4.18a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution total (m). Rapport volumique entre l'extractant et le modificateur = 1. Composition de la phase organique: TIOA, modifier (hexanol-1, ou octanol-1 ou decanol-1) et diluent (dodécane). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse = 1,802g/L 1(♦)-hexanol-1, 2 (■)- octanol-1, 3(▲)- decanol-1

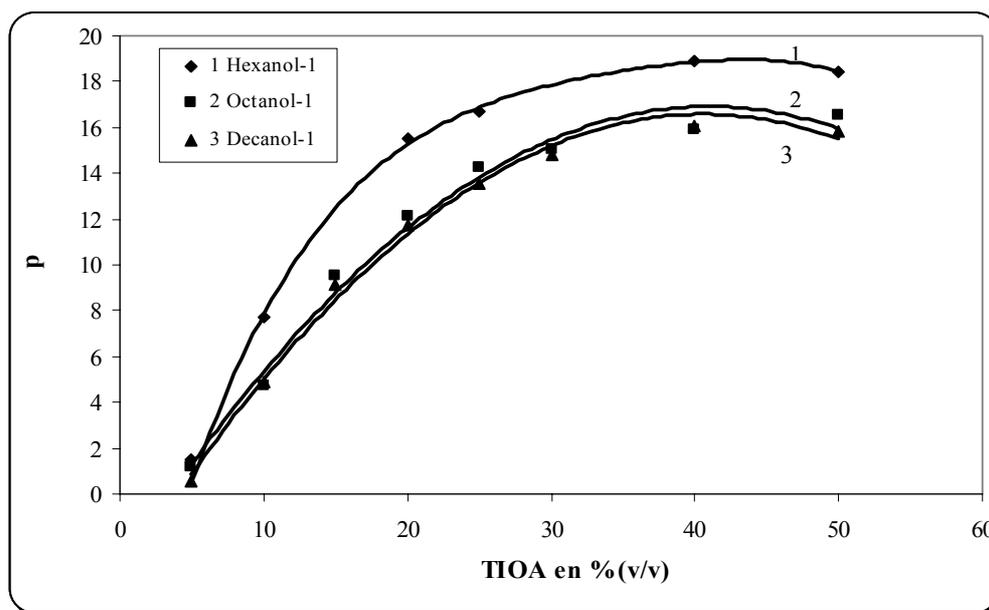


Figure 4.18b: Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TIOA) sur le coefficient de distribution particulier (p). Rapport volumique entre l'extractant et le modificateur =1. Composition de la phase organique: TIOA, modifieur (hexanol-1, ou octanol-1, ou decanol-1) et diluent (dodécane). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse = 1,802 g/L 1(♦)-hexanol-1, 2 (■)-octanol-1, 3 (▲)- decanol-1

Pour les deux amines le coefficient de distribution total (m) dépend du type de l'alcool utilisé mais cette influence est plus prononcée dans le cas d'absence du dodécane (50%v/v amine). Les courbes sont similaires entre elles dans la (Fig.4.18a). On remarque que ces courbes passent par un maximum (à 40% v/v) en amine ce qui n'est pas le cas pour l'acide lactique.

D'après les résultats expérimentaux, on voit l'effet de la concentration de l'extractant et du modificateur sur le coefficient de distribution particulier total (p). L'allure des courbes dans la (Fig.4.18b) est la même que dans la (Fig.4.18a). Une autre observation est que les valeurs du coefficient de distribution particulier total (p) sont plus élevées que les valeurs du coefficient de distribution total (m) avec l'augmentation de la concentration de l'extractant. L'allure des courbes dépend du modificateur dans l'ordre hexanol-1>octanol-1>décanol-1.

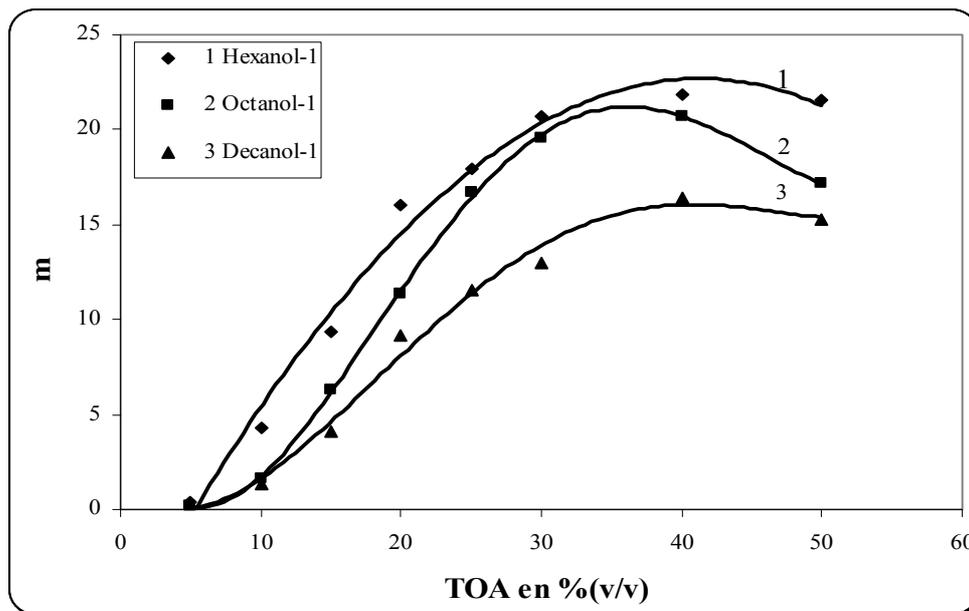


Figure 4.19a: Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution total (m). Rapport volumique entre l'extractant et le modificateur = 1. Composition de la phase organique: TOA, modifier (hexanol-1, ou octanol-1, ou decanol-1) et diluent (dodécane). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse = 1,892 g/L 1(♦)-hexanol-1, 2 (■)-octanol-1, 3(▲)-decanol-1

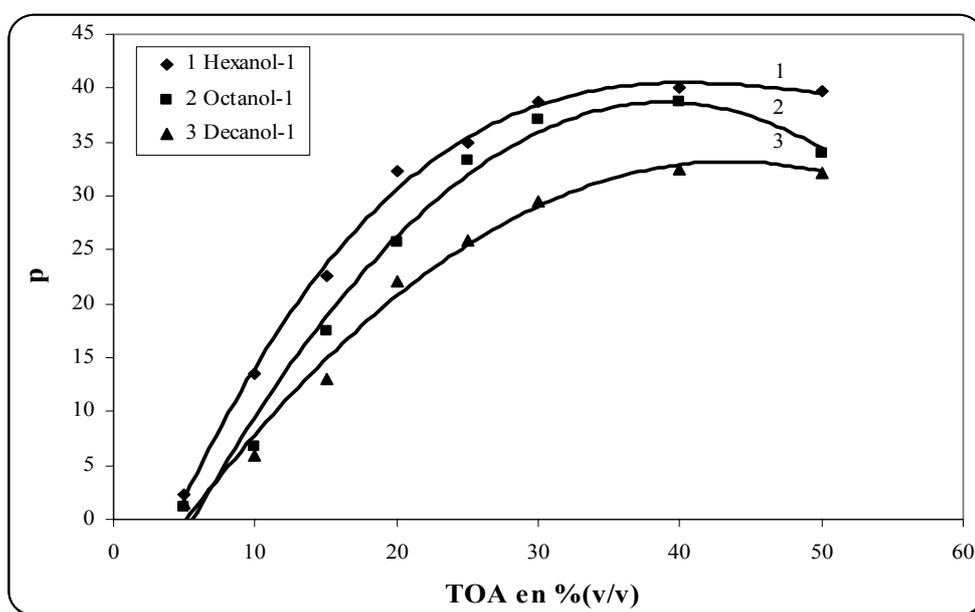


Figure 4.19b: Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TOA) sur le coefficient de distribution particulier (p). Rapport volumique entre l'extractant et le modificateur = 1. Composition de la phase organique: TOA, modifier (hexanol-1, ou octanol-1, ou decanol-1) et diluent (dodécane). La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse = 1,892 g/L 1 (♦)-hexanol-1, 2 (■)- octanol-1, 3 (▲)- decanol-1.

De la même façon, l'influence des alcools sur le coefficient de distribution total (m) est observé pour l'extraction de l'acide malique au moyen de TOA (Fig.4.19a). Les résultats de l'influence de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p) (Fig.4.19b), présentent la même forme de courbes que dans (Fig.4.19a). On observe l'existence d'un écart entre les valeurs de m et de p des deux extractants.

La raison de cette différence de performance entre les deux amines et entre les deux coefficients de distribution, peut s'expliquer, nous supposons par le fait que les deux amines présentent un produit de réaction dans la phase aqueuse, lequel a un effet significatif sur le pH de la solution comme dans le cas de l'acide lactique. D'après les figures 4.18 et 4.19, on remarque que les deux amines sont des bases fortes de Lewis. La présence des molécules de l'extractant ou / et le produit de réaction dans la phase aqueuse, ont une influence significative du pH et de la concentration des molécules non dissociées d'acide, respectivement. De la (Fig.4.18a) et la (Fig.4.19a), nous déduisons que la capacité d'extraction de TIOA est plus faible que celle de TOA. Cependant, si nous comparons les (Figs.4.18b et 4.19b), on voit que le coefficient de distribution particulier total avec le decanol-1 comme modifieur est plus élevé pour la TOA que pour la TIOA ce qui est l'inverse dans le cas de l'acide lactique.

Pour le cas observé ($\bar{V}_E = \bar{V}_M$), d'après l'équation (4.10), on a une ligne droite. Suivants (l'eq.4.10), l'allure des courbes (Figs.4.18 et 4.19), n'est pas une ligne droite d'où nous déduisons qu'il y a une influence des diluants actif et inertes sur l'extraction. Ces courbes (Figs 4.18 et 4.19) ne donnent pas des informations réelles de l'influence du modificateur sur la capacité d'extraction de l'extractant car la présence du diluant dans la phase organique influe aussi sur l'extraction. Aussi, nos études ultérieures sont effectuées à une concentration constante d'acide malique et la composition de la phase organique contient deux composants ou trois composants.

Le decanol-1 est choisi comme modificateur car il est insoluble dans l'eau. L'utilisation de TIOA et alcool ainsi que le diluant inerte (dodécane) la phase aqueuse est claire, à laquelle nous attribuons une homogénéité à la phase aqueuse, par contre dans le cas de la TOA on remarque que la phase aqueuse n'est pas complètement claire à (30%,40% et 50%(v/v) en TOA), nous déduisons que la phase aqueuse est surchargée avec le produit de réaction.

Nos expériences montrent que lorsque le rapport volumique entre la phase organique et la phase aqueuse augmente (taux de solvant), la phase aqueuse devient claire et vice versa.

Lorsque l'alcool est mélangé avec de l'eau, la phase aqueuse est transparente mais en absence de l'acide malique. L'interaction entre l'acide et l'alcool est mise en évidence. Cependant, en présence du dodécane et dans une proportion appropriée, la phase aqueuse reste transparente. Dans ce cas le diluant n'est pas considéré comme inerte, car il extrait aussi le produit de réaction.

4.5.2 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) en présence du dodécane sur le coefficient de distribution

Les résultats des expériences de l'extraction de l'acide malique par le solvant (TIOA ou TOA en présence du diluant (dodécane) donnant le coefficient de distribution total (m) en fonction de la concentration de l'extractant sont illustrés par la courbe 1 pour TIOA et par la courbe 2 pour TOA. Lorsque la phase organique est composée de l'extractant et du diluant, la capacité d'extraction de l'extractant est plus faible (Fig.4.20a). L'efficacité maximale est à 100% en amine. En l'absence du modificateur, la TIOA extrait mieux l'acide malique qu'avec la TOA. IL y a un écart qui n'est pas négligeable, entre les valeurs de (m) et de (p) pour la TOA. Dans le cas de la TIOA, le rapport des valeurs entre (m) et (p) croit avec l'augmentation de la concentration d'amine. Lorsque la TIOA est utilisée, la phase aqueuse devient trouble (opaque) à 50%,30% et 10 %v/v en TIOA (50%,70% et 90 % v/v de dodécane, respectivement), par contre pour la TOA toutes les phases aqueuses sont claires. Pour les conditions expérimentales ($\bar{V}_M = 0$), on remarque que le diluant (dodécane) a une influence sur l'extraction car ces deux courbes ne donnent pas des lignes droites suivant l'eq. (4.11).

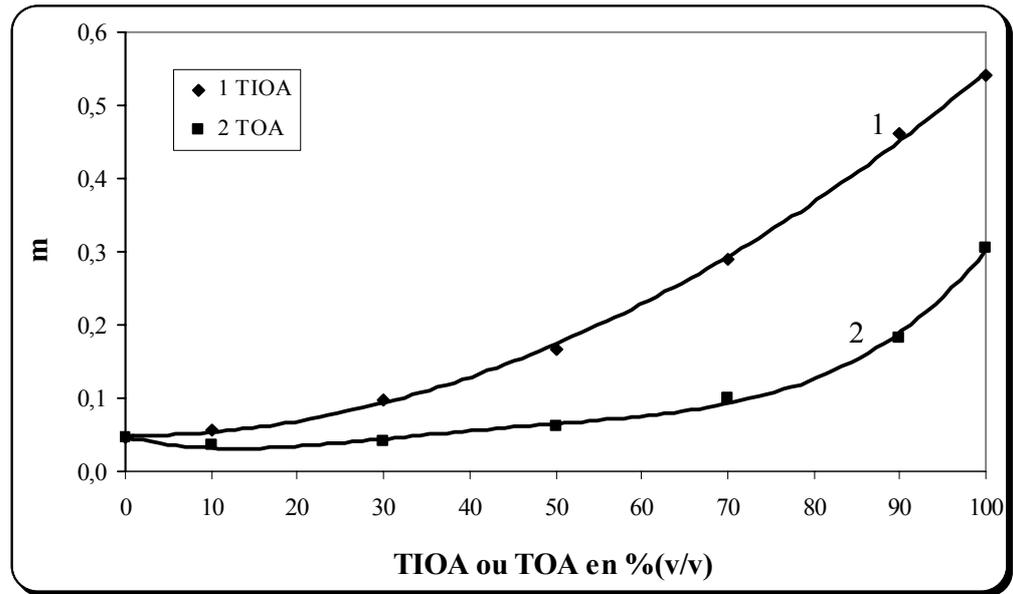


Figure 4.20a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m). Composition de la phase organique : extractant TIOA ou TOA et dodécane. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1,965g/L. Courbe 1 (♦) -TIOA, Courbe 2(■) -TOA

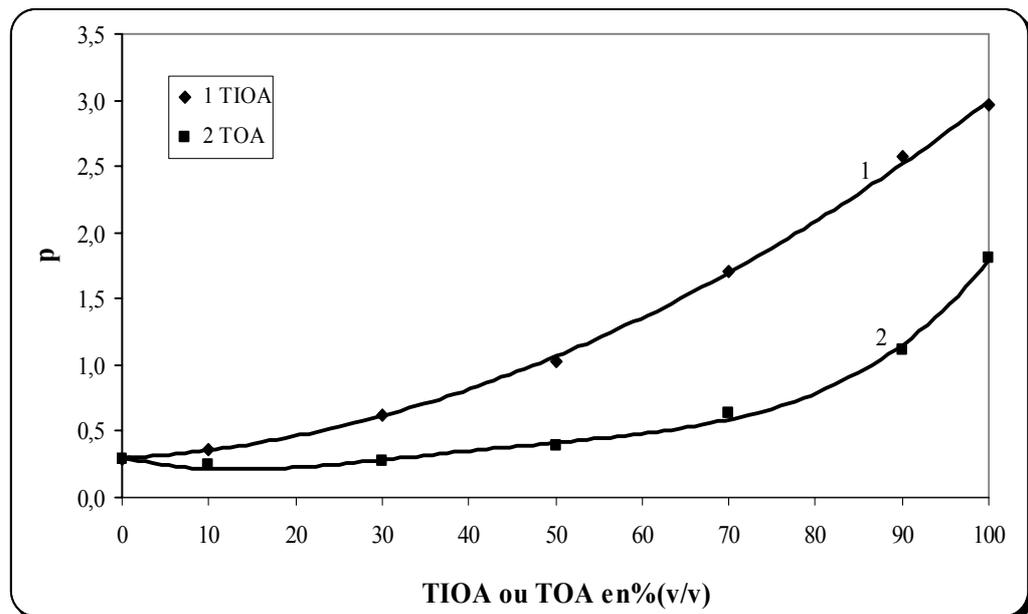


Figure 4.20b : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p). La Composition de la phase organique: extractant TIOA ou TOA et dodécane. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : 1,965 g/L. Courbe 1 (♦) -TIOA, Courbe 2(■) -TOA

Selon l'équation (4.11), le tracé de p en fonction de $\left(\frac{\bar{V}_E}{\bar{V}}\right)$ donne une ligne droite.

La déclinaison positive pour la ligne droite implique une influence négative du diluant

inerte sur la capacité d'extraction de la phase organique comme dans le cas de l'acide lactique. Ces résultats expérimentaux ne prouvent pas que la concentration de l'extractant et que le produit de réaction dans la phase aqueuse soient négligeables. La variation du coefficient de distribution particulier total (p) pour l'acide malique (fig.4.20b) est plus important que dans le cas de l'acide lactique (fig.4.3b).

4.5.3 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) en présence du décanol-1 sur le coefficient de distribution :

Les résultats expérimentaux sont représentés par la (Fig.4.21). On observe la même tendance de variation pour les deux extractants en présence du decanol-1, tendance que l'on peut interpréter de la même manière que celle de l'acide lactique mais elle est plus importante dans le cas d'acide malique lorsqu'on compare les valeurs de (m) et de (p) (Figs.4.20 et 4.21). Cet effet de modificateur (decanol-1) est remarquable.

Le coefficient de distribution augmente en présence de modificateur dans le solvant. Pour interpréter cela, il faut tenir compte de la présence des espèces extraites dans la phase aqueuse. La compétitivité de la théorie de complexation /solvation d'extraction par solvant est développé pour expliquer quantitativement l'influence du diluant actif sur l'extraction d'acide par solvant basique d'amine [120 ,131].

Cette théorie prévoit un effet de distribution de groupement ou d'un effet antagoniste du solvant active sur un extractant essentiel d'amine. L'influence du coefficient de distribution sur la concentration de l'extractant a un maximum à 15%(v/v) de l'extractant, c'est l'effet positif du modificateur.

Lorsque la concentration de l'extractant est supérieur 15%(v/v), l'effet négatif du modificateur apparaît. Nos expériences montrent qu'il y a une influence remarquable du modificateur sur la capacité extraction de l'extractant en l'absence du diluant inerte. Les résultats de certain auteurs montrent que ce maximum change toujours à des faibles concentrations de l'extractant [49, 65, 66, 71,87].

En comparant les résultats de l'acide malique à ceux de l'acide lactique étudié auparavant, on constate qu'on a la même dépendance sauf le point maximum de l'acide lactique qui appartient à une plage de concentration en extractant de 15% à 40 %v/v , mais dans le cas de l'acide malique à (15%v/v). On remarque que les valeurs des coefficients de distribution (m) et (p) de l'acide malique sont plus élevées que celles de l'acide lactique.

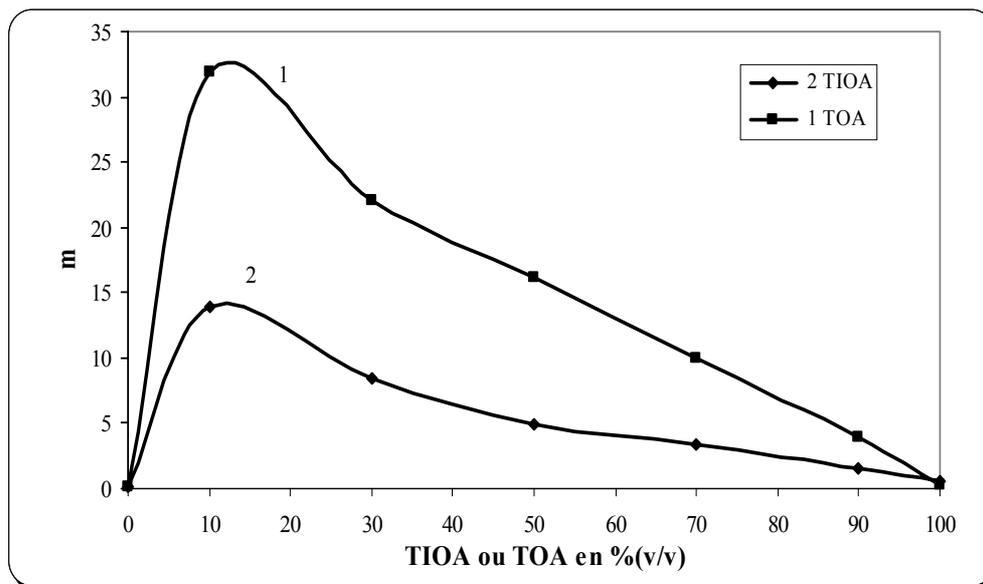


Figure 4.21a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m). La composition de la phase organique : extractant TIOA ou TOA et décanol-1. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse = 2,1 g/L. Courbe 1 (■) -TOA, Courbe 2 (◆) -TIOA,

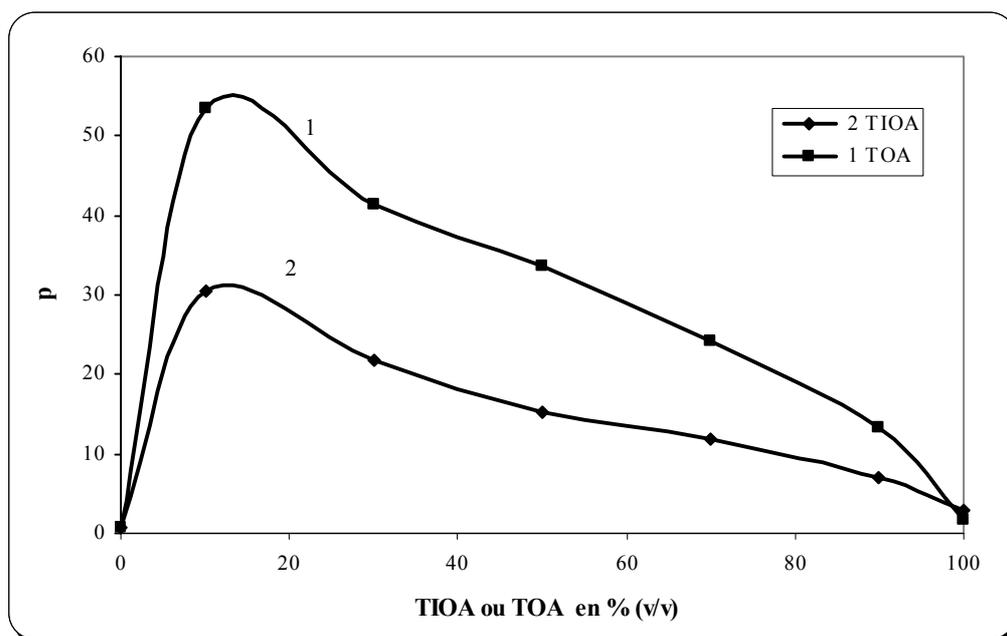


Figure 4.21b : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p). La composition de la phase organique : extractant TIOA ou TOA et décanol-1. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse = 2,1 g/L. Courbe 1 (■) -TOA, Courbe 2 (◆) -TIOA.

Le modificateur influe aussi sur la constante de dissociation d'acide à l'équilibre. Le principal facteur pour diminuer l'acidité dans la phase aqueuse de la solution est la

protonation de l'extractant (amine). Dans la (Fig.4.21a) le coefficient de distribution de l'acide malique pour la TOA (courbe1) et pour TIOA (courbe2) passent par maximum, correspondant à 15%(v/v) en amine et 85 %(v/v) en décanol-1. L'intervalle favorable de concentration pour les deux amines TIOA et TOA est de 10% à 20 %(v/v) pour l'amine est de 90% à 80%(v/v) pour le décanol-1, respectivement.

L'augmentation de la concentration en amine au-delà de 15%(v/v) n'améliore pas l'extraction en l'absence du dodécane. Dans cet intervalle, l'effet de synergie du modificateur est observé.

Pour les deux amines le maximum du coefficient de distribution total apparaît à la concentration de l'extractant à 15%(v/v). D'après la (Fig.4.21b), l'influence du coefficient de distribution particulier total (p) en fonction de la concentration de l'extractant en présence du décanol-1 montre que l'allure des courbes est la même avec un écart de la valeur de (p) entre la courbe relative à la TIOA et TOA, écart qui s'estompe avec l'accroissement du pourcentage volumique de l'extractant.

L'extraction de l'acide malique par la TOA ou la TIOA en présence du décanol-1, les valeurs correspondantes aux coefficients de distribution total et particulier total, ont un écart significatif de la capacité d'extraction avec un rapport de deux fois plus pour l'extractant TOA que l'extractant TIOA.

4.5.4 Influence de la concentration de l'extractant (TIOA ou TOA) sur le coefficient de distribution à concentration en décanol-1 constante

Dans la suite de nos expériences, on a utilisé le modificateur (décanol-1) à concentration constante. Les résultats obtenus sont représentés par les (Figs.4.22 et 4.23) du TIOA et TOA, respectivement. Ces figures donnent des informations utiles sur l'influence simultanée du diluant actif et diluant inerte sur la capacité d'extraction de la phase organique. Quand la TIOA est utilisée comme extractant le coefficient de distribution total (Fig.4.22a) passe par un maximum avec l'augmentation de la concentration de l'extractant pour une concentration de modificateur supérieure ou égale à 15%(v/v). Lorsque la concentration du diluant inerte diminue, l'extraction de l'acide malique aussi diminue. Cela signifie que le 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.

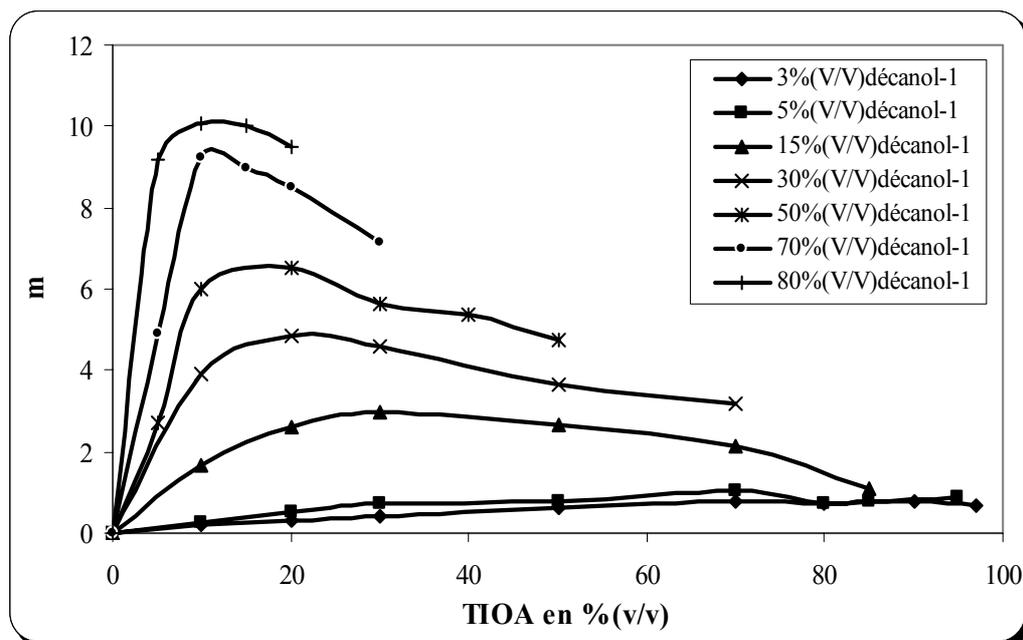


Figure 4.22a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m) à différentes concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodécane). Pourcentage volumique du décanol-1 : (◆)- 3%, (■) - 5%, (▲) -15%, (x) - 30%, (⋈)-50%, (●)- 70%, (+)-80%. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse: $1,910 \pm 0,065$ g/L

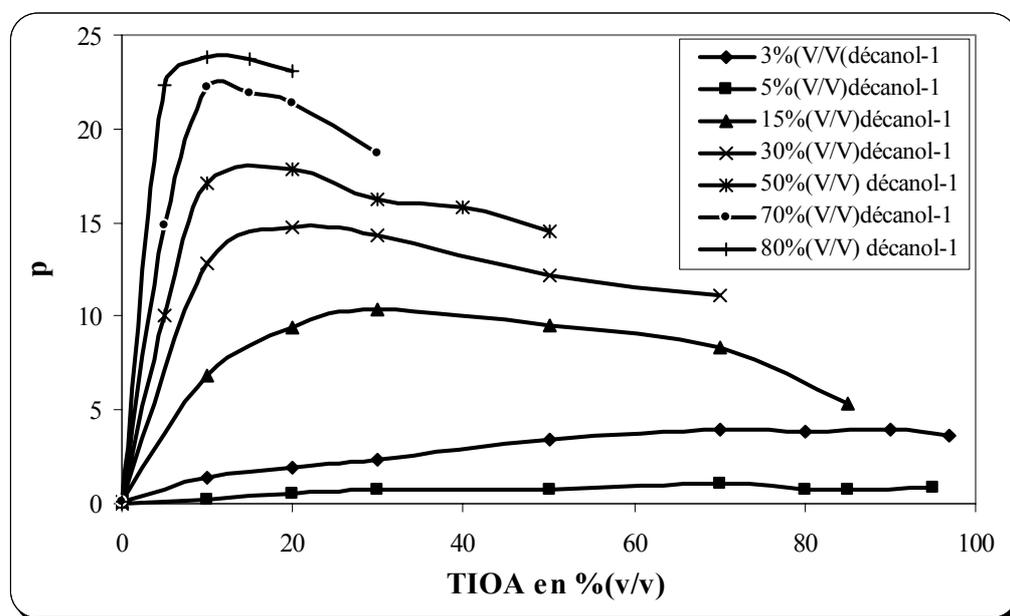


Figure 4.22b : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différentes concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodécane). Pourcentage volumique du décanol-1: (◆)- 3%, (■) - 5%, (▲)- 15%,(x) - 30%, (⋈) -50%, (●)-70%, (+)-80%. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : $1,910 \pm 0,065$ g/L.

Pour des concentrations faible du modificateur (moins de 15%(v/v) les coefficients de distribution total et particulier avec la TIOA (Figs.4.22a et 4.22b) évoluent selon des courbes présentant une même allure. L'explication est la même pour la forme des courbes comme dans le cas de TOA (Figs.4.23a et 4.23b). Les coefficients de distribution total avec la TOA sont deux fois plus élevés que ceux avec la TIOA.

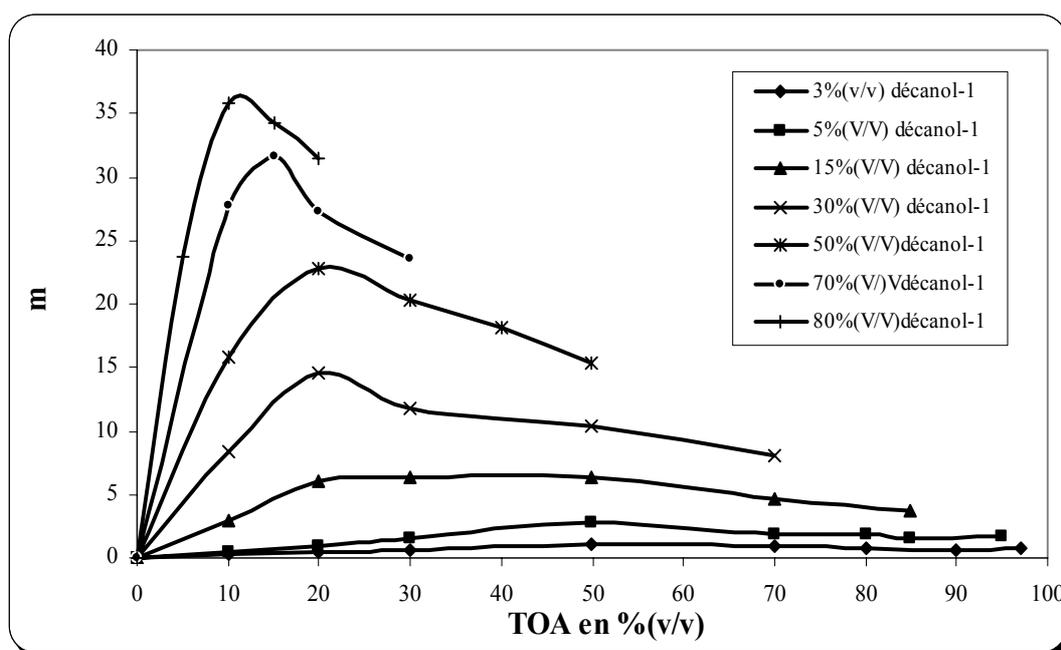


Figure 4.23a : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution total (m) à différentes concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodécane). Pourcentage volumique du décanol-1 : (◆) - 3%, (■) - 5%, (▲) - 15%, (x) - 30%, (⋈) - 50%, (●) - 70%, (+) - 80%. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse: $1,910 \pm 0,065$ g/L

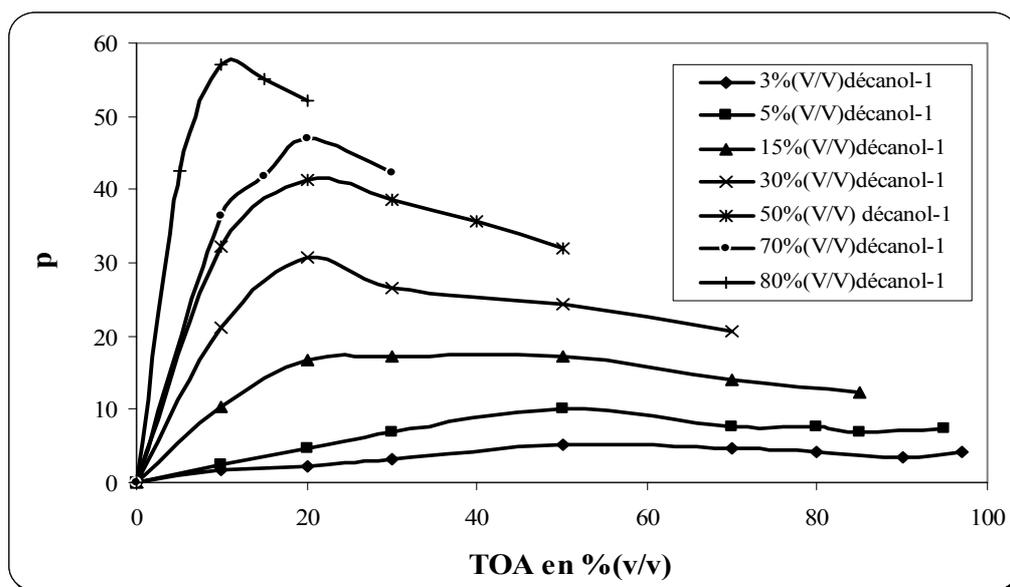


Figure 4.23b : Influence du pourcentage volumique de l'extractant sur le coefficient de distribution particulier total (p) à différentes concentrations constantes du modificateur (décanol-1) en présence du diluant (dodécane). Pourcentage volumique du décanol-1: (♦)- 3%, (■)-5%, (▲)-15%, (x)- 30%, (ж) - 50%, (●) - 70%, (+) -80%. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : $1,910 \pm 0,065$ g/L

Si le diluant totalement inerte, $\bar{V}_M = const.$ et selon l'équation (4.12), la dépendance du coefficient de distribution particulier total sur le pourcentage de l'extractant sera une ligne droite. La déclinaison négative de toutes les courbes de la ligne droite est une indication de l'influence positive du diluant inerte sur le coefficient de distribution en présence du modificateur. Ce maximum se déplace de droite à gauche, lorsqu'on augmente de la concentration du modificateur, on en déduit qu'il y'a formation d'un produit de réaction dans la phase aqueuse.

4.5.5 Influence du coefficient de distribution sur le pourcentage volumique du modificateur en présence du diluant à différentes concentrations constantes de l'extractant (TIOA ou TOA)

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence l'influence de la concentration du modificateur sur le coefficient de distribution total et particulier total à différentes concentrations de l'extractant (10, 20, 30,50 et 70%(v/v)) en présence du diluant inerte (Figs.4.24 et 4.25).

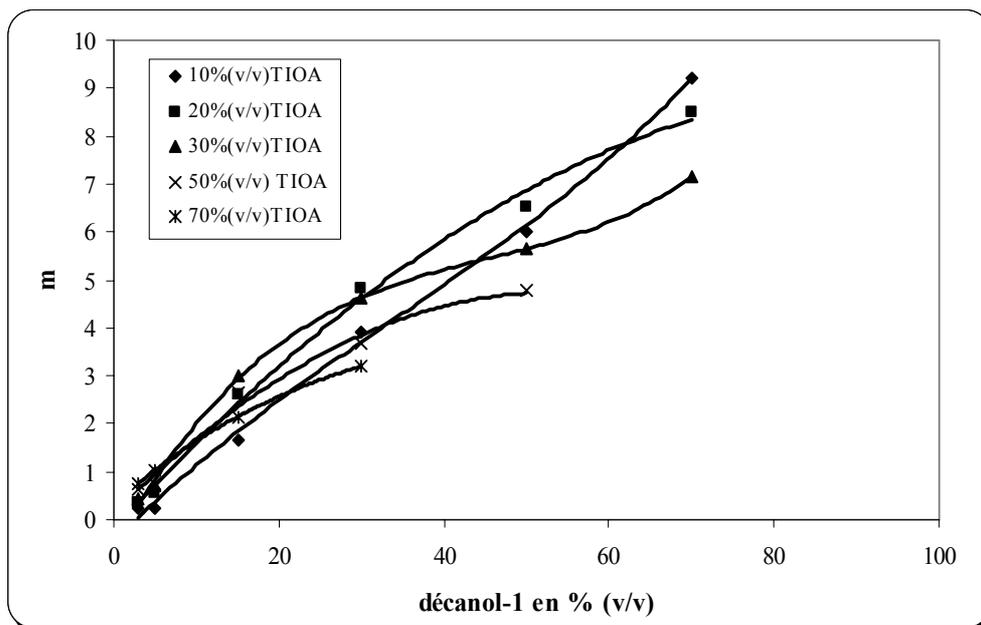


Figure 4.24a : Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) à différentes concentration constantes de l'extractant (TIOA) en présence du diluant sur le coefficient de distribution total (m). Pourcentage volumique de l'extractant : (♦)- 10%, (■) – 20%, (▲) - 30%, (x) - 50%, (⋈) - 70%. La concentration initiale de l'acide malique dans phase aqueuse : $1,910 \pm 0,065$ g/L

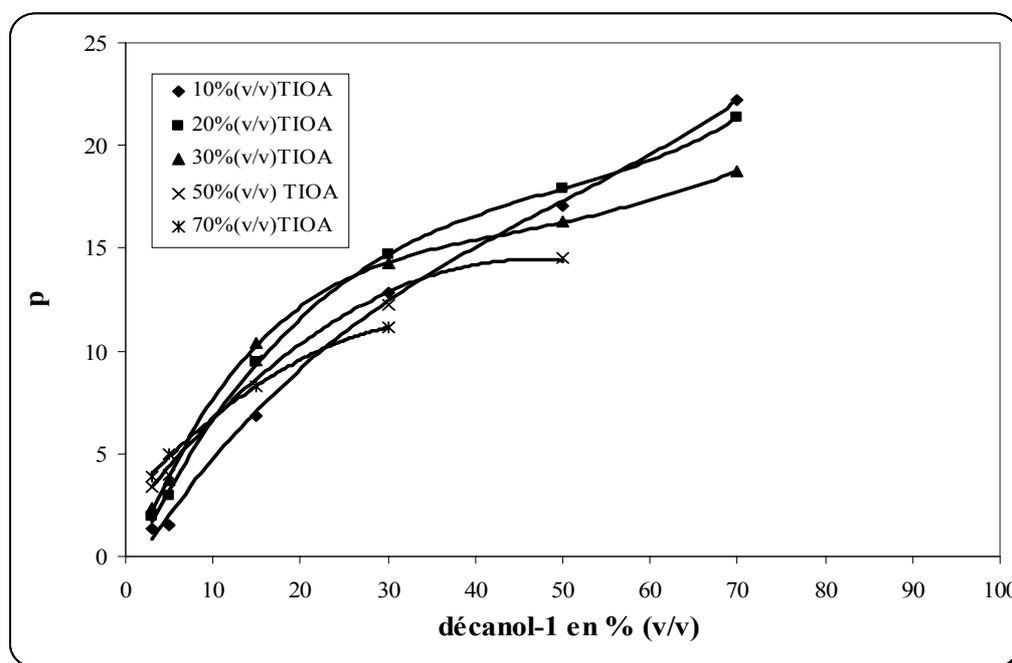


Figure 4.24b : Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) à différentes concentration constantes de l'extractant (TIOA) en présence du diluant sur le coefficient de distribution particulier total (p). Pourcentage volumique de l'extractant : (♦)- 10%, (■) - 20%, (▲) - 30%, (x) - 50%, (⋈) - 70%. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : $1,910 \pm 0,065$ g/L.

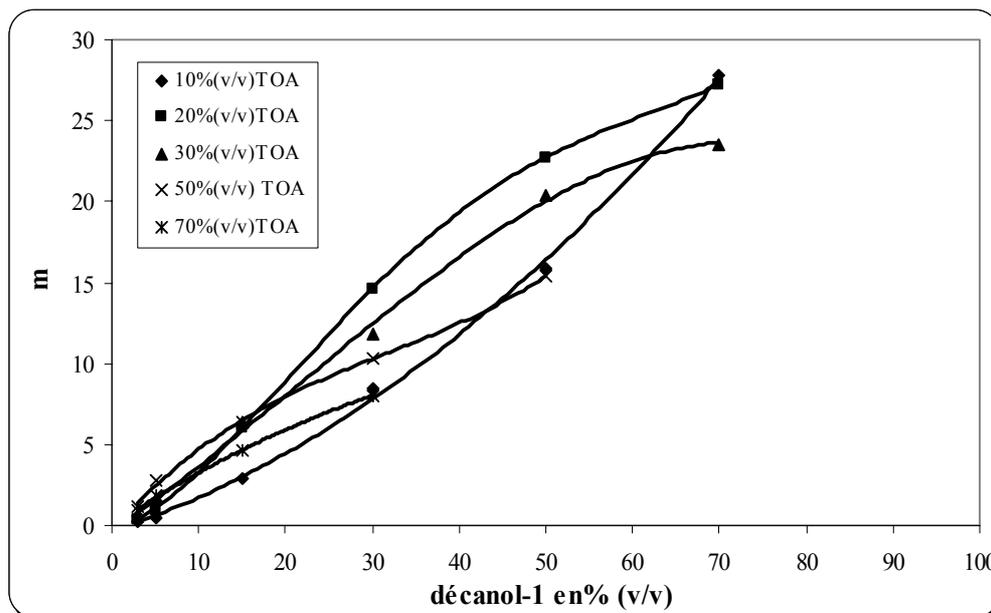


Figure 4.25a : Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) à différentes concentration constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant sur le coefficient de distribution total (m). Pourcentage volumique de l'extractant : (♦)-10%, (■) - 20%, (▲)- 30%, (x) - 50%, (⋈) -70%. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse : $1,910 \pm 0,065$ g/L

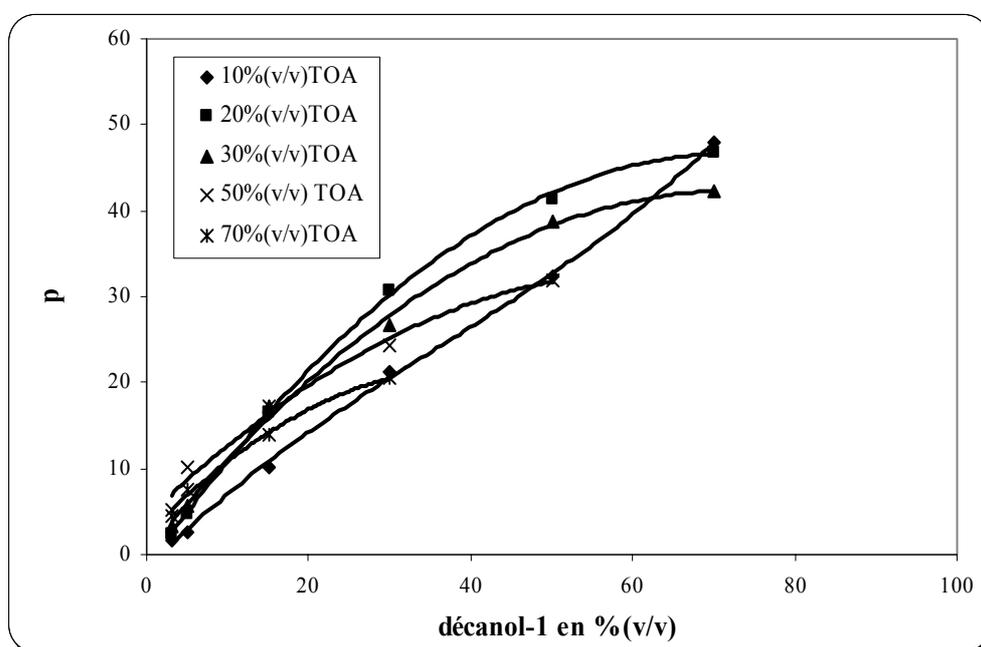


Figure 4.25b : Influence du pourcentage volumique du modificateur (décanol-1) à différentes concentration constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant sur le coefficient de distribution particulier total (p). Pourcentage volumique de l'extractant (♦)- 10%, (■) - 20%, (▲) -30%, (x) -50%, (⋈) - 70%. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse: $1,910 \pm 0,065$ g/L.

La tendance observée est la même pour les deux amines. Pour les courbes à 10% v/v les deux amines ont une déclinaison positive de la ligne droite, mais les autres courbes à (20%,30%,50%,70% v/v) ont une déclinaison négative, plus prononcée pour des concentrations élevées en amines, et c'est l'effet l'inverse qui est observé dans le cas de l'acide lactique. Ce qui signifie que le complexe amine- acide- modificateur est plus soluble à faible concentration en extractant dans le décanol-1 que dans le dodécane.

4.6 Conclusion

Les résultats de cette étude montre que l'extraction est accompagnée par une interaction chimique qui est un processus complexe et qui a une forte influence sur la composition de la phase organique. En tenant compte de la présence du produit d'interaction dans la phase aqueuse et sa solubilité dans la composition de la phase organique, on peut tirer les conclusions suivantes :

- La concentration du produit d'interaction dans la phase aqueuse dépasse sa solubilité. Dans ce cas la phase aqueuse devient opaque.
- La valeur du coefficient de distribution total passe par un maximum avec l'augmentation de la concentration de l'extractant à faible concentration du modificateur.
- En présence du modificateur, le diluant inerte améliore la capacité d'extraction du solvant.
- L'influence de l'alcool utilisé comme modificateur sur le coefficient de distribution total correspond à la solubilité de l'alcool dans l'eau.
- Le coefficient de distribution du produit d'interaction (amine- acide- modificateur) suit l'ordre : modificateur >diluant > extractant.
- Le coefficient de distribution du produit d'interaction (amine- acide) suit l'ordre :extractant >diluant.
- La tri-iso-octylamine(TIOA) pure ou en présence du dodecane comme diluant extrait mieux les acides lactique et malique que la tri-n-octylamine (TOA) dans les même conditions d'extraction.
- La tri-n-octylamine (TOA) en présence du décanol-1 comme diluant actif (modificateur) extrait mieux ces acides que la tri-iso-octylamine(TIOA) dans les même conditions d'extraction.
- Le decanol-1 a un effet positif sur l'extractant car il agit sur leur structure, et par conséquent, améliore leur capacité d'extraction.

CHAPITRE 5

ESSAIS DE SEPARATION DES ACIDES LACTIQUE ET MALIQUE

5.1 Quelques données relatives à la séparation des acides carboxyliques

Les travaux portant sur la séparation des acides carboxyliques ont été présentés dans le chapitre 1. La séparation des acides dépend de leur extraction dont la théorie a été exposée dans le chapitre 2. Certains paramètres peuvent être utilisés pour caractériser l'efficacité d'une opération de séparation : le rapport des coefficients de distributions (expression 2.43), le rapport des concentrations en acide dans la phase organique (expression 2.51) et la pureté de l'acide en phase organique ou la phase aqueuse (expression 1.5).

Le rapport des coefficients de distribution des acides dépend de leurs constantes d'extraction, c'est-à-dire de la composition de la phase organique, de la concentration en extractant, des constantes de dissociation des acides et du pH de la phase aqueuse. Si on doit séparer deux acides, il n'est pas nécessaire de chercher un pourcentage d'acide extrait trop élevé. Pour une séparation efficace, il est indispensable de pouvoir trouver un compromis entre le taux de solvant choisi et le coefficient de distribution obtenu.

Le dernier objectif fixé est le choix d'un solvant adapté pour séparer les acides lactique et malique contenus dans une solution synthétique représentative des effluents issus d'industrie vinicole et la mise au point d'une méthode efficace pour la séparation de ces deux acides.

5.2 Matériels et procédures

La solution aqueuse utilisée pour les essais de séparation des acides est préparée par dissolution de l'acide lactique L (+) avec une pureté massique de 85% et /ou de l'acide malique (L+) d'une pureté de 99% (ces deux produits proviennent de sigma Aldrich) dans l'eau ultra pure (Millipore Milli-Q system). Les concentrations caractéristiques sont 8g/L d'acide lactique et 2g/L d'acide malique. La solution aqueuse utilisée est à pH naturel.

La phase organique contient l'extractant dissous dans le décanol-1 utilisé en tant que diluant actif et le n-dodecane utilisé comme diluant inerte. Deux extractants ont été sélectionnés et testés : la TOA et le TPB.

Des quantités identiques de phase aqueuse et phase organique sont mises en contact dans des ampoules à décanter de 125 ml et agitées pendant 20 minutes à température ambiante (environ 20°C) au moyen d'un agitateur IKA HS 501 Digital (IKA Labortechnik). Les manipulations préliminaires ont montré que ce temps est suffisant pour atteindre l'équilibre liquide-liquide. Après décantation, les deux phases sont séparées. Les procédures concernant les mesures des volumes et de la concentration en acide sont identiques à celles présentées dans les chapitres 4 ; le pH de la phase aqueuse est déterminé au moyen d'un pH-mètre pH M 240 Meter Lab (Radiometer Analytical).

Les valeurs expérimentales obtenues et utilisées dans ce chapitre sont présentées dans l'Appendice D.

5.3 Choix du solvant pour la séparation des acides lactique et malique

La réalisation d'une bonne extraction dépend du choix du solvant. Le solvant inclut l'extractant et / ou le diluant qui de leur côté doivent répondre à certaines conditions présentées dans le chapitre I ; les plus importantes étant les propriétés physico-chimiques, les aspects technico-économique et les risques de pollution de l'environnement [27,30].

Notre but étant de séparer les acides lactique et malique, une étude préalable est effectuée afin de pouvoir déterminer le solvant le mieux adapté. Suite à la recherche bibliographique concernant l'extractant, la séparation des acides carboxyliques et les propriétés physico-chimiques, quelques solvants ont été retenus.

Les acides sont extraits à partir de solutions individuelles à pH naturel contenant l'un ou l'autre des deux solutés (pH environ 2,56 dans le cas de l'acide lactique et de 2,85 pour l'acide malique) avec un taux de solvant égal à 1. Une partie des résultats obtenus est donnée dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Pourcentage d'acide extrait à pH naturel de la solution aqueuse et rapport des coefficients de distribution d'acide malique/d'acide lactique en fonction du solvant utilisé. Concentration initiale en acide lactique : $8,72 \pm 0,68$ g/L, en acide malique : $2,025 \pm 0,075$ g/L.

Solvant	E(%)		m ₂ /m ₁
	Acide lactique	Acide malique	
100%(v/v) décanol-1	10,53	11,77	1,08
100%(v/v) TIOA	39,33	36,62	0,83
100%(v/v) TBP	49,66	46,56	0,88
100%(v/v) TOA	16,22	25,71	1,60
80%(v/v) TBP, 20 %(v/v)dodecane	42,49	33,69	0,68
30%(v/v) TOA, 70 %(v/v) décanol-1	87,09	91,86	1,27
30%(v/v) TIOA, 70 %(v/v) décanol-1	85,32	83,13	0,74
10%(v/v) TOA, 70 %(v/v)décanol-1, 20 %(v/v)dodecane	85,12	95,42	3,65
30%(v/v) TIOA, 70 %(v/v)décanol-1, 20 %(v/v)dodecane	78,41	86,05	1,99

Les deux solvants présentent une sélectivité plus importante par rapport aux acides carboxyliques considérés : les mélanges TOA, décanol-1, n-dodecane et TBP, n-dodecane. Suite aux essais préliminaires d'extraction, on a retenu comme solvant contenant une amine tertiaire, l'alcool et l'hydrocarbure ; elle permet d'obtenir des résultats très satisfaisants pour l'extraction des deux solutés et une très bonne décantation. De même des essais avec le composé organophosphoré ont été réalisés. Ces deux solvants organiques ont été testés dans d'autres travaux de recherche, réalisés dans le laboratoire [63 ,125].

5.4 Détermination des coefficients de distribution des acides lactique et malique du système : TOA, décanol-1, n-dodecane

La détermination des coefficients de distributions est effectuée à partir d'une solution initiale contenant individuellement l'acide lactique ou l'acide malique. L'influence de la concentration en diluant actif et en extractant sur leurs valeurs est étudiée. Les manipulations sont réalisées à pH naturel de la solution aqueuse et à un taux de solvant volumique égal à 1.

5.4.1 Influence de la concentration en décanol-1

Pour examiner l'effet de la variation sur le coefficient de distribution, de la concentration en décanol-1 dans un intervalle suffisamment large, la teneur en amine est maintenue à 10 puis à 20% (v/v). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.1.

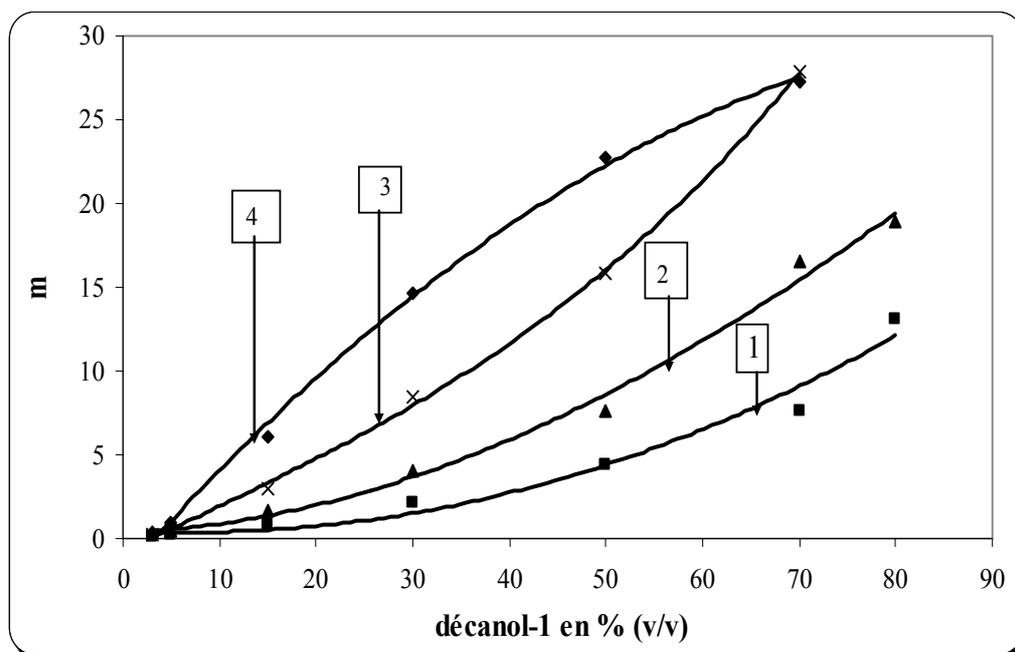


Figure 5.1 : Influence de la concentration en décanol-1 sur le coefficient de distribution des acides lactique et malique. Concentration initiale en acide lactique = 8,8 à 10,1g/L, en acide malique = $1,912 \pm 0,064$ g/L. composition de la phase organique : 10%(v/v) TOA, décanol-1, n-dodecane et 20% (v/v) TOA, décanol-1, n-dodecane. Courbe1 : (■) 10%(v/v) TOA, acide lactique. Courbe2 : (▲) 20%(v/v) TOA, acide lactique. Courbe3 : (×) 10%(v/v) TOA, acide malique Courbe4 : (♦) 20% (v/v) TOA, acide malique.

L'augmentation de la concentration en diluant actif pour les deux teneurs fixes en TOA favorise la dissolution du complexe (acide- amine) et par la suite le coefficient de distribution des acides lactique et malique augmente entre les phases organique et aqueuse (figure 5.1). Le solvant contenant le decanol-1 en concentrations élevées permet une extraction très importante des deux acides (tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Effet de la concentration en décanol-1 sur le pourcentage et le rapport acide malique /acide lactique extraits. Concentration initiale en acide lactique : 8,8 à 10,1g/L, en acide malique = 1,912 ± 0,064 g/L. composition de la phase organique: 10% (v/v) TOA, décanol-1, n-dodécane et 20%(v/v) TOA, décanol-1, n-dodécane.

Décanol-1 (%v/v)	10%(v/v) TOA			20%(v /v)TOA		
	E(%)		E ₂ /E ₁ *	E(%)		E ₂ /E ₁ *
	Acide lactique	Acide malique		Acide lactique	Acide malique	
5	12,46	21,66	1,74	23,83	28,87	1,21
10	23,62	31,44	1,33	33,85	49,54	1,46
20	44,34	73,68	1,66	61,64	84,28	1,36
30	67,3	88,49	1,31	79,4	92,58	1,16
50	80,27	92,03	1,14	85,17	92,61	1,08
70	85,12	95,42	1,12	86,62	92,18	1,06

* Indice 1- acide monocarboxylique (lactique). Indice 2 –acide dicarboxylique (malique).

5.4.2 Influence de la concentration initiale en TOA

En tenant compte des résultats présentés dans le tableau 5.2, un compromis entre l'extraction des deux acides et le rapport des pourcentages extraits peut être réalisé avec 15%(v/v) en décanol-1. La concentration en décanol-1 étant fixée à cette valeur, on fait varier celle en TOA. L'influence de la concentration en extractant sur les coefficients de distribution des acides lactique et malique est mise en évidence sur la figure 5.2.

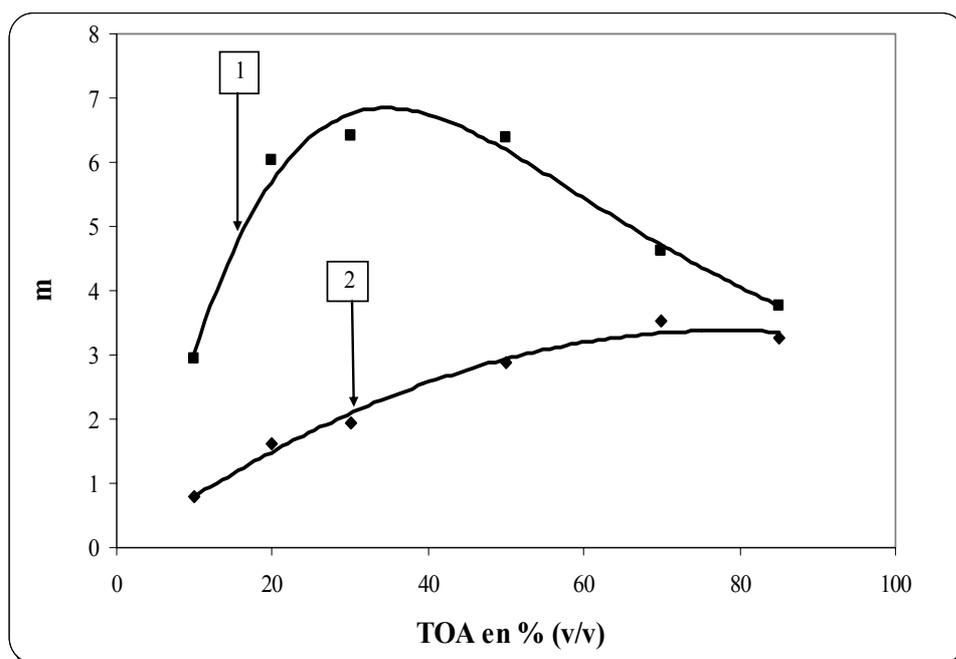


Figure 5.2 : Coefficient de distribution des acides lactique et malique en fonction de la concentration initiale en TOA à teneur fixe en décanol-1. Concentration initiale en acide lactique : 8,309 g/L, en acide malique : 1,848g/L. Composition de la phase organique : TOA, 15%(v/v) décanol-1, n-dodécane. Courbe 1 : (■) acide malique. Courbe 2 : (◈) acide lactique

L'augmentation de la concentration en amine provoque l'amélioration du coefficient de distribution de l'acide lactique (courbe 2). Par ailleurs, dans le cas de l'acide malique le coefficient de distribution croît avec le pourcentage en TOA, atteint un maximum qui correspond à environ 40%(v/v) en TOA, puis commence à diminuer (courbe 1). L'existence de ce maximum a été mise en évidence dans d'autres travaux de recherche concernant l'extraction des acides carboxyliques par une amine tertiaire dans un seul diluant, soit un alcool [71,99] ou une cétone [93]. Ceci s'explique par le fait que la croissance de la teneur en amine qui est une base et qui possède une certaine solubilité dans l'eau provoque l'augmentation du pH de la phase aqueuse et par conséquent le transfert du soluté dans la phase organique diminue. Dans la littérature, jusqu'à présent il n'existe pas d'essai d'extraction d'acides carboxyliques par une amine et un diluant binaire (actif et inerte) réalisé à une concentration fixe en diluant actif. Lorsqu'on a utilisé le rapport volumique de (extractant /diluant actif =1), on a montré que ce maximum pour l'acide malique apparaît aussi à 40% (v/v) en TOA.

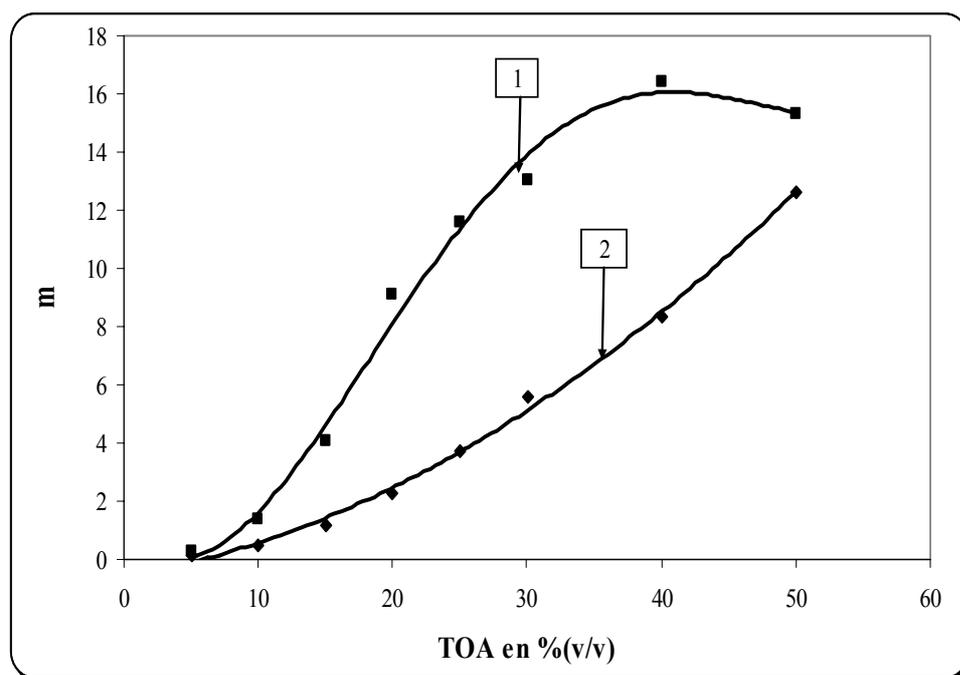


Figure 5.3: Coefficient de distribution des acides lactique et malique en fonction de la concentration initiale en TOA. Concentration initiale en acide lactique : 7,45 g/L, en acide malique = 1,892g/L. Composition de la phase organique : TOA, décanol-1, n-dodécane . Courbe 1 : (■) acide malique. Courbe 2 : (◆) acide lactique

Si on maintient le rapport entre TOA et le décanol-1 constant, l'augmentation de leurs concentrations améliore le coefficient de distribution de l'acide lactique (courbe 2). Quant à celui de l'acide malique, il passe de nouveau par un maximum qui correspond toujours à environ 40%(v/v) en TOA (courbe 1). Par ailleurs, les concentrations élevées en extractant et en diluant actif favorisent l'obtention de valeurs importantes pour les pourcentages extraits des deux acides. Si l'on souhaite dépolluer les effluents et récupérer le maximum de solutés sans soucis de sélectivité, on peut travailler avec un solvant qui contient environ 40%(v/v) en TOA.

Les résultats obtenus en gardant le rapport TOA /décanol-1 =1 sont utilisés pour tracer les courbes correspondantes à la pureté de l'acide malique dans la phase organique $\overline{p_2}(\%)$, calculée par rapport aux concentrations des deux acides dans l'extrait (figure 5.4, courbe 1) et le rapport des coefficients de distributions des acides malique et lactique m_2 / m_1 (courbe 2). Les manipulations réalisées avec des solutions individuelles doivent nous permettre de prévoir les meilleures conditions de séparation des acides contenus dans un mélange.

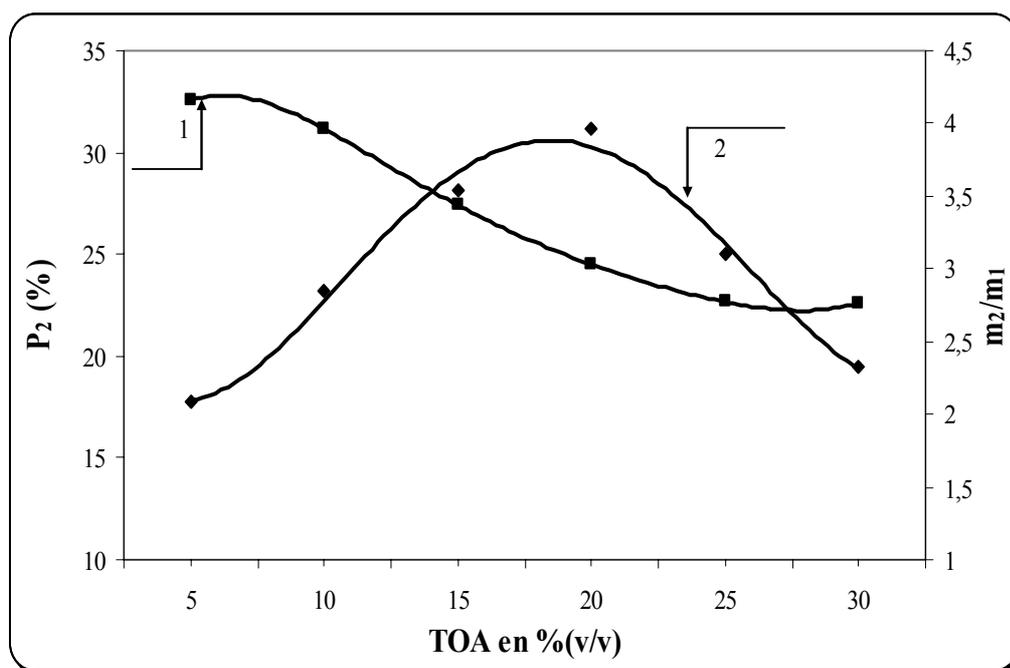


Figure 5.4 : Influence de la concentration initiale en TOA sur la pureté de l'acide malique en phase organique et le rapport des coefficients de distribution des acides malique et lactique. Concentration initiale en acide lactique : 7,45 g/L, en acide malique : 1,892g/L. Composition de la phase organique : TOA, décanol-1, n-dodécane (rapport volumique TOA/décanol-1= 1). Courbe 1 : $\overline{p_2}$ (%). Courbe 2 : m_2/m_1 .

L'extraction est plus efficace à des valeurs importantes du coefficient de distribution, mais dans ces conditions la pureté de l'acide malique en phase organique diminue.

En fait, la composition du solvant la plus intéressante est un compromis entre les deux courbes de la figure 5.4, elle s'avère aussi être un compromis entre l'extraction et la pureté. On suppose qu'une meilleure extraction peut être espérée aux alentours de 15%(v/v) en TOA.

5.4.3 Etude de la variation du coefficient de distribution de l'acide malique

Une étude plus approfondie est réalisée dans le cas de l'acide malique. D'une part par ce que, dans la littérature, concernant l'extraction des acides carboxyliques, il existe moins de résultats expérimentaux pour cet acide et d'autre part pour essayer de mieux comprendre l'existence du maximum dans les valeurs des coefficients de distribution obtenues précédemment.

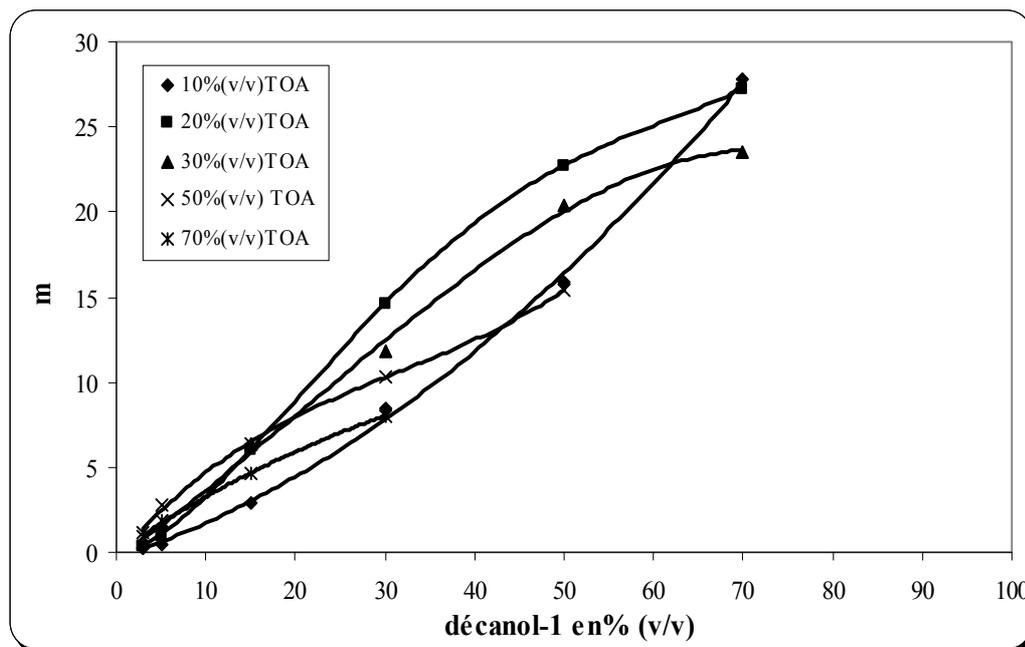


Figure 5.5 : Influence du coefficient de distribution total (m) sur le pourcentage volumique du modificateur(décanol-1) à différentes concentrations constantes de l'extractant (TOA) en présence du diluant. Pourcentage volumique de l'extractant : (◆)- 10%, (■) - 20%, (▲) -30%, (x) - 50%, (✱) - 70%. La concentration initiale de l'acide malique dans la phase aqueuse: $1,910 \pm 0,065$ g/L.

Il faut noter que la concentration en décanol-1 a un effet très important et même remarquable sur l'extraction. Tout seul cet alcool ne possède presque pas de capacité extractive et dans ce cas les coefficients de distribution des acides carboxyliques sont très faibles. Quand il est mélangé avec une certaine quantité d'amine, l'extraction augmente ainsi que les coefficients de distribution.

Concernant l'acide malique, pour chaque concentration fixe en TOA le coefficient de distribution augmente régulièrement avec la teneur en décanol-1. Par ailleurs, à partir de 30%(v/v) en extractant et 30%(v/v) en diluant actif ses valeurs deviennent moins importantes par rapport à celles obtenues avec 20%(v/v) en TOA. Cette observation ainsi que les maximums dans les valeurs des coefficients de distribution sont dus à l'influence de l'amine et des diluants actif et inerte. Donc, l'équilibre dans le système (solution aqueuse d'acide carboxylique- amine tertiaire dans un diluant binaire) dépend fortement de la nature de tous les constituants de la phase organique.

5.5 Extraction des acides lactique et malique par le système TBP,n-dodécane

Compte tenu du fait que le système TBP- n-dodecane extrait d'une manière sélective les acides carboxyliques, des manipulations utilisant ce solvant ont été réalisées dans le cas d'un mélange ainsi que pour les acides seuls.

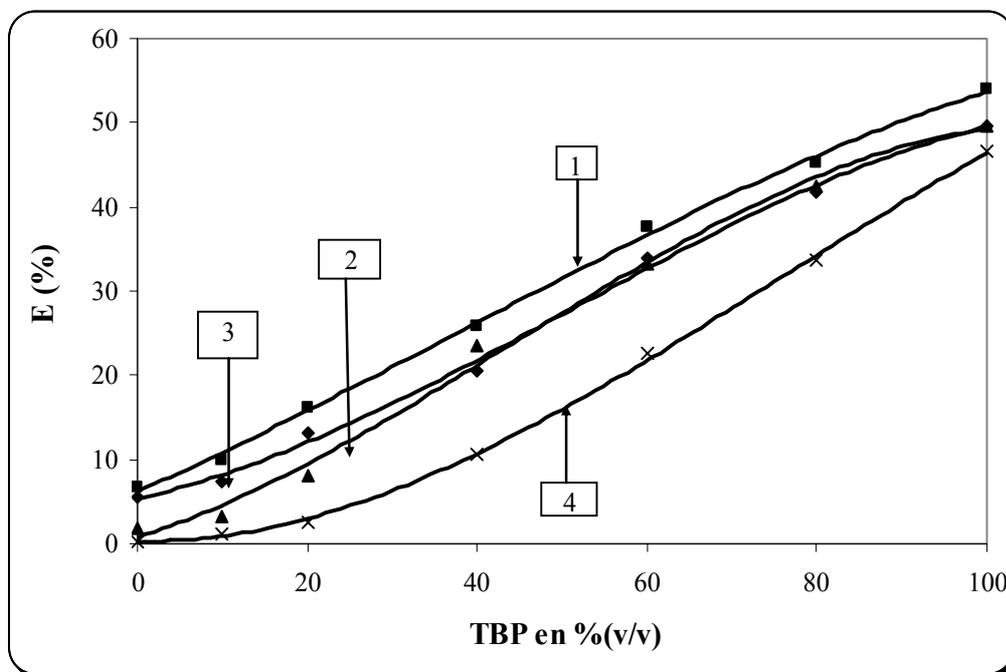


Figure 5.6 : Pourcentage des acides lactique et malique extraits en fonction de la concentration initiale en TBP. Concentration initiale en acide lactique = 7,725 g/L, en acide malique : 2,147g/L. Composition de la phase organique : TBP,n-dodecane. Courbe 1 : (■) acide lactique dans le mélange. Courbe 2 : (▲) solution d'acide lactique. Courbe 3 : (□) acide malique dans le mélange. Courbe 4 : (×) solution d'acide malique.

Les résultats présentés sur la figure (5.6), montrent qu'avec l'augmentation de la concentration en TBP l'extraction des deux acides s'améliore. L'utilisation d'un composé organophosphoré comme extractant favorise la récupération de l'acide lactique, il est préférentiellement extrait à partir d'un mélange d'acide lactique et d'acide malique (courbe 1), l'extraction de l'acide lactique à partir d'une solution initiale (courbe 2). Par ailleurs, pour la concentration maximale en extractant, le pourcentage d'acide lactique extrait n'excède pas 54 % et celui de l'acide malique est environ 49,69%. Le système TBP,n-dodecane extrait les deux acides d'une manière sélective mais le résultat obtenu est moins satisfaisant qu'avec le mélange amine, alcool,hydrocarbure.

5.6 Extraction des acides lactique et malique par le système TOA, décanol-1, n-dodécane

D'abord il est important de choisir la meilleure composition du solvant TOA, décanol-1, n-dodécane permettant la séparation des acides lactique et malique contenus dans le mélange et de la comparer avec celle définie dans le cas des solutions individuelles.

Pour cela on a étudié l'influence de la concentration en diluant actif. Les acides étant présents dans une solution synthétique représentative des effluents vinicoles : 8g/L d'acide lactique et 2g/L d'acide malique.

Afin de déterminer une composition de solvant efficace qui nous permettra de séparer les acides lactique et malique, on fait varier la concentration en décanol-1 et on prend celle en TOA fixé à 15%(v/v) (figure 5.7).

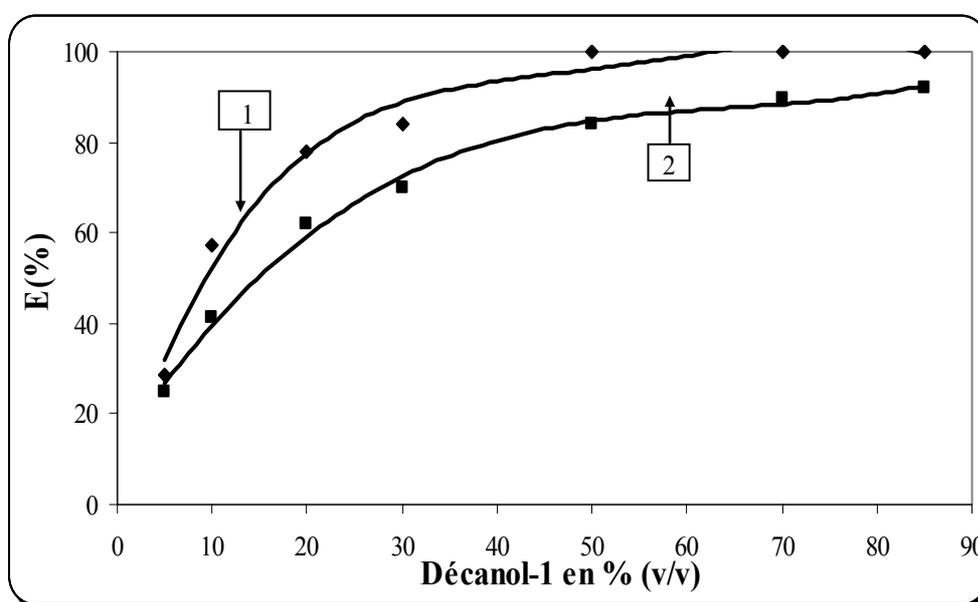


Figure 5.7 : Influence de la concentration en decanol-1 sur le pourcentage extrait des acides lactique et malique dans le mélange. Concentration initiale en acide lactique : 7,725g/L, en acide malique = 2,147 g/L. composition de la phase organique : 15%(v/v) TOA, décanol-1,n-dodécane. Courbe 1:(■) acide malique. Courbe 2 :(□) acide lactique

A partir du mélange d'acides lactique et malique, l'acide malique est de nouveau mieux extrait par le système TOA, décanol-1,n-dodécane. Pour des concentrations faibles en extractant ou en diluant actif l'extraction des acides n'est pas importante, par contre pour des concentrations élevées elle augmente fortement mais il n'y a pas de sélectivité. Donc, les constituants de la phase organique ont une influence très importante sur l'extraction des acides lactique et malique.

On peut avoir une meilleure idée de tendance de séparation à partir du mélange d'acides lactique et malique à l'aide du solvant envisagé en représentant sur la même figure (fig.5.8), la pureté de l'acide malique dans la phase organique \overline{p}_2 (%) et le rapport des coefficients de distribution m_2/m_1 en fonction de la concentration en décanol-1. On obtient deux courbes de tendances différentes. En augmentant la concentration en décanol-1, on trouve les deux solutés en quantités plus importantes dans la phase organique et par conséquent la pureté de l'acide malique dans la même phase diminue.

En même temps, on remarque une croissance des valeurs des coefficients de distributions des deux acides mais comme l'acide malique est totalement récupéré leur rapport devient très important.

La composition du solvant la plus intéressante est de nouveau un compromis entre les deux courbes, elle s'avère aussi être un compromis entre l'efficacité d'extraction et la sélectivité.

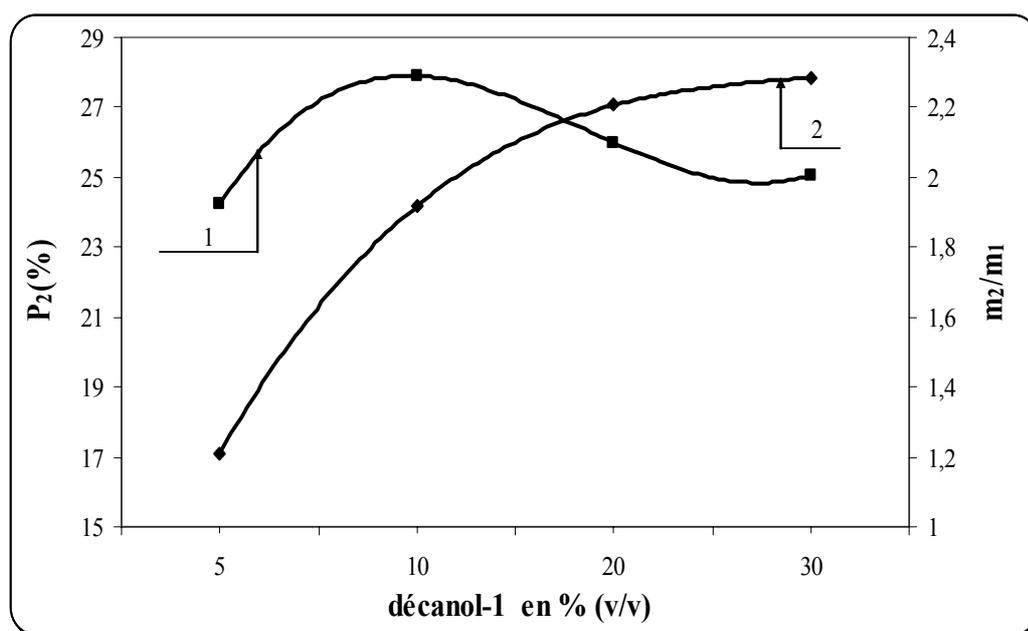


Figure 5.8 : Influence de la concentration en décanol-1 sur la pureté de l'acide malique en phase organique et le rapport des coefficients de distribution des acides malique et lactique présents dans le mélange. Concentration initiale en acide lactique : 7,725g/L, en acide malique = 2,147 g/L. composition de la phase organique : 15%(v/v) TOA, décanol-1, n-dodécane. Courbe 1 : \overline{p}_2 (%). Courbe 2 : m_2/m_1

A partir des courbes présentées sur la figure (5.8), on peut conclure qu'une meilleure sélectivité peut être espérée à 15% (v/v) TOA, 15%(v/v) décanol-1, 70%(v/v)

dodécane. Cette composition du solvant confirme celle obtenue en utilisant des solutions d'acides individuelles (figure 5.4). Elle permet d'extraire environ 53,6 % d'acide lactique et 80% d'acide malique.

5.7 Conclusion

L'intérêt de valoriser les acides carboxyliques contenus dans les eaux résiduaires des agro-industries devient de plus en plus important, compte tenu de leurs nombreuses applications. La récupération des acides lactique et malique présents dans des effluents vinicoles est envisagée par extraction liquide-liquide.

Suite aux essais d'extraction de ces deux acides à partir de solutions synthétiques, deux solvants ont été retenus, les systèmes, TBP, n-dodécane et TOA, décanol-1, n-dodécane. Des manipulations concernant l'utilisation de la TOA comme extractant, du décanol-1 comme diluant actif et du n-dodécane comme diluant « inerte » ont été effectuées et l'influence sur l'extraction et la séparation, de plusieurs paramètres a été mise en évidence.

Les concentrations élevées en amine et en alcool permettent une extraction importante des deux acides. Dans le but de dépolluer les effluents et de récupérer les solutés d'une manière non sélective, on peut travailler avec un solvant qui contient environ 40%(v/v) en TOA et une quantité suffisante en décanol-1.

Compte tenu de la sélectivité par rapport aux acides lactique et malique, la composition du solvant la plus intéressante 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.

Des essais de séparation par extraction à contact simple au moyen du solvant retenu ont été réalisés. Cette méthode ne s'avère pas intéressante pour leurs séparations car elle permet de récupérer complètement l'acide malique et presque aussi la totalité de l'acide lactique.

Les résultats expérimentaux prouvent que l'équilibre dans le système « solution aqueuse d'acide carboxylique, amine tertiaire dans un diluant binaire » peut être largement modifié par la nature de tous les constituants de la phase organique. En perspective, ces résultats vont servir pour une étude théorique du mécanisme d'action de l'extractant et des diluants actif et inerte. De même, l'élaboration et le développement d'un modèle mathématique aux déterminations de certains paramètres comme le nombre de molécules d'extractant liées à une molécule d'acide et la constante d'extraction est envisagé.

CHAPITRE 6

TEST DU MODÈLE DE MÉCANISME D'EXTRACTION DE L'ACIDE LACTIQUE PAR LE SYSTEME TRIBUTYL-PHOSPHATE- DODÉCANE

6.1 Introduction

Dans la littérature de nombreux extractants sont proposés pour l'extraction de molécules organiques. Les plus performants et les plus utilisés sont les composés organophosphorés et les amines aliphatiques mélangés avec des diluants.

Plusieurs modèles ont été développés pour représenter le mécanisme de l'extraction. Cependant, bien qu'il existe de nombreux modèles aucun n'en a tenu compte des interactions entre toutes les espèces chimiques participantes (présentes).

Ainsi, l'amélioration de la modélisation du mécanisme d'interaction des espèces chimiques au cours de l'extraction liquide- liquide , passe par la recherche de l'ensemble des équilibres qui gouvernent les systèmes et par la quantification de l'effet du milieu réactionnel (phase aqueuse et organique). Néanmoins, il est nécessaire de rechercher les causes possibles des écarts vis-à-vis de l'idéalité dans les phases aqueuse et organique.

Le modèle du mécanisme d'extraction décrit précédemment (chapitre 2) sera utilisé pour interpréter à partir de fondements théoriques et expérimentaux les résultats obtenus au cours de nos travaux avec l'acide lactique.

6.2 Matériels et procédures

La solution aqueuse à partir de laquelle est extrait l'acide lactique est une solution synthétique préparée par dissolution de lactique (L+) d'une pureté massique de 85% (Sigma Aldrich). On fait distiller l'acide lactique à reflux total de 8 à 12 heures pour hydrolyser les dimères présents dans la solution. L'acide (L+) lactique cristalline (98%en masse) est utilisé pour la préparation de la solution témoin avec de l'eau d'ionisé (Millipore Mill-Q Water System), pour l'analyse HPLC. La concentration de l'acide lactique à extraire varie de (0,1; 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 8 ; 20 ; 100 ; 150g/l).

La phase organique est obtenue par dissolution de l'extractant tributyl- phosphate saturé en eau dans le dodécane (99% en masse) comme diluant inerte.

Lors de la procédure d'extraction de l'acide lactique par l'extractant on a utilisé des ampoules à décanter de 125ml.

Des volumes égaux (20ml) de la phase aqueuse contenant l'acide et la phase organique sont mises en contact dans des ampoules à décanter et agitées pendant 20mn, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide- liquide entre la phase aqueuse et la phase organique, à une température ambiante à l'aide d'un agitateur IKA HS501 digital (IKA Labortechnik) avec une fréquence de 280 tr/mn. Après la décantation (environ 15mn) les deux phases sont séparées.

Les volumes des deux phases à l'équilibre sont mesurés. Le pH la phase aqueuse avant et après l'extraction est mesurée avec un pH- mètre WTW Microprocesseur équipé d'une sonde de compensation de température. La concentration initiale en acide ainsi que celle à l'équilibre dans phase aqueuse est déterminée par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).

Les valeurs expérimentales obtenues au cours de la réalisation des manipulations de ce chapitre sont données dans l'Appendice E

6.3 Développement des équations du mécanisme

6.3.1 Formation de liaison d'hydrogène

En général l'extractant a les propriétés d'une base de Lewis et l'acide extrait a une constante de dissociation faible. L'équation (2.35) sera réduit à :

$$m = \frac{\overline{CHA}}{CHA} = \frac{[\overline{E : HA}] + [\overline{HA}]}{[\overline{E : HA}] + [\overline{HA}] + [A^-]} = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}[\overline{E}]D_{HA}[HA]}{K_{R(E:HA)}[E][HA] + [\overline{HA}] + [A^-]} + \frac{D_{HA}[HA]}{K_{R(E:HA)}[E][HA] + [\overline{HA}] + [A^-]} \quad (6.1)$$

Après l'arrangement de l'équation:

$$\overline{CHA} = (\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}([\overline{E}]_{in} - [\overline{E : HA}])D_{HA} + D_{HA})[HA] \quad (6.1a)$$

$$m\left(\frac{CHA}{[HA]}\right) = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})}([\overline{E}]_{in} - [\overline{E : HA}])D_{HA} + D_{HA} \quad (5.1b)$$

Si la phase aqueuse contient seulement l'acide extrait (en absence d'autres cations) alors:

$$[A^-] = [H^+]; [HA] = \frac{[H^+]^2}{K_a}; \text{ et } [E : HA] = CHA - [HA] - [A^-]$$

Après quelques transformations de l'équation (5.1b) on obtient :

$$\overline{[E : HA]} = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA} [HA] [\overline{E}]_{in}}{1 + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA} [HA]} \quad (6.2)$$

et

$$\overline{CHA} = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA} [HA] [\overline{E}]_{in}}{1 + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA} [HA]} + D_{HA} [HA] \quad (6.3)$$

D'où :

$$D_{HA} = \phi D_{HA(\overline{E})} + (1 - \phi) D_{HA(\overline{E:HA})} \quad (6.4)$$

et

$$\phi = \frac{[\overline{E}]}{[\overline{E}]_{in}} = \frac{1}{1 + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA} [HA]} \quad (6.5)$$

$D_{HA(\overline{E})}$ et $D_{HA(\overline{E:HA})}$ sont des constantes de distribution du transfert des molécules d'acide correspondantes aux constituants organiques (de l'extractant libre et du produit d'interaction respectivement).

D'après l'équation (6.4), on voit que D_{HA} devient constante, lorsque $D_{HA(\overline{E})} \approx D_{HA(\overline{E:HA})}$, ou on a une interaction physique dans une plage de concentration faible d'acide ($\phi \approx 1$), ou bien on a une interaction chimique lorsque la concentration d'acide est élevée ($1 - \phi \approx 1$).

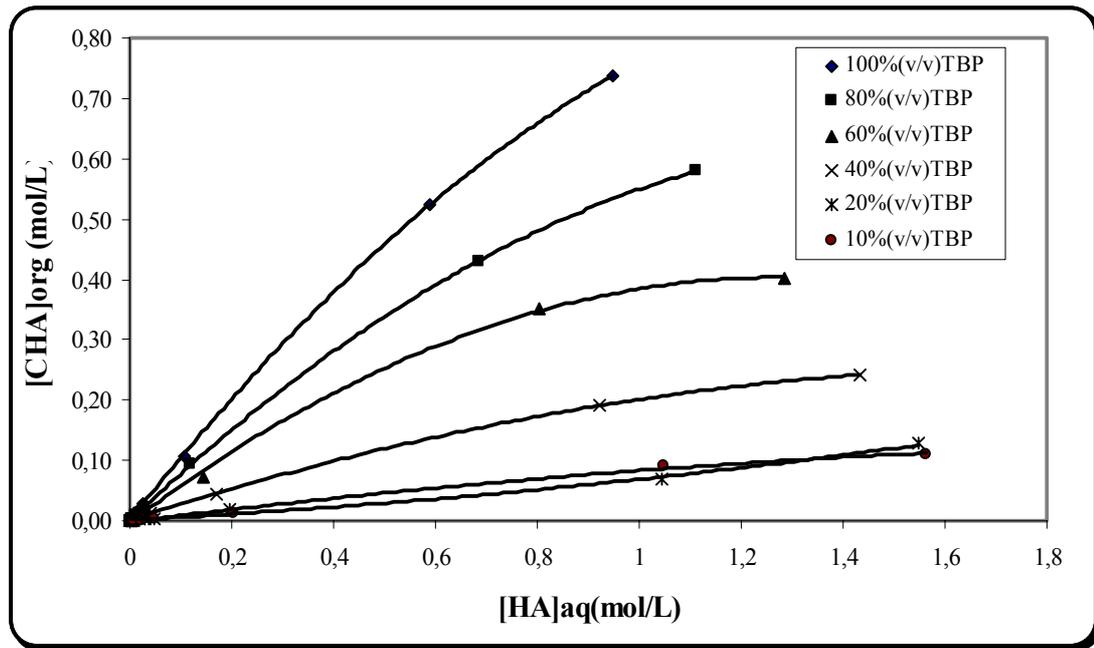


Figure 6.1 : Influence de la concentration des molécules non dissociées en acide lactique dans la solution initiale (0,1 à 150g/L) sur la concentration d'acide extrait de la phase organique à différentes concentrations constantes de l'extractant (TBP) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant : (◆) – 100%, (■) – 80%, (▲) – 60%, (x) – 40%, (ж) – 20%, (*) – 10%.

Les courbes de la figure (6.1) des différentes concentrations des espèces dans la phase organique dépendent de la concentration d'acide non dissocié dans la phase aqueuse quand D_{HA} est constante. Lorsque les constantes de distributions $D_{HA(\bar{E})} \neq D_{HA(\bar{E}:HA)}$, l'interaction chimique a un rôle essentiel. Lorsque la composition de la phase organique contient seulement l'extractant ou l'extractant + diluant, et les expériences sont effectuées à très faible concentration en acide :

$$1 \gg \bar{K}_{R(\bar{E}:HA)} D_{HA} [HA]$$

alors :

$$\overline{CHA} = \bar{K}_{R(\bar{E}:HA)} D_{HA} [HA] [\bar{E}]_{in} + D_{HA} [HA] = (\bar{K}_{R(\bar{E}:HA)} D_{HA} [\bar{E}]_{in} + D_{HA}) [HA] \quad (6.6)$$

Selon l'équation (6.6), la dépendance de \overline{CHA} en fonction de $[HA]$ est une ligne droite avec la pente qui correspond à $\bar{K}_{R(\bar{E}:HA)} D_{HA} [\bar{E}]_{in} + D_{HA}$ et $\overline{CHA} = 0$ à $[HA] = 0$. On déduit d'après ces résultats que à faible concentration en acide lactique avec différentes compositions du solvant (de TBP et/ ou TBP + diluant), l'allure des courbes sont des droites, la figure (6.2) qui vérifie l'équation (6.6), correspondant à une extraction physique.

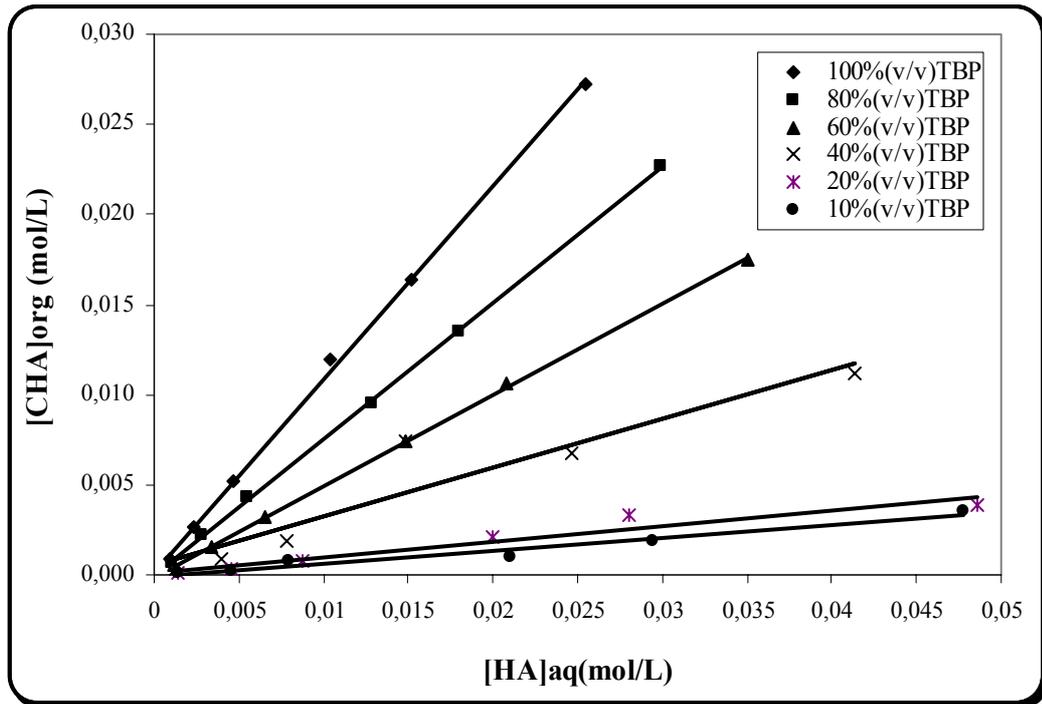


Figure 6.2 : Influence de la concentration des molécules non dissociées en acide lactique dans la solution initiale (0,1 à 3g/L) sur la concentration d'acide extrait de la phase organique à différentes concentrations constantes de l'extractant (TBP) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant : (◆)-100%, (■)-80%, (▲) - 60%, (x) - 40%, (⋈) - 20%, (*)-10%.

Lorsque nous utilisons le diluant inerte seul, lequel n'extrait pas l'acide, le produit d'interaction est totalement dissous dans le diluant (eq.6.3) aux conditions qu'on a :

$1 \gg \bar{K}_{R(\bar{E}:HA)} D_{HA} [HA]$ qu'il faut garder:

$$\begin{aligned} \overline{CHA} &= \bar{K}_{R(\bar{E}:HA)} \frac{\bar{V}_{E(in)}}{\bar{V}} D_{HA} [HA] \frac{\bar{V}_{E(in)}}{\bar{V}} M + \frac{\bar{V}_{E(in)}}{\bar{V}} D_{HA} [HA] = \\ &= (\bar{K}_{R(\bar{E}:HA)} \left(\frac{\bar{V}_{E(in)}}{\bar{V}}\right)^2 D_{HA} M + \frac{\bar{V}_{E(in)}}{\bar{V}} D_{HA}) [HA] \end{aligned} \quad (6.7)$$

Où $\frac{\bar{V}_{E(in)}}{\bar{V}}$ est le rapport volumique de l'extractant et de la phase organique, M :

concentration molaire pure de l'extractant et par conséquent $\frac{\bar{V}_{E(in)}}{\bar{V}} M = [\bar{E}]_{in}$.

Selon l'équation (6.7) la pente dépend du volume de l'extractant dans la phase organique.

Dans la figure (6.2) les courbes sont des lignes droites (à 100%(v/v), 80%(v/v), 60%(v/v), 40%(v/v), 20%(v/v) et 10%(v/v) en TBP. L'écart de la valeur des pentes tient

compte de la constante d'extraction du produit d'interaction dans la phase organique ($\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$).

Dans le cas où :

$1 \ll \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA}[HA]$ équation (6.3) se transforme :

$$\overline{CHA} = [\overline{E}]_{in} + D_{HA}[HA] = \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} M + (\phi D_{HA(\overline{E})} + (1-\phi) D_{HA(\overline{E:HA})})[HA] \quad (6.8)$$

Lorsqu'on trace \overline{CHA} en fonction de $[HA]$, on obtient presque une ligne droite avec une pente $D_{HA} \approx D_{HA(\overline{E:HA})}$ et l'intersection égale au $\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} M = [\overline{E}]_{in}$ à $[HA] = 0$.

En réalité le dodécane n'est pas un diluant totalement inerte. Lorsqu'on tient compte de l'influence du diluant sur la constante de distribution totale des molécules non dissociées, l'équation (6.4) sera modifié :

$$D_{HA} = (\phi D_{HA(\overline{E})} + (1-\phi) D_{HA(\overline{E:HA})}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}} \quad (6.9)$$

Avec \overline{V}_D représente le volume du diluant dans la phase organique. Dans ce cas D_{HA} de l'équation (6.3) représente la valeur de l'équation (6.9).

Quand $1 \gg \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA}[HA]$, ($\phi \approx 1$) dans l'équation (6.3):

$$\begin{aligned} \frac{\overline{CHA}}{[HA]} &= \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} M D_{HA} + D_{HA} = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} M (D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(D)}) \left(\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}\right)^2 + \\ &+ \left(\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}\right) (\overline{K}_{R(\overline{E:HA})} M D_{HA(D)} + D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(D)}) + D_{HA(D)} \end{aligned} \quad (6.10)$$

La forme de la courbe obtenue $\frac{\overline{CHA}}{[HA]}$ en fonction du $\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}$ dépend de la constante d'interaction à l'équilibre dans la phase organique et de la constante de distribution du transfert des molécules d'acides dans l'extractant et dans le diluant respectivement. Si $D_{HA(D)}$ est très faible on obtient une ligne droite lorsqu'on néglige l'effet de l'interaction chimique. Quand on obtient une courbe cella signifie qu'il y a interaction chimique.

6.3.2 Influence de la concentration d'acide lactique sur le coefficient de distribution

Dans la suite de nos expériences, on a utilisé l'extractant à concentration constante. Les résultats obtenus sont représentés par la (Fig.6.3). Ces courbes donnent des informations utiles sur l'influence de la concentration d'acide lactique de la solution sur la capacité d'extraction de la phase organique. On observe la même tendance pour l'ensemble des courbes à concentration constante de l'extractant qui passe par un maximum. Le coefficient de distribution augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide puis il diminue lorsqu'on continue à augmenter la concentration en acide qui se traduit par ce maximum. On déduit qu'on a deux plages de concentration que l'on peut l'interpréter différemment, à faible concentration d'acide, les courbes sont des lignes droites ce qui correspond à une extraction physique représenté par la (fig.6.2) et à concentration élevée d'acide les courbes passent par un maximum et le coefficient de distribution diminue ce qui correspond à une extraction chimique (fig.6.3).

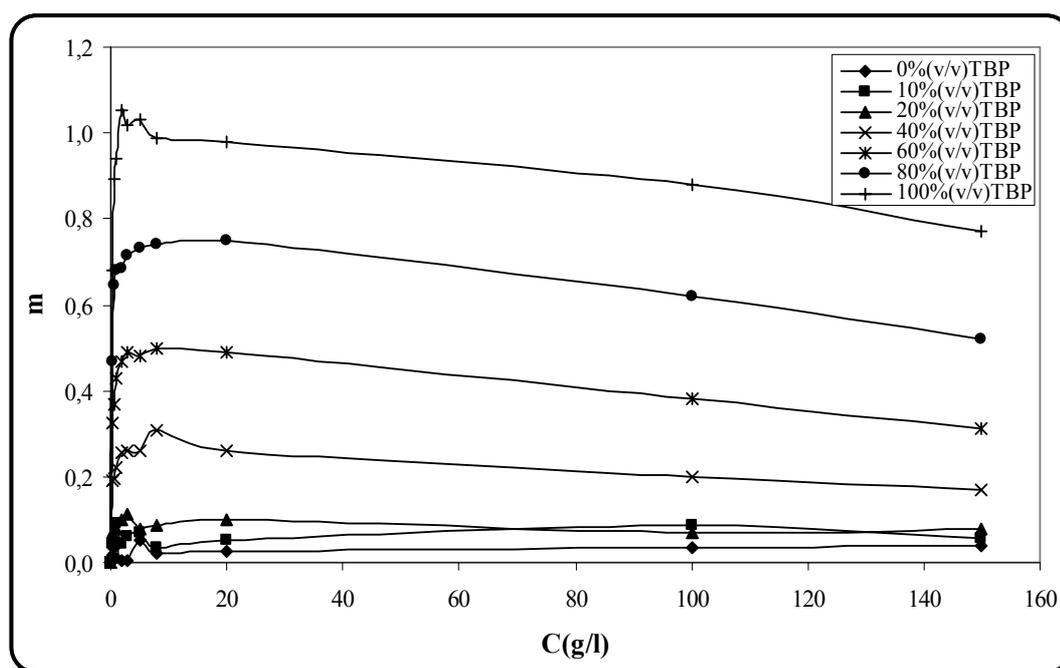


Figure 6.3: Influence de la concentration en acide lactique dans la solution initiale sur le coefficient de distribution (m) à différentes concentrations constantes de l'extractant (TBP) en présence du diluant (dodecane). Pourcentage volumique de l'extractant : (◆)-0%, (■) - 10%, (▲) - 20%, (x) - 40%, (ж) - 60%, (*) -80% , (+)-100%

6.3.3 Influence de la concentration du solvant (TBP+ dodecane) sur le coefficient de distribution

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la (fig.6.4). Pour des taux de solvant (S/F) inférieur à 1, on note la formation de mousses très instables compte tenu de l'approche des conditions limites de saturation de la phase organique.

Par ailleurs, pour des taux de solvant supérieurs à cette valeur critique (≥ 1) on remarque que l'équilibre thermodynamique dépend du temps d'agitation et de la teneur de la solution en TBP fig.6.4. On précise, dans un premier plan que le temps d'agitation nécessaire pour atteindre les conditions d'équilibre est fortement influencé par le taux de solvant. Ce résultat, parfaitement prévisible, peut s'expliquer par le fait que pour des concentrations en acide lactique élevées, la vitesse de diffusion est affectée par la viscosité de la phase organique.

Pour pallier cet inconvénient, on a introduit le procédé d'agitation mécanique qui nous a permis d'atteindre l'équilibre dans un espace de temps relativement plus court.

Pour visualiser l'impact de l'extractant (TBP) sur le coefficient de distribution, nous avons calculé le coefficient de distribution (m) pour différents pourcentages volumique en TBP tout en gardant constants par ailleurs les taux de solvant ($S / F = 1 ; 3 ; 5$). Ceci se traduit par une courbe dont l'allure est croissante avec TBP (fig.6.4).

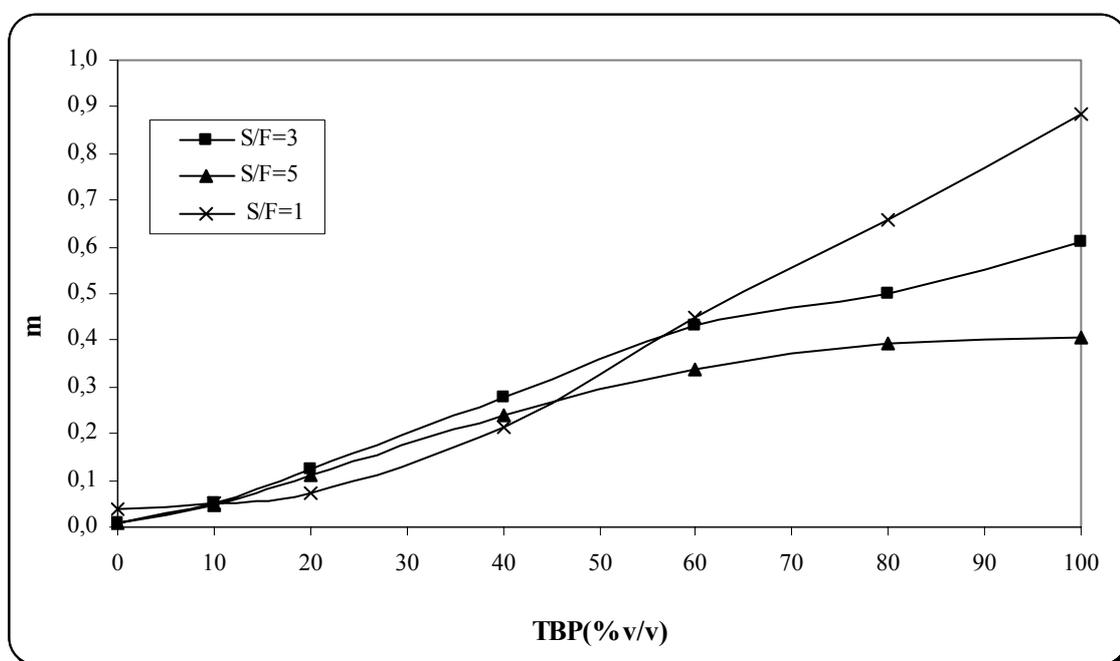


Figure 6.4 : Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TBP + dodecane) sur le coefficient de distribution (m) à différents taux de solvant ($S/F = 1 ; 3 ; 5$). La concentration de l'acide lactique dans la solution initiale : 1g/L.

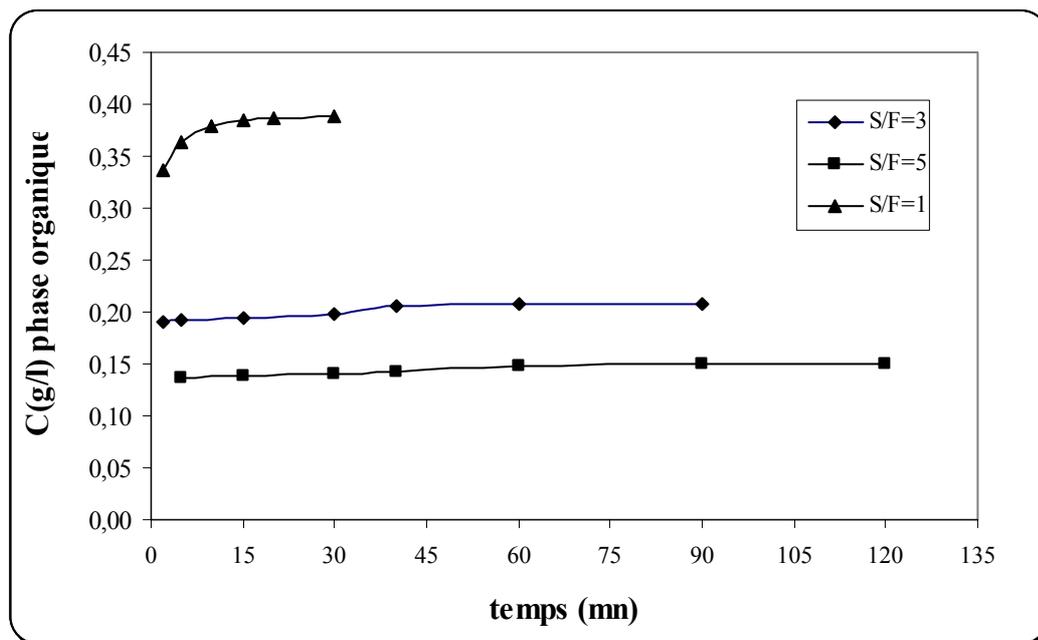


Figure 6.5 : Influence du temps d'agitation sur la concentration en acide lactique extrait dans la phase organique à différents taux de solvant (S/F= 1 ; 3 ; 5). La concentration de l'acide lactique dans la solution initiale : 1g/L.

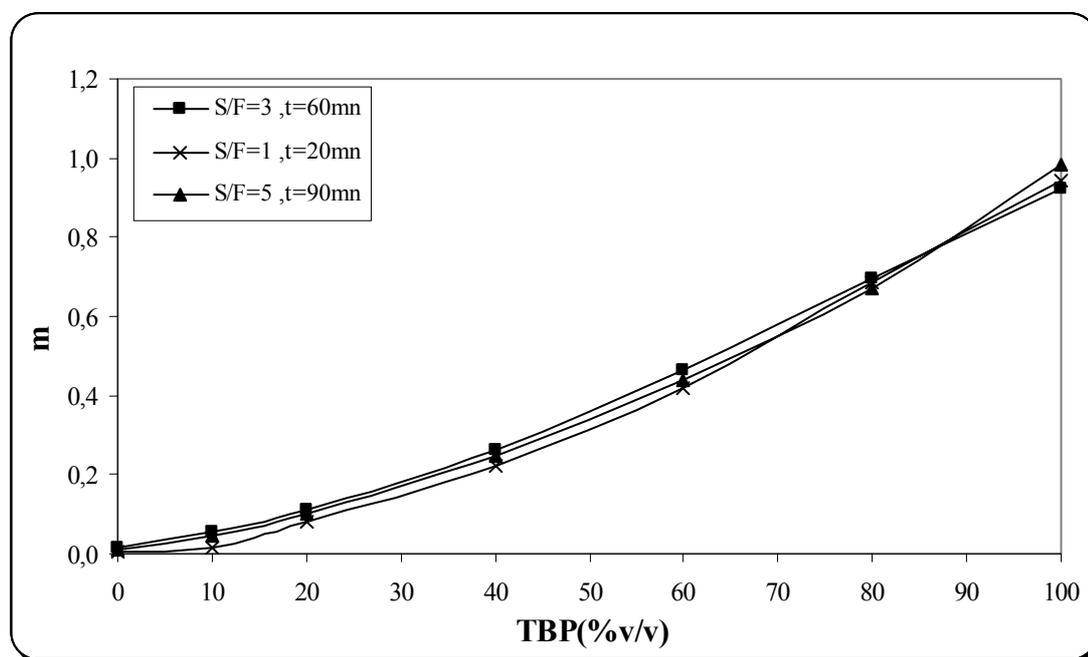


Figure 6.6 : Influence du pourcentage volumique de l'extractant (TBP + dodecane) sur le coefficient de distribution (m) à différents taux de solvant : S/F= 1, temps de contact : 20mn. S/F=3, temps de contact : 60mn. S/F= 5, temps de contact : 90mn. La concentration de l'acide lactique dans la solution initiale : 1g/L.

Il y a lieu de préciser que le temps d'agitation est optimal pour un taux de solvant ($S/F=1$) conformément aux résultats présentés sur la fig.6.5.

Pour des temps d'agitation optimaux, on note que ces courbes sont confondues (fig.6.6). Ce qui montre que dans les conditions d'équilibre, le taux d'extraction n'est pas influencé par le solvant (TBP).

6.4 conclusion

D'après les résultats expérimentaux, on conclut que le modèle développé est applicable pour des concentrations faibles en acide. L'extraction se traduit par une extraction physique ce qui nous permet à déterminer les constantes de distribution ainsi que les coefficients de distribution.

Le taux de solvant influe directement sur le temps d'agitation pour atteindre l'équilibre thermodynamique du système.

Lorsque le système est en équilibre, le taux de solvant n'influe pas sur la capacité d'extraction.

Une élévation de la concentration en acide dans la solution aqueuse influe sur le pourcentage extrait d'acide dans la phase organique à différents pourcentages en TBP constants (les courbes passent par un maximum).

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt de récupérer les acides carboxyliques contenus dans les effluents agro-industriels ou dans les milieux de fermentation devient de plus en plus important, compte tenu de leurs nombreuses applications. La récupération et la séparation de ces acides à partir des solutions diluées peuvent être envisagées par extraction liquide-liquide, un procédé qui possède plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes de séparation physico-chimiques.

Le présent travail a eu pour objectif principal d'éliminer les inconvénients des extractants classiques et de développer de nouvelles méthodes d'extraction des acides carboxyliques, plus efficaces.

Au départ une étude bibliographique nous a permis d'analyser des travaux de recherche antérieurs et de conclure que les extractants classiques ne peuvent pas toujours répondre aux exigences d'efficacité de récupération des acides carboxyliques. Une meilleure compréhension des mécanismes d'extraction est nécessaire pour pouvoir développer la base théorique des nouvelles méthodes d'extraction par un extractant modifié ainsi que pour la mise au point d'une méthode de séparation adéquate. Selon les hypothèses théoriques et en considérant les conditions auxquelles doivent répondre les constituants de la phase organique, trois extractants ont été retenus, la TIOA, TOA et le TBP. Le décanol-1 et le n-dodécane ont été choisis comme diluants actif et inerte pour améliorer les propriétés physiques du solvant.

D'autre part, afin d'optimiser le procédé et d'avoir une meilleure appréciation de l'équilibre entre 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'interaction. 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.

L'influence de la composition de la phase organique sur les coefficients de distributions des acides lactique et malique présents dans les solutions initiales contenant individuellement l'un ou l'autre a été étudiée au départ. Cette étude a montré que l'extraction de l'acide malique est plus importante et elle nous permis de prévoir le

comportement du solvant dans le cas d'un mélange des acides. On a aussi conclu que la meilleure composition du mélange amine, alcool, hydrocarbure qui va permettre la séparation des acides lactique et malique doit assurer le compromis entre l'efficacité de l'extraction et la pureté.

L'extraction des acides à partir des solutions individuelles a été comparée à celle d'un mélange et on a trouvé que la composition la plus performante pour le solvant correspond à 15%(v/v) TOA, 15%(v/v) décanol-1, 70%(v/v) n-dodécane. Elle permet d'extraire environ 53,6% d'acide lactique et 80% d'acide malique. Cette étude a démontré que :

- Les constituants de la phase organique ont une influence très importante sur l'extraction des acides lactique et malique ;

- L'équilibre liquide-liquide est rapidement atteint aussi bien pour les deux acides pris séparément dans la solution initiale ou mélangés ;

- par ailleurs, 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%(v/v) TOA.

Le modèle développé représente bien l'extraction entre phases. En fixant les paramètres d'évaluation à l'équilibre (concentration en acide, pH dans la phase aqueuse et taux de solvant), les valeurs calculées de (n) et (K_E) dépendent des conditions opératoires. Elles ne correspondent pas toujours au nombre du groupement fonctionnel d'acide.

Par conséquent, nous pouvons en déduire 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), mais, pour vérifier cette hypothèse, des expériences supplémentaires sont nécessaires.

Ce travail met aussi en évidence les difficultés d'application du modèle dans certaines conditions expérimentales, difficultés dues à la nature de l'acide, ou aux liaisons que celui-ci peut former avec le solvant ou alors, en raison des interactions entre les molécules dans le mélange extractant - diluant. En effet, ces types d'interactions provoquent une modification du mécanisme d'extraction et par conséquent de la valeur de (n) . Afin de mieux connaître les limites de validité de ce modèle, des études plus approfondies sont à envisager.

En définitive, ce travail a démontré qu'en utilisant le modèle dans de bonnes conditions, il peut permettre à une meilleure approche de la réalité et donner une meilleure interprétation des interactions acide-extractant en faisant apparaître notamment l'effet du diluant, que celui-ci soit actif ou inerte. Malgré ses limites, le modèle que nous avons utilisé est suffisamment performant. Son application avec d'autres solvants peut être envisagée.

APPENDICE A
Liste des symboles et des abréviations

Adogen 283-D	di-tridécylamine
Adogen 364 :	tri-C ₈ -C ₁₀ isomères
Adogen 287-D :	di-méthylamine
Adogen 368 :	tri-C ₈ ,C ₁₀ ,C ₁₂ isomères
Adogen 381 :	tri- iso-octylamine
Adogen 383 :	tri-laurylamine
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
Amberlite LA-2 :	lauryl-trialkylméthylamine
Chevron 25 :	mélange des composés aromatiques
Cyanex 923 :	mélange des oxydes de tri-n-octylphosphine et tri-n-heptylphosphine
C :	concentration (mo/l)
DBP :	dibutyl butylphosphonate
DIBK :	di-iso-butylcétone
DIPE :	di-iso-propyléther
D2EHPA :	di(2-ethylhexyl)acide phosphorique
D_A :	représente la constante de distribution qui dépend de la température et des propriétés physiques et chimiques du solvant.
$CD_{(E:HA)} = \frac{\overline{K}_{R(E:HA)}}{K_{R(E:HA)}}$:	la constante de distribution chimique.
D_{HA} :	est la constante de distribution totale des molécules d'acide.

$D_{HA(\bar{E})}$:	constante de distribution du transfert des molécules d'acide correspondantes aux constituants organiques de l'extractant libre.
$D_{HA(\bar{E:HA})}$:	constante de distribution du transfert des molécules d'acide correspondantes aux onstituants organiques du produit d'interaction
Ex	extrait
E(%) :	pourcentage d'acide extrait
E :	extractant
F :	alimentation
Hostarex A324 :	tri-iso-octylamine
Hostarex A327 :	tri-n-octyl/n-décylamine
\overline{HAE}_n :	le produit de la réaction,
K_a :	constante de dissociation
K_E :	constante d'extraction
K_S :	constante de solvation
$K_{R(EHA)}$	la constante d'équilibre d'interaction dans la phase aqueuse.
$\overline{K}_{R(E:HA)}$:	la constante d'équilibre d'interaction dans la phase organique
MIBK :	méthyl-iso-butylcétone
m	coefficient de distribution total
n :	nombre de molécules d'extractant liées à une molécule d'acide
p :	coefficient de distribution particulier total
P(%)	pureté
Primene JMT :	mélange des amines primaires C ₁₈ -C ₂₂
R:	raffinat
S :	solvant
TAA :	trialkylamine
TamA :	triamylamine
TBA :	tributylamine
TBP :	tri-n-butylphosphate
TBPO	oxyde de tributylphosphine
TEHA :	triéthylhexylamine
TIOA :	tri-iso-octylamine
TOA :	tri-n-octylamine
TOMAC :	chlorure de trioctylméthylammonium

TOPO :	oxyde de trioctylphosphine
TPA	tripropylamine
TpeA	tripentylamine
TPPO :	oxyde de triphenylphosphine
TRPO :	oxyde de trialkylphosphine
V	volume
β :	degré de sélectivité
β^* :	facteur de séparation
φ :	taux de solvant volumique
Indices :	
1 :	acide monocarboxylique
2 :	acide dicarboxylique
in :	initial

L'absence d'indice signifie la phase aqueuse à l'équilibre.

La barre « ——— » désigne la phase organique à l'équilibre.

APPENDICE B

RESULTATS SOUS FORME DE TABLEAU : DETERMINATION DE NOMBRE DE SOLVATATION.

La concentration libre de l'extractant (TBP) en mol/l est déterminée par l'expression suivante :

$$[\overline{E}]_{Libre} = [\overline{E}]_{Int} - n * \frac{m}{1 + m * \frac{s}{f} * \rho} * [acide]_{Int}$$

ρ : masse volumique du mélange

D : coefficient de distribution de fraction massique

m : coefficient de distribution de concentration molaire

La concentration libre de l'extractant (TIOA) en mol/l est déterminée par l'expression suivante :

$$[\overline{E}]_{Libre} = [\overline{E}]_{Int} - n * \frac{m}{1 + m * \frac{s}{f}} * [acide]_{Int}$$

Tableau I.1 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide malique (DL) en fonction de la concentration de tributylphosphate (TBP).

-Composition du solvant : TBP + dodécane

-Masse de l'acide malique = 2g/l

-Taux de solvant (S/F)=2

%(v/v) TBP	ρ	[TBP] libre (Mol/l)	log [TBP] libre	D	m	log m
20	0,797	0,734	-0,134	0,09	0,072	-1,144
30	0,820	1,101	0,042	0,20	0,164	-0,785
40	0,843	1,467	0,166	0,30	0,253	-0,597
50	0,865	1,834	0,263	0,38	0,329	-0,483
60	0,888	2,201	0,342	0,62	0,551	-0,260
70	0,911	2,568	0,410	0,72	0,656	-0,183
80	0,934	2,935	0,468	0,98	0,915	-0,038

Tableau I.2 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide malique (DL) en fonction de la concentration de tributylphosphate (TBP).

-Composition du solvant : TBP + DIPE

-Masse de l'acide malique = 2g/l

-Taux de solvant (S/F)=2

%(v/v) TBP	ρ	[TBP] libre (Mol/l)	log [TBP] libre	D	m	log m
20	0,772	0,734	-0,135	0,17	0,131	-0,882
30	0,798	1,100	0,041	0,30	0,239	-0,621
40	0,824	1,467	0,166	0,40	0,329	-0,482
50	0,850	1,834	0,263	0,520	0,442	-0,354
60	0,876	2,201	0,343	0,730	0,639	-0,194
70	0,902	2,568	0,410	0,960	0,866	-0,062
80	0,928	2,936	0,468	1,190	1,104	0,043

Tableau I.3 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide malique (DL) en fonction de la concentration de tributylphosphate (TBP).

-Composition du solvant : TBP + MIBK

-Masse de l'acide malique = 2g/l

-Taux de solvant (S/F)=2

%(v/v) TBP	ρ	[TBP] libre (Mol/l)	log [TBP] libre	D	m	log m
20	0,836	0,733	-0,134	0,18	0,150	-0,822
30	0,854	1,100	0,045	0,32	0,273	-0,563
40	0,872	1,467	0,166	0,44	0,383	-0,416
50	0,890	1,835	0,263	0,56	0,498	-0,302
60	0,908	2,202	0,343	0,75	0,681	-0,167
70	0,926	2,569	0,410	0,89	0,824	-0,084
80	0,944	2,937	0,467	1,11	1,047	0,020

Tableau I.4 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide malique (DL) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA).

-Composition du solvant : TIOA+DIPE + Dodécane
 Rapport volumique : TIOA / DIPE= 1
 Masse de l'acide malique = 2 g/l
 Taux de solvant (S/F)=1

[TIOA] _{int} mol/l	[TIOA] libre mol/l	log [TIOA] libre	m	log m
0,23	0,229	-0,640	0,053	-1,279
0,32	0,318	-0,497	0,081	-1,091
0,46	0,458	-0,339	0,138	-0,860
0,59	0,587	-0,231	0,186	-0,730
0,69	0,686	-0,163	0,238	-0,623
0,92	0,915	-0,038	0,324	-0,489

Tableau I.5 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide malique (DL) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA).

-Composition du solvant : TIOA+MIBK + Dodécane
 Rapport volumique : TIOA / MIBK= 1
 -Masse de l'acide malique = 2 g/l
 -Taux de solvant (S/F)=1

[TIOA] _{int} mol/l	[TIOA] libre mol/l	log [TIOA] libre	m	log m
0,23	0,227	-0,644	0,493	-0,307
0,32	0,316	-0,499	0,630	-0,201
0,46	0,456	-0,341	0,770	-0,113
0,59	0,586	-0,232	0,860	-0,065
0,69	0,686	-0,164	0,958	-0,019
0,92	0,915	-0,038	1,160	0,064

Tableau I.6: Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide malique (DL) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA).

-Composition du solvant : TIOA+Hexanol-1 + Dodécane
 Rapport volumique : TIOA / Hexanol-1= 1
 -Masse de l'acide malique = 2 g/l
 -Taux de solvant (S/F)=1

[TIOA] _{int} mol/l	[TIOA] libre mol/l	log [TIOA] libre	m	log m
0,23	0,211	-0,676	2,800	0,447
0,32	0,298	-0,526	5,248	0,720
0,46	0,436	-0,360	10,780	1,032
0,59	0,565	-0,248	15,500	1,190
0,69	0,665	-0,177	21,870	1,340
0,92	0,895	-0,048	34,670	1,540

Tableau I.7 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide malique (DL) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA).

-Composition du solvant : TIOA+Octanol-1 + Dodécane
 Rapport volumique : TIOA / Octanol-1= 1
 -Masse de l'acide malique = 2 g/l
 -Taux de solvant (S/F)=1

[TIOA] int mol/l	[TIOA] libre mol/l	log [TIOA] libre	m	log m
0,23	0,209	-0,679	1,648	0,217
0,32	0,2935	-0,533	4,190	0,622
0,46	0,430	-0,367	9,030	0,956
0,59	0,558	-0,253	17,72	1,248
0,69	0,658	-0,182	22,330	1,349
0,92	0,887	-0,052	45,240	1,655

Tableau I.8 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide lactique (L+) en fonction de la concentration de tributylphosphate (TBP).

-Composition du solvant : TBP + dodécane

-Masse de l'acide lactique = 8 g/l

-Taux de solvant (S/F)=2

%(v/v) TBP	ρ	[TBP] libre (Mol/l)	log [TBP] libre	D	m	log m
20	0,797	0,712	-0,147	0,59	0,470	-0,328
40	0,843	1,440	0,158	1,08	0,910	-0,041
60	0,888	2,172	0,337	1,62	1,439	0,158
80	0,934	2,906	0,463	2,06	1,924	0,284
100	0,980	3,642	0,561	2,40	2,352	0,371

Tableau I.9 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide lactique (L+) en fonction de la concentration de tributylphosphate (TBP).

-Composition du solvant : TBP + DIPE

-Masse de l'acide lactique = 8 g/l

-Taux de solvant (S/F)=2

%(v/v) TBP	ρ	[TBP] libre (Mol/l)	log [TBP] libre	D	m	log m
20	0,772	0,711	-0,148	0,66	0,509	-0,293
40	0,824	1,439	0,158	1,16	0,955	-0,021
60	0,876	2,171	0,336	1,70	1,489	0,173
80	0,928	2,907	0,463	2,08	1,930	0,285
100	0,980	3,643	0,561	2,40	2,352	0,371

Tableau I.10 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide lactique (L+) en fonction de la concentration de tributylphosphate (TBP).

-Composition du solvant : TBP + MIBK

-Masse de l'acide lactique = 8 g/l

-Taux de solvant (S/F)=2

%(v/v) TBP	ρ	[TBP] libre (Mol/l)	log [TBP] libre	D	m	log m
20	0,836	0,715	-0,145	0,88	0,735	-0,133
40	0,872	1,447	0,161	1,32	1,151	0,061
60	0,908	2,182	0,339	1,76	1,598	0,204
80	0,944	2,917	0,465	2,14	2,020	0,305
100	0,980	3,653	0,563	2,4	2,352	0,371

Tableau I.11 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide lactique(L+) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA).

-Composition du solvant : TIOA+ DIPE + Dodécane

Rapport volumique : TIOA / DIPE = 1

-Masse de l'acide lactique = 8 g/l

-Taux de solvant (S/F)=1

[TIOA] _{int} mol/l	[TIOA] libre mol/l	log [TIOA] libre	m	log m
0,23	0,221	-0,654	0,189	-0,723
0,32	0,310	-0,508	0,224	-0,650
0,46	0,448	-0,349	0,287	-0,542
0,59	0,577	-0,239	0,320	-0,495
0,69	0,676	-0,170	0,358	-0,446
0,92	0,904	-0,044	0,427	-0,369

Tableau I.12 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide lactique(L+) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA).

-Composition du solvant : TIOA+ MIBK + Dodécane
 Rapport volumique : TIOA / MIBK = 1
 -Masse de l'acide lactique = 8 g/l
 -Taux de solvant (S/F)=1

[TIOA] int mol/l	[TIOA] libre mol/l	log [TIOA] libre	m	log m
0,23	0,214	-0,670	0,076	-1,120
0,32	0,287	-0,542	0,174	-0,759
0,46	0,398	-0,401	0,391	-0,408
0,59	0,501	-0,300	0,672	-0,173
0,69	0,582	-0,235	0,944	-0,025
0,92	0,779	-0,109	1,753	0,244

Tableau I.13 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide lactique(L+) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA).

-Composition du solvant : TIOA+ Hexanol-1 + Dodécane
 Rapport volumique : TIOA / Hexanol-1 = 1
 -Masse de l'acide lactique = 8 g/l
 -Taux de solvant (S/F)=1

[TIOA] int mol/l	[TIOA] libre mol/l	log [TIOA] libre	m	log m
0,23	0,143	-0,843	1,054	0,023
0,32	0,199	-0,700	2,510	0,399
0,46	0,316	-0,500	5,750	0,760
0,59	0,437	-0,359	9,550	0,980
0,69	0,532	-0,274	14,450	1,160
0,92	0,757	-0,121	26,300	1,420

Tableau I.14 : Variation du coefficient de distribution (m) de l'acide lactique(L+) en fonction de la concentration de triisooctylamine (TIOA).

-Composition du solvant : TIOA+ Octanol-1 + Dodécane

Rapport volumique : TIOA / Octanol-1 = 1

-Masse de l'acide lactique = 8 g/l

-Taux de solvant (S/F)=1

[TIOA] _{int} mol/l	[TIOA] libre mol/l	log [TIOA] libre	m	log m
0,23	0,174	-0,760	1,241	0,094
0,32	0,255	-0,594	1,817	0,259
0,46	0,385	-0,414	2,830	0,452
0,59	0,506	-0,296	4,810	0,682
0,69	0,606	-0,217	4,870	0,687
0,92	0,831	-0,080	6,970	0,843

APPENDICE C

RESULTATS SOUS FORME DE TABLEAU : DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION TOTAL (M) ET COEFFICIENT DE DISTRIBUTION PARTICULIER (P) DES DEUX ACIDES

Tableau II.1 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TOA/ Octanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AL)HPLC = 7,73g/l .

%(v/v) TOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
10	5,10	2,82	2,63	0,53	34,81	19,50	20,5
15	3,75	2,85	3,98	1,06	51,45	19,75	20,25
20	2,24	2,96	5,49	2,45	71,02	20,00	20,00
25	1,54	3,06	6,19	4,03	80,10	20,00	20,00
30	0,97	3,18	6,62	6,81	85,60	19,5	20,5
40	0,59	3,32	7,06	12,03	91,36	19,75	20,25
50	0,33	3,68	7,40	21,65	94,51	19,75	20,25

Tableau II.2 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TOA/ Octanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1. M(AL)HPLC = 7,73g/l .

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	1- α	p=m/(1- α)	[HA](mol/l)
0,0861	0,0021	0,0034	0,9380	0	0,0805
0,0566	0,0015	0,0027	0,9164	0,5759	0,0519
0,0416	0,0014	0,0023	0,9110	1,1642	0,0380
0,0248	0,0011	0,0018	0,8882	2,7593	0,0221
0,0171	0,0009	0,0015	0,8632	4,6639	0,0147
0,0108	0,0007	0,0012	0,8272	8,2294	0,0089
0,0065	0,0005	0,0009	0,7762	15,4995	0,0050
0,0039	0,0002	0,0007	0,6022	35,9512	0,0023

Tableau II.3 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TOA/Hexanol-1 =1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AL)HPLC = 7,73g/l .

%(v/v) TOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
10	4,75	2,69	2,98	0,63	38,80	19,75	20,25
15	3,22	2,8	4,48	1,39	57,94	19,50	20,50
20	1,91	2,92	5,77	3,02	74,67	19,75	20,25
25	1,28	3,05	6,32	4,93	81,77	19,50	20,50
30	0,88	3,18	6,78	7,73	87,70	19,75	20,25
40	0,66	3,45	8,62	13,06	91,90	19,75	20,25
50	0,28	3,73	6,95	25,01	89,93	18,50	21,50

Tableau II.4 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TOA/Hexanol-1 =1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 .M(AL)HPLC = 7,73g/l .

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$p=m/(1-\alpha)$	$[HA]$ (mol/l)
0,0858	0,0021	0,0034	0,9380	0	0,0805
0,0528	0,0020	0,0026	0,9367	0,6736	0,0494
0,0357	0,0016	0,0022	0,9199	1,5119	0,0329
0,0212	0,0012	0,0016	0,8970	3,3687	0,0190
0,0142	0,0010	0,0013	0,8659	5,6896	0,0123
0,0097	0,0007	0,0011	0,8272	9,3446	0,0080
0,0073	0,0004	0,0010	0,7200	18,1372	0,0053
0,0031	0,0002	0,0006	0,5743	43,5369	0,0018

Tableau II.5 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TOA/ Decanol-1 =1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AL)HPLC = 7,73g/l .

%(v/v) TOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E
5	6,68	2,51	0,78	0,12	10,50
10	5,04	2,6	2,41	0,48	32,30
15	3,46	2,72	4,27	1,16	53,60
20	2,26	2,84	5,27	2,30	69,70
25	1,58	2,99	5,88	3,72	78,80
30	1,13	3,13	6,33	5,60	84,90
40	1,005	3,42	8,37	8,33	88,84
50	0,69	3,7	8,69	12,62	92,65

Tableau II.6 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TOA/ Decanol-1 =1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1. M(AL)HPLC = 7,73g/l .

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$p=m/(1-\alpha)$	$[HA]$ (mol/l)
0,0827	0,0021	0,0033	0,9380	0	0,0776
0,0741	0,0031	0,0031	0,9572	0,1222	0,0710
0,0559	0,0025	0,0027	0,9479	0,5063	0,0530
0,0384	0,0020	0,0022	0,9325	1,2440	0,0358
0,0251	0,0014	0,0018	0,9128	2,5196	0,0229
0,0175	0,0010	0,0015	0,8812	4,2217	0,0155
0,0125	0,0007	0,0013	0,8431	6,6425	0,0106
0,0112	0,0004	0,0012	0,7337	11,3536	0,0082
0,0076	0,0002	0,0009	0,5911	21,3485	0,0045

Tableau II.7 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant:TIOA/Octanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AL)HPLC = 7,73g/l .

%(v/v) TIOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	6,61	2,76	1,43	0,22	17,78	20,00	20,00
10	4,76	2,78	2,57	0,54	35,06	20,00	20,00
15	3,36	2,95	3,96	1,18	54,06	19,75	20,25
20	2,35	3,11	4,92	2,09	67,06	19,5	20,5
25	1,71	3,30	5,57	3,26	76,01	19,75	20,25
30	1,16	3,48	6,17	5,32	84,17	20,00	20,00
40	0,84	3,81	6,35	7,56	86,66	19,50	20,50
50	0,90	4,37	7,14	7,94	88,82	20,00	20,00

Tableau II.8 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant:TIOA/Octanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1. M(AL)HPLC = 7,73g/l .

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$p=m/(1-\alpha)$	$[HA]$ (mol/l)
0,0814	0,0021	0,0033	0,9380	0	0,0764
0,0734	0,0017	0,0031	0,9264	0,2335	0,0680
0,0529	0,0016	0,0026	0,9232	0,5848	0,0490
0,0373	0,0011	0,0022	0,8905	1,3243	0,0332
0,0261	0,0008	0,0018	0,8490	2,4637	0,0222
0,0190	0,0005	0,0016	0,7841	4,1555	0,0149
0,0129	0,0003	0,0013	0,7058	7,5357	0,0091
0,0093	0,0002	0,0011	0,5288	14,3000	0,0049
0,0099	0,0001	0,0011	0,2361	33,6447	0,0024

Tableau II.9 Détermination du coefficient de distribution totale (m de l'acide lactique) par le solvant: TIOA/Hexanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AL)HPLC = 7,73g/l .

%(v/v) TIOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	6,33	2,86	1,71	0,27	21,23	20,00	20,00
10	6,1	2,74	2,10	0,34	25,61	20,00	20,00
15	3,43	2,98	4,75	1,39	57,97	19,75	20,25
20	2,17	3,16	6,03	2,78	73,54	20,00	20,00
25	1,48	3,36	6,66	4,50	81,16	19,75	20,25
30	1,15	3,54	6,98	6,07	85,09	19,75	20,25
40	0,73	3,92	7,30	9,98	89,07	19,50	20,50
50	0,44	4,20	7,50	17,12	91,43	19,25	20,75

Tableau II.10 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TIOA / Hexanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1. M(AL)HPLC = 7,73g/l .

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$p=m/(1-\alpha)$	$[HA]$ (mol/l)
0,0911	0,0021	0,0035	0,9380	0	0,0855
0,0704	0,0014	0,0031	0,9091	0,2964	0,0640
0,0678	0,0018	0,0030	0,9295	0,3704	0,0630
0,0381	0,0011	0,0022	0,8835	1,5685	0,0337
0,0241	0,0007	0,0018	0,8337	3,3331	0,0201
0,0164	0,0004	0,0014	0,7598	5,9185	0,0125
0,0128	0,0003	0,0013	0,6764	8,9702	0,0086
0,0081	0,0001	0,0010	0,4656	21,4305	0,0038
0,0049	0,00006	0,0007	0,3138	54,5547	0,0015

Tableau II.11 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TIOA/ Decanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AL)HPLC = 7,73g/l .

%(v/v) TIOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	6,02	2,82	0,94	0,16	13,81	19,50	20,50
10	5,52	2,80	2,29	0,41	29,63	19,50	20,50
15	4,98	2,93	2,80	0,56	36,28	19,50	20,50
20	3,39	3,06	4,33	1,28	55,99	19,75	20,25
25	2,39	3,24	5,30	2,22	68,61	19,75	20,25
30	1,83	3,42	5,85	3,20	75,68	19,75	20,25
40	1,26	3,73	6,41	5,08	82,87	19,75	20,25
50	1,17	4,24	6,80	5,80	84,54	19,75	20,25

Tableau II.12 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TIOA/ Decanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AL)HPLC = 7,73g/l .

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$p=m/(1-\alpha)$	$[HA]$ (mol/l)
0,0859	0,0021	0,0034	0,9380	0	0,0805
0,0670	0,0015	0,0030	0,9164	0,1712	0,0613
0,0613	0,0016	0,0028	0,9199	0,4511	0,0564
0,0553	0,0012	0,0027	0,8949	0,6293	0,0495
0,0377	0,0009	0,0022	0,8632	1,4791	0,0325
0,0265	0,0006	0,0018	0,8066	2,7512	0,0214
0,0203	0,0004	0,0016	0,7337	4,3615	0,0149
0,0140	0,0002	0,0013	0,5743	8,8515	0,0080
0,0130	0,00005	0,0012	0,2943	19,7093	0,0038

Tableau II.13 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TOA, 5%V/V Decanol-1 + Dodecane. M (AL) HPLC = 8,87g/l

%(V/V) TOA	%(V/V) Dodecane	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
10	85	7,10	2,73	1,96	0,28	23,62	19,25	20,75
20	75	5,60	2,80	2,81	0,50	33,85	19,25	20,75
30	65	5,21	2,86	3,17	0,61	38,17	19,25	20,75
50	45	3,80	2,96	4,49	1,18	53,99	19,25	20,75
70	25	3,56	3,04	4,70	1,32	56,62	19,25	20,75
80	15	4,58	2,96	4,41	0,96	49,70	19,25	20,25
90	5	5,21	3,01	4,23	0,81	45,05	19,00	21,00
95	0	5,22	3,06	4,22	0,81	44,91	19,00	21,00

Tableau II.14 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TOA, 5%V/V Decanol-1 + Dodecane. M(AL)HPLC = 8,87g/l

CHA(mol/l)	[H] ⁺ (mol/l)	[H]t(mol/l)	1- α	p=m/(1- α)	[HA](mol/l)
0,0922	0,0024	0,0035	0,9468	0	0,0873
0,0788	0,0019	0,0032	0,9310	0,2969	0,0734
0,0622	0,0016	0,0029	0,9199	0,5459	0,0572
0,0580	0,0014	0,0027	0,9091	0,6691	0,0526
0,0421	0,0011	0,0023	0,8882	1,3302	0,0374
0,0395	0,0009	0,0022	0,8686	1,5205	0,0343
0,0508	0,0011	0,0026	0,8882	1,0842	0,0451
0,0578	0,0010	0,0028	0,8763	0,9267	0,0507
0,0580	0,0009	0,0027	0,8632	0,9354	0,0500

Tableau II. 15 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TIOA, 3%(v/v) Decanol-1 + Dodecane .M(AL)HPLC = 8,30g/l

%(V/V) TIOA	%(V/V) Dodecane	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
10	87	7,02	2,76	1,29	0,18	15,53	20,00	20,00
20	77	5,75	3,08	2,38	0,41	28,62	19,50	20,50
30	67	5,63	3,17	2,71	0,48	32,67	19,75	20,25
50	47	5,09	3,49	3,26	0,64	39,26	19,50	20,50
70	27	4,68	3,70	3,65	0,78	43,88	19,75	20,25
80	17	4,72	3,71	4,01	0,85	45,89	20,00	20,00
90	7	4,93	3,79	3,80	0,77	43,52	20,00	20,00
97	0	5,17	3,99	3,56	0,69	40,74	20,00	20,00

Tableau II.16 Détermination du coefficient de distribution particulier total (p) de l'acide lactique par le solvant: TIOA, 3%(v/v) Decanol-1 +Dodecane.
M(AL)HPLC =8,30g/l

CHA(mol/l)	[H] ⁺ (mol/l)	[H]t(mol/l)	1- α	p=m/(1- α)	[HA](mol/l)
0,0922	0,0025	0,0035	0,9468	0	0,0873
0,0779	0,0017	0,0032	0,9264	0,1984	0,0722
0,0638	0,0008	0,0029	0,8577	0,4825	0,0547
0,0625	0,0007	0,0028	0,8305	0,5804	0,0520
0,0565	0,0003	0,0027	0,7010	0,9136	0,0396
0,0519	0,0002	0,0026	0,5911	1,3190	0,0307
0,0524	0,0002	0,0026	0,5856	1,4482	0,0307
0,0547	0,0001	0,0027	0,5403	1,4260	0,0296
0,0574	0,0001	0,0027	0,4258	1,6149	0,0244

Tableau II.17 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TIOA, 15%(v/v) Decanol-1 + Dodecane .M(AL)HPLC = 8,30g/l

%(V/V) TIOA	%(V/V) Dodecane	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
10	75	4,80	2,93	3,52	0,73	42,41	19,75	20,25
20	65	3,29	3,16	5,00	1,52	60,17	19,75	20,25
30	55	2,82	3,37	5,46	1,94	65,71	19,75	20,25
50	35	2,48	3,70	5,79	2,33	69,64	19,75	20,25
70	15	2,50	3,95	5,73	2,30	68,99	19,50	20,50
85	0	2,67	4,15	6,02	2,25	68,91	19,75	20,25

Tableau II.18 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TIOA, 15%V/V Decanol-1 + Dodecane.
M(AL)HPLC = 8,30g/

CHA(mol/l)	[H] ⁺ (mol/l)	[H]t (mol/l)	1- α	p=m/(1- α)	[HA](mol/l)
0,0922	0,0024	0,0035	0,9468	0	0,0873
0,0533	0,0012	0,0026	0,8949	0,8202	0,0477
0,0365	0,0007	0,0022	0,8337	1,8239	0,0304
0,0313	0,0004	0,0020	0,7556	2,5661	0,0236
0,0275	0,0002	0,0019	0,5911	3,9456	0,0163
0,0277	0,0001	0,0019	0,4484	5,1210	0,0124
0,0297	0,00007	0,0019	0,3390	6,6406	0,0101

Tableau II.19 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TOA, 15%V/V Decanol-1 + Dodecane .M(AL)HPLC = 8,30g/l

%(V/V) TOA	%(V/V) Dodecane	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
10	75	4,63	2,80	3,68	0,80	44,34	20,00	20,00
20	65	3,19	2,90	5,12	1,61	61,64	20,00	20,00
30	55	2,79	3,00	5,39	1,93	64,86	19,00	21,00
50	35	2,08	3,11	6,03	2,89	72,55	19,00	21,00
70	15	1,84	3,22	6,47	3,53	77,92	20,00	20,00
85	0	2,05	3,27	6,68	3,26	76,52	20,00	20,00

Tableau II.20 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TOA, 15%V/V Decanol-1 + Dodecane .
M(AL)HPLC = 8,30g/l

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$p=m/(1-\alpha)$	$[HA]$ (mol/l)
0,0922	0,0024	0,0035	0,9468	0	0,0873
0,0513	0,0016	0,0026	0,9199	0,8659	0,0472
0,0354	0,0013	0,0021	0,9012	1,7833	0,0319
0,0310	0,0010	0,0020	0,8787	2,1981	0,0272
0,0231	0,0008	0,0017	0,8491	3,4066	0,0196
0,0204	0,0006	0,0016	0,8136	4,3361	0,0166
0,0228	0,0005	0,0017	0,7956	4,0959	0,0181

Tableau II.21 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TIOA/ Decanol-1.M(AL)HPLC = 7,87g/l

%(V/V) TIOA	%(V/V) Decanol-1	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
0	100	7,12	2,80	0,84	0,12	10,63	19,75	20,25
10	90	0,88	3,42	6,85	7,80	86,96	19,50	20,50
30	70	0,78	4,00	6,87	8,76	87,15	19,25	20,75
50	50	0,99	4,14	6,36	6,45	80,67	18,00	22,00
70	30	1,35	4,15	6,22	4,59	78,95	18,75	21,25
90	10	2,78	3,97	4,99	1,80	63,36	19,00	21,00
100	0	4,78	3,81	3,10	0,62	39,33	20,00	20,00

Tableau II.22 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TIOA/ Decanol-1.M(AL)HPLC = 7,87g/l

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$p=m/(1-\alpha)$	$[HA]$ (mol/l)
0,0875	0,0022	0,0034	0,9419	0	0,0824
0,0790	0,0016	0,0032	0,9199	0,1304	0,0727
0,0097	0,0004	0,0011	0,7337	10,6363	0,0072
0,0087	0,0001	0,0010	0,4202	20,8459	0,0036
0,0109	0,00007	0,0012	0,3442	18,7368	0,0038
0,0150	0,00007	0,0014	0,3391	13,5373	0,0051
0,0308	0,0001	0,0020	0,4371	4,1144	0,0135
0,0531	0,00015	0,0026	0,5288	1,16296	0,0281
0,0090	0,0002	0,0010	0,6454	15,2925	0,0058

Tableau II.23 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide lactique par le solvant: TOA/ Decanol-1.M(AL)HPLC = 7,87g/l

%(V/V) TOA	%(V/V) Decanol-1	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
0	100	7,12	2,8	0,84	0,12	10,63	19,75	20,25
10	90	0,48	3,33	6,77	14,11	85,92	18,00	22,00
30	70	0,38	3,53	7,00	18,28	88,84	18,50	21,50
50	50	0,50	3,57	7,21	14,42	91,52	19,50	20,50
70	30	0,87	3,48	6,94	8,02	88,06	19,75	20,25
90	10	2,33	3,27	5,51	2,37	69,95	19,75	20,25
100	0	6,60	3,02	1,28	0,19	16,22	20,00	20,00

Tableau II.24 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide lactique par le solvant: TIOA/ Decanol-1.M(AL)HPLC = 7,87g/l

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$p= m/(1-\alpha)$	$[HA]$ (mol/l)
0,0875	0,0022	0,0034	0,9419	0	0,0824
0,0790	0,0016	0,0032	0,9199	0,1305	0,0727
0,0053	0,0005	0,0008	0,7722	18,2654	0,0041
0,0043	0,0003	0,0007	0,6814	26,8221	0,0029
0,0055	0,0002	0,0008	0,6611	21,8134	0,0037
0,0096	0,0003	0,0011	0,7058	11,3624	0,0068
0,0258	0,0005	0,0018	0,7956	2,9757	0,0206
0,0733	0,0009	0,0031	0,8737	0,2174	0,0640
0,0052	0,0004	0,0008	0,7598	24,9145	0,0039

ACIDE MALIQUE

$$[H^+]^3 = C_{H_2A}K_{a2,1}[H^+] + C_{H_2A}K_{a2,1}2K_{a2,2} - [H^+]^2K_{a2,1} - [H^+]K_{a2,1}K_{a2,2}$$

$$[HA^-] = \frac{C_{H_2A}}{\left(\frac{[H^+]}{K_{a2,1}} + 1 + \frac{K_{a2,2}}{[H^+]}\right)} = \frac{C_{H_2A}K_{a2,1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a2,1}[H^+] + K_{a2,1}K_{a2,2}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{C_{H_2A}}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_{a2,1}K_{a2,2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2,2}} + 1\right)} = \frac{C_{H_2A}K_{a2,1}K_{a2,2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a2,1} + K_{a2,1}K_{a2,2}}$$

$$[H_2A] = \frac{C_{H_2A}}{\left(1 + \frac{K_{a2,1}}{[H^+]} + \frac{K_{a2,1}K_{a2,2}}{[H^+]^2}\right)} = \frac{C_{H_2A}[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a2,1}[H^+] + K_{a2,1}K_{a2,2}}$$

Tableau II.25 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide malique par le solvant: TOA/Octanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AM)HPLC= 1,892g/l

%(v/v) TOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	1,59	2,90	0,30	0,19	15,96	20,00	20,00
10	0,72	3,03	1,17	1,63	61,75	19,75	20,25
15	0,26	3,30	1,63	6,31	86,31	20,00	20,00
20	0,15	3,56	1,72	11,40	90,98	19,75	20,25
25	0,11	3,88	1,77	16,65	93,30	19,75	20,25
30	0,09	4,16	1,78	19,56	94,07	19,75	20,25
40	0,08	4,60	1,78	20,75	94,33	19,75	20,25
50	0,10	4,90	1,77	17,17	93,46	19,75	20,25

Tableau II. 26 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide malique par le solvant: TOA/Octanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 , M(AM)HPLC= 1,892g/l

CHA(mol/l)	[H] ⁺ (mol/l)	α	[H]t (mol/l)	1- α	[H ₂ A]t(mol/l)	p=m/(1- α)
0,01186	0,00126	0,833	0,00199	0,167	0,00988	1,14
0,00535	0,00093	0,762	0,00128	0,238	0,00408	6,84
0,00193	0,00050	0,638	0,00071	0,362	0,00123	17,40
0,00113	0,00027	0,556	0,00051	0,444	0,00063	25,70
0,00079	0,00013	0,499	0,00040	0,501	0,00039	33,20
0,00068	0,00006	0,473	0,00036	0,527	0,00032	37,10
0,00064	0,00002	0,464	0,00035	0,536	0,00030	38,70
0,00077	0,00001	0,494	0,00040	0,506	0,00038	33,90

Tableau II.27 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide malique par le solvant: TOA/Hexanol-1 =1 et le diluant dodecane avec un taux de solvant S/F =1 . M(AM)HPLC= 1,892g/l

%(v/v) TOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	1,333	2,76	0,569	0,43	30,05	19,75	20,25
10	0,352	3,07	1,525	4,33	80,62	19,75	20,25
15	0,181	3,32	1,692	9,35	89,44	19,75	20,25
20	0,11	3,69	1,761	16,01	93,10	19,75	20,25
25	0,099	4,02	1,772	17,90	93,66	19,75	20,25
30	0,086	4,37	1,785	20,75	94,33	19,75	20,25
40	0,082	4,78	1,789	21,81	94,54	19,75	20,25
50	0,083	5,04	1,788	21,54	94,49	19,75	20,25

Tableau II. 28 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide malique par le solvant: TOA/Hexanol-1 =1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AM)HPLC= 1,892g/l

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	α	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$[H_2A]_t$ (mol/l)	$p=m/(1-\alpha)$
0,00994	0,00174	0,819	0,00181	0,181	0,00814	2,36
0,00263	0,00085	0,679	0,00085	0,321	0,00178	13,5
0,00135	0,00048	0,585	0,00057	0,415	0,00079	22,5
0,000821	0,00020	0,505	0,00041	0,495	0,00041	32,3
0,00074	0,00009	0,487	0,00039	0,513	0,00036	34,9
0,00064	0,0000 4	0,464	0,00035	0,536	0,00030	38,7
0,00061	0,00001	0,455	0,00034	0,545	0,00028	40,1
0,00062	0,000009	0,457	0,00035	0,543	0,00028	39,7

Tableau II.29 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide malique par le solvant: TOA/decanol-1 =1 et le diluant dodecane avec un taux de solvant S/F =1 . M(AM)HPLC= 1,892g/l

%(v/v) TOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	1,544	2,86	0,377	0,24	19,94	19,5	20,5
10	0,798	2,99	1,090	1,37	57,63	19,75	20,25
15	0,368	3,2	1,510	4,10	79,80	19,75	20,25
20	0,185	3,49	1,688	9,13	89,23	19,75	20,25
25	0,149	3,75	1,723	11,57	91,08	19,75	20,25
30	0,154	3,92	1,850	13,01	87,68	18,75	21,25
40	0,104	4,46	1,708	16,42	90,26	19,00	21,00
50	0,124	4,62	1,897	15,30	89,92	19,00	21,00

Tableau II.30 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide malique par le solvant: TOA/ Decanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AM)HPLC= 1,892g/l

CHA(mol/l)	[H] ⁺ (mol/l)	α	[H]t (mol/l)	1- α	[H ₂ A]t(mol/l)	$p=m/(1-\alpha)$
0,01411	0,00178	0,845	0,00219	0,154	0,01193	
0,01152	0,00139	0,830	0,00196	0,169	0,00956	1,44
0,00595	0,00103	0,773	0,00136	0,227	0,00460	6,01
0,00274	0,00063	0,685	0,00087	0,315	0,00188	13,02
0,00138	0,00032	0,588	0,00058	0,412	0,00081	22,15
0,00111	0,00018	0,554	0,00050	0,446	0,00062	25,95
0,00115	0,00012	0,559	0,00051	0,440	0,00064	29,54
0,00077	0,00003	0,495	0,00040	0,504	0,00038	32,55
0,00092	0,00002	0,525	0,00045	0,475	0,00048	32,19

Tableau II.31 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide malique par le solvant: TIOA/ octanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AM)HPLC= 1,802g/l

%(v/v) TIOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	1,515	3,14	0,302	0,20	16,77	19,75	20,25
10	0,894	3,4	0,908	1,02	50,38	19,75	20,25
15	0,489	3,84	1,303	2,66	72,30	19,75	20,25
20	0,372	4,17	1,417	3,81	78,63	19,75	20,25
25	0,307	4,5	1,480	4,82	82,15	19,75	20,25
30	0,286	4,73	1,501	5,25	83,29	19,75	20,25
40	0,267	5,1	1,519	5,69	84,31	19,75	20,25
50	0,254	5,34	1,532	6,03	85,02	19,75	20,25

Tableau II. 32 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide malique par le solvant: TOA/ octanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1 M(AM)HPLC= 1,802g/l

CHA(mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	α	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$[H_2A]_t$ (mol/l)	$p=m/(1-\alpha)$
0,011299	0,000724	0,829	0,001939	0,171	0,000937	1,17
0,006667	0,000398	0,784	0,0014500	0,216	0,000523	4,69
0,003647	0,000144	0,720	0,0010299	0,280	0,000262	9,51
0,002774	0,000068	0,686	0,0008782	0,314	0,000190	12,10
0,002290	0,000031	0,661	0,0007838	0,339	0,000151	14,20
0,002133	0,000018	0,651	0,0007513	0,349	0,000139	15,10
0,001991	0,000007	0,642	0,0007209	0,358	0,000128	15,90
0,001894	0,000005	0,635	0,0006995	0,365	0,000120	16,50

Tableau II.33 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide malique par le solvant: TIOA/ decanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1. M(AM)HPLC= 1,802g/l

%(v/v) TIOA	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	1,97	3,06	0,16	0,08	7,47	19,75	20,25
10	0,87	3,33	0,93	1,07	51,62	19,75	20,25
15	0,51	3,67	1,28	2,50	71,05	19,75	20,25
20	0,39	4,00	1,40	3,64	77,87	19,75	20,25
25	0,33	4,31	1,46	4,48	81,12	19,75	20,25
30	0,39	4,35	1,70	4,55	80,69	19,75	20,25
40	0,26	4,89	1,52	5,79	84,53	19,75	20,25
50	0,34	5,02	1,74	5,18	82,41	19,50	20,50

Tableau II.34 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide malique par le solvant: TIOA/ decanol-1=1 et le diluant Dodecane avec un taux de solvant S/F =1. M(AM)HPLC= 1,802g/l

CHA (mol/l)	$[H]^+$ (mol/l)	α	$[H]_t$ (mol/l)	$1-\alpha$	$[H_2A]_t$ (mol/l)	$p=m/(1-\alpha)$
0,014730	0,000871	0,85	0,002238	0,15	0,001250	0,53
0,006496	0,000468	0,78	0,001429	0,22	0,000507	4,88
0,003819	0,000214	0,73	0,001057	0,27	0,000277	9,10
0,0028789	0,000099	0,69	0,000897	0,31	0,000220	11,80
0,0024314	0,000049	0,67	0,000812	0,33	0,000216	13,50
0,0029162	0,000045	0,69	0,000904	0,31	0,000220	14,80
0,0019615	0,000013	0,64	0,000714	0,36	0,000212	16,10
0,0025060	0,000009	0,67	0,000827	0,33	0,000217	15,80

Tableau II.35 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide malique par le solvant: TIOA,15%(v/v) Decanol-1+Dodecane, avec un taux de solvant S/F =1. M(AM)HPLC= 1,848g/l

%(V/V) TIOA	%(V/V) Dodecane	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
10	75	0,69	3,39	1,15	1,66	62,24	19,75	20,25
20	65	0,51	3,89	1,33	2,59	71,74	19,75	20,25
30	55	0,46	4,24	1,38	2,99	74,49	19,75	20,25
50	35	0,51	4,69	1,33	2,64	72,11	19,75	20,25
70	15	0,59	4,96	1,26	2,15	68,29	20,00	20,00
85	0	0,98	5,18	1,10	1,12	52,76	20,00	20,00

Tableau II.36 Détermination du coefficient de distribution particulier totale (p) de l'acide malique par le solvant: TIOA,15%(v/v) Decanol-1+Dodecane, avec un taux de solvant S/F =1. M(AM)HPLC= 1,848g/l

CHA(mol/l)	[H] ⁺ (mol/l)	α	[H]t (mol/l)	1- α	[H ₂ A]t(mol/l)	p=m/(1- α)
0,013783	0,001778	0,844	0,002159	0,156	0,011631	0,064
0,005161	0,000407	0,758	0,001256	0,242	0,003913	6,873
0,003819	0,000129	0,725	0,001058	0,275	0,002769	9,418
0,003431	0,000057	0,712	0,000994	0,287	0,002444	10,407
0,003766	0,000020	0,723	0,001049	0,276	0,002725	9,543
0,004370	0,000011	0,740	0,001143	0,259	0,003235	8,293
0,007339	0,000007	0,793	0,001529	0,207	0,005817	5,386

Tableau II.37 Détermination du coefficient de distribution totale (m) de l'acide malique par le solvant: TOA,15%(v/v) Decanol-1+Dodecane, avec un taux de solvant S/F =1. M(AM)HPLC= 1,848g/l

%(V/V) TOA	%(V/V) Dodecane	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
10	75	0,464	3,23	1,362	2,93	73,68	19,5	20,5
20	65	0,258	3,4	1,558	6,04	84,28	19,5	20,5
30	55	0,243	3,64	1,556	6,40	84,19	19,25	20,75
50	35	0,244	3,94	1,555	6,37	84,14	19,25	20,75
70	15	0,326	4,04	1,507	4,62	81,56	19,75	20,25
85	0	0,384	4,10	1,451	3,78	78,50	19,75	20,25

APPENDICE D

RESULTATS SOUS FORME DE TABLEAU : ESSAI DE SEPARATION DES DEUX ACIDES.

Tableau III.1 Détermination du coefficient de distribution total (m) de l'acide malique. Phase organique: 10%(v/v) TOA, decanol-1, dodecane. Taux de solvant (S/F)=1. Masse de l'acide malique : 2g/L.

décanol-1 %(V/V)	Dodecane %(V/V)	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E
3	87	1,568	2,93	0,426	0,27	21,66
5	85	1,364	3,01	0,621	0,46	31,44
15	75	0,464	3,23	1,362	2,93	73,68
30	60	0,206	3,26	1,730	8,40	88,49
50	40	0,114	3,48	1,797	15,82	92,03
70	20	0,067	3,66	1,864	27,814	95,42

Tableau III.2 Détermination du coefficient de distribution total (m) de l'acide malique. Phase organique : 20%(v/v) TOA, decanol-1, dodecane. Taux de solvant (S/F)=1. Masse de l'acide malique : 2g/L.

décanol-1 %(V/V)	Dodecane %(V/V)	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E
3	77	1,419	3,00	0,567	0,40	28,87
5	75	0,997	3,08	0,979	0,98	49,54
15	65	0,258	3,40	1,558	6,04	84,28
30	50	0,124	3,64	1,810	14,60	92,58
50	30	0,079	4,01	1,809	22,75	92,61
70	10	0,066	4,29	1,80	27,28	92,18

Tableau III.3 Extraction des acides lactique et malique par l'extractant TBP (L) /dodécane
 $M(AL)_{HPLC} = 7,725g/l$, $M(AM L)_{HPLC} = 2,147g/$. Taux de solvant S/F=1

(%v/v)TBP	pH eq.	Acide lactique			Acide malique			m		AL,p.org
		C (g/l)	\bar{C} (g/l)	(% E)	C (g/l)	\bar{C} (g/l)	(% E)	A.L	A.M	
0	2,50	7,21	0,52	6,66	2,03	0,12	5,58	0,07	0,06	81,10
10	2,50	6,95	0,77	9,98	1,99	0,16	7,49	0,11	0,08	82,72
20	2,52	6,47	1,25	16,22	1,87	0,28	13,04	0,19	0,15	81,73
40	2,54	5,72	2,00	25,92	1,70	0,44	20,63	0,35	0,26	81,88
60	2,58	4,81	2,91	37,69	1,42	0,73	34,00	0,61	0,52	79,95
80	2,61	4,23	3,49	45,190	1,25	0,89	41,82	0,82	0,72	79,53
100	2,66	3,56	4,17	53,94	1,08	1,06	49,69	1,17	0,99	79,61

Tableau III.4 Extraction des acides lactique et malique par l'extractant (5%v/v) TOA
 /décanol / dodécane $M(AL)_{HPLC} = 7,725g/l$, $M(AM L)_{HPLC} = 2,147g/$,
 Taux de solvant S/F = 1

(%v/v) Décanol	pH eq	Acide lactique			Acide malique			m		(%P) ₂	m ₂ /m ₁
		C (g/l)	\bar{C} (g/l)	% E	C (g/l)	\bar{C} (g/l)	% E	A.L	A.M		
5	2,55	6,46	1,25	16,25	1,824	0,32	15,04	0,19	0,17	20,45	0,91
10	2,58	6,08	1,64	21,28	1,65	0,50	23,14	0,20	0,30	23,21	1,11
20	2,61	5,10	2,62	33,94	1,264	0,88	41,12	0,51	0,69	25,19	1,35
30	2,66	4,05	3,67	47,52	0,907	1,24	57,75	0,90	1,36	25,24	1,50
50	2,72	3,12	4,59	59,53	0,6865	1,46	68,02	1,47	2,12	24,10	1,44
70	2,78	2,56	5,16	66,83	0,556	1,59	74,10	2,01	2,86	23,55	1,41
90	2,86	2,14	5,57	72,18	0,489	1,66	77,22	2,59	3,39	22,91	1,30
95	2,88	1,95	5,77	74,75	0,475	1,67	77,87	2,96	3,52	22,45	1,18

Tableau III.5 Extraction des acides lactique et malique par l'extractant (10%(v/v) TOA/ décanol/ dodécane M(AL)HPLC= 7,725g/l ,M(AM L)HPLC= 2,147g/ , Taux de solvant S/F = 1

(%v/v) Décanol	pH éq	Acide lactique			Acide malique			m		(%P) ₂	m ₂ /m ₁
		C (g/l)	\bar{C} (g/l)	% E	C (g/l)	\bar{C} (g/l)	% E	AL	AM		
5	2,55	6,23	1,50	19,35	1,58	0,56	26,17	0,24	0,35	27,32	1,47
10	2,59	5,27	2,45	31,66	1,18	0,96	44,9	0,46	0,81	28,26	1,75
20	2,67	3,73	3,99	51,67	0,70	1,41	67,07	1,06	2,03	26,50	1,90
30	2,77	2,53	5,19	67,21	0,41	1,73	80,66	2,05	4,17	25,01	2,03
50	2,89	1,57	6,15	79,61	0	2,14	100	3,90	-	25,87	-
70	3,08	0,94	6,78	87,77	0	2,14	100	7,18	-	24,04	-
90	3,19	0,64	7,08	91,62	0	2,14	100	10,94	-	23,27	-

Tableau III.6 Extraction des acides lactique et malique par l'extractant 15%(v/v) TOA / décanol / dodécane M(AL)HPLC= 7,725g/l ,M(AM L)HPLC= 2,147g/l. Taux de solvant S/F = 1

(%v/v) Décanol	pH eq	Acide lactique			Acide malique			m		(%P) ₂	m ₂ /m ₁
		C (g/l)	\bar{C} (g/l)	% E	C (g/l)	\bar{C} (g/l)	% E	AL	AM		
5	2,58	5,79	1,93	25,00	1,52	0,61	28,78	0,33	0,40	24,23	1,21
10	2,64	4,54	3,17	41,11	0,91	1,22	57,24	0,69	1,33	27,90	1,91
20	2,74	2,94	4,78	61,87	0,46	1,67	78,16	1,62	3,58	25,98	2,20
30	2,84	2,31	5,40	69,99	0,33	1,80	84,20	2,33	5,33	25,05	2,28
50	3,05	1,23	6,49	84,05	0	2,14	100	5,27	-	24,84	-
70	3,20	0,78	6,94	89,89	0	2,14	100	8,89	-	23,61	-
85	3,31	0,62	7,09	91,85	0	2,14	100	11,28	-	23,22	-

APPENDICE E

RESULTATS SOUS FORME DE TABLEAU : TEST DU MODELE DE MECANISME D'EXTRACTION.

Tableau IV .1 Extraction de l'acide lactique par le solvant : 100%(v/v) TBP (saturée).
Taux de solvant (S/F)=1. Masse de l'acide lactique varie de 0,2g/l à 150g/l

[HA] aq. (mol /l)	[CHA] aq. (mol /l)	pHéq.	[HA]org (mol /l)	[CHA]org (mol /l)
0,000889	0,001244	3,45	0,000844	0,000844
0,002361	0,002977	3,21	0,002655	0,002655
0,004668	0,005499	3,08	0,005188	0,005188
0,010377	0,011332	3,02	0,011932	0,011932
0,015143	0,016098	3,02	0,016398	0,016398
0,025442	0,026563	2,95	0,027241	0,027241
0,106742	0,109832	2,51	0,107921	0,107921
0,589249	0,597011	2,11	0,524860	0,524864
0,948871	0,958871	2,00	0,737362	0,737362

Tableau IV .2 Extraction de l'acide lactique par le solvant : 80%(v/v) TBP (saturée)-
20% (v/v) Dodecane. Taux de solvant (S/F)=1. Masse de l'acide lactique
de la phase aqueuse varie de 0,2g/l à 150g/l.

[HA] aq. (mol /l)	[CHA] (mol /l)	pHéq.	[HA]org (mol /l)	[CHA]org (mol /l)
0,001005	0,001422	3,38	0,000667	0,000667
0,002776	0,003422	3,19	0,002211	0,002211
0,005473	0,006344	3,06	0,004344	0,004344
0,012798	0,013798	3,00	0,009466	0,009466
0,017987	0,018942	3,02	0,013554	0,0135546
0,029927	0,031130	2,92	0,022675	0,022675
0,119920	0,123308	2,47	0,094445	0,094445
0,683672	0,691990	2,08	0,429886	0,429886
1,111177	1,122397	1,95	0,579113	0,579113

Tableau IV .3 Extraction de l'acide lactique par le solvant : 60%(v/v) TBP (saturée)-
40% (v/v) Dodecane. Taux de solvant (S/F)=1. Masse de l'acide lactique
de la phase aqueuse varie de 0,2g/l à 150g/l.

[HA] aq. (mol /l)	[CHA] (mol /l)	pHéq.	[HA]org (mol /l)	[CHA]org (mol /l)
0,001121	0,001577	3,34	0,000511	0,000511
0,003446	0,004122	3,17	0,001511	0,001511
0,006544	0,007499	3,02	0,003188	0,003188
0,014782	0,015853	2,97	0,007410	0,007410
0,020796	0,021820	2,99	0,010677	0,010677
0,0350815	0,036340	2,9	0,017465	0,017465
0,142780	0,146328	2,45	0,071425	0,071425
0,804667	0,813787	2,04	0,352183	0,352183
1,285329	1,297078	1,93	0,402033	0,402033

Tableau IV.4 Détermination du temps d'agitation pour un taux de solvant (S/F) = 3.
Avec le solvant : 70%(v/v) TBP(L)+30%(v/v) Dodécane. Masse d'Acide lactique= 1g/l

t(mn)	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
2	0,391	3,15	0,190	0,486	19,77	10	30
5	0,385	3,16	0,192	0,499	19,98	10	30
15	0,376	3,17	0,195	0,519	20,29	10	30
30	0,368	3,17	0,198	0,537	20,57	10	30
40	0,345	3,17	0,205	0,595	21,37	10	30
60	0,338	3,17	0,208	0,614	21,61	10	30
90	0,338	3,17	0,208	0,614	21,61	10	30

Tableau IV.5 Détermination du temps d'agitation pour un taux de solvant (S/F) = 5.
Avec le solvant : 70%(v/v)TBP(L)+30%(v/v) Dodécane. Masse d'Acide lactique= 1g/l

t(mn)	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
5	0,276	3,23	0,137	0,50	14,26	10	50
15	0,268	3,24	0,139	0,52	14,42	10	50
30	0,257	3,24	0,141	0,55	14,66	10	50
40	0,245	3,24	0,143	0,58	14,90	10	50
60	0,225	3,24	0,147	0,65	15,32	10	50
90	0,211	3,24	0,150	0,71	15,61	10	50
120	0,211	3,24	0,150	0,71	15,61	10	50

Tableau IV.6 Détermination du temps d'agitation pour un taux de solvant (S/F) = 1.
Avec le solvant : 70%(v/v)TBP(L)+30%(v/v) Dodécane. Masse d'Acide lactique= 1g/l

t(mn)	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
2	0,655	3	0,337	0,515	33,97	20	20
5	0,628	3,01	0,364	0,580	36,69	20	20
10	0,614	3,01	0,378	0,616	38,10	20	20
15	0,607	3,02	0,385	0,634	38,81	20	20
20	0,605	3,02	0,387	0,640	39,01	20	20
30	0,604	3,02	0,388	0,642	39,11	20	20

Tableau IV.7 Détermination du temps d'agitation pour un taux de solvant (S/F) = 3.
Avec le solvant : TBP(L) / Dodécane. Masse d'Acide lactique= 1g/l.
Temps d'agitation 60mn

%(v/v) TBP	%(v/v) Dodéc,	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
0	100	0,917	2,94	0,015	0,016	1,53	10	30
10	90	0,828	2,95	0,044	0,054	4,62	10	30
20	80	0,720	2,99	0,080	0,112	8,36	10	30
40	60	0,540	3,06	0,140	0,260	14,60	10	30
60	40	0,402	3,07	0,186	0,464	19,39	10	30
80	20	0,312	3,10	0,216	0,693	22,51	10	30
100	0	0,255	3,12	0,235	0,923	24,49	10	30

Tableau IV.8 Détermination du temps d'agitation pour un taux de solvant (S/F) = 5.
Avec le solvant TBP(L) / Dodécane. Masse d'Acide lactique= 1g/l.
Temps d'agitation 90mn

%(v/v) TBP	%(v/v) Dodéc,	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
0	100	0,944	2,88	0,010	0,010	0,97	10	50
10	90	0,816	2,93	0,035	0,043	3,55	10	50
20	80	0,663	2,97	0,066	0,099	6,63	10	50
40	60	0,445	3,05	0,109	0,246	11,03	10	50
60	40	0,311	3,1	0,136	0,438	13,73	10	50
80	20	0,228	3,14	0,153	0,670	15,40	10	50
100	0	0,168	3,16	0,165	0,981	16,61	10	50

Tableau IV.9 Détermination du temps d'agitation pour un taux de solvant (S/F) = 1.
Avec le solvant : TBP (L) / Dodécane. Masse d'Acide lactique= 1g/l .
temps d'agitation 20mn

%(v/v) TBP	%(v/v) Dodéc,	C (g/l)	pH.eq.	\bar{C} (g/l)	m	(%) E	V (ml)	\bar{V} (ml)
0	100	0,957	2,94	0,005	0,005	3,82	20	20
10	90	0,949	2,95	0,013	0,014	8,31	20	20
20	80	0,891	2,96	0,071	0,08	7,38	20	20
40	60	0,788	3,01	0,174	0,221	18,09	20	20
60	40	0,675	3,02	0,287	0,417	29,83	20	20
80	20	0,571	3,06	0,391	0,685	40,64	20	20
100	0	0,495	3,08	0,467	0,943	48,54	20	20

REFERENCES

1. Malmary. G, « Mémoire d'habilitation à dirigé des recherches »: Institut National Polytechnique de Toulouse, (1995)
2. Myrtil. C, Parfait. A,« HPLC determination of organic acids in sugar-cane and its industrial by products », Int. Sugar J, (90),(1988), 28-32 .
3. San-martin. M, Pazos. C, Coca. J, « Reactive extraction of lactic acid with alamine 336 in the presence of salts and lactose» J. Chem. Technol. Biotechnol., (54),(1992),1-6.
4. San-martin. M, Pazos. C, Coca. J,«Liquid-liquid extraction of lactic acid with alamine 336» J. Chem. Tech. Biotechnol., (65), (1996), 281-285.
5. Lipinsky E.S, Sinclair.G ,« Is lactic acid a commodity chemical».Chem. Eng.Prog.,V.82, n° 8 ,(1986),26-32.
6. Berger S.E, «Encyclopedia of Chemical Technology», 3rd Ed, New York: Wiley Interscience, (13),(1980), 103-121.
7. Weast. R.C, « Handbook of chemistry and physics» 65th Ed. Florida: CRC Press, (1985)
8. Yabannavar.V and Wang.D,«Extractive fermentation for lactic acid production». Biotech.and Bioeng, (37),(1991), 1095 –1100.
9. Kertes .A.S,King.C.J, «Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids». Biotechnol Bioeng, (28),(1986), 269-282.
10. Frieling.V.P, Schugerl .K, « Recovery of lactic acid from aqueous model solutions and fermentation broths», Proc.Biochem, (34), (1999),685 - 696
11. Versari. A,Castellari M, Spinabell .U, and Galassis,« Recovery of tartaric acid from industrial enological wastes», J.Chem. Tech. and Biotech, (76), (2001), 485-488.
12. Lazarova. Z.,Peeva L , « Solvent extraction of lactic acid from aqueous solution». J.Biotechnol, (32), (1994), 75-82
13. Pai. R.A, Doherty, Malone. M.F,« Design of reactive extraction systems for bioproduct recovery». AIChE. J, V.48, n°3, (2002),514-526.
14. Martak. J, Sabolova.E, Schlosser. S, Rosenberg. M, Kristofikova. L,«Toxicity of organic solvents used in situ in fermentation of lactic acid by *Rhizopus arrhizus*», Biotechnol.Tech., V.11,n°2, (1997),.71-75.

15. Putranto A, « Récupération et séparation des citrique, lactique et malique à partir d'effluents aqueux de l'industrie de la canne à sucre par extraction liquide-liquide». Thèse de Doctorat: Institut National Polytechnique de Toulouse, (2000).
16. Danner.H, Madzingaidzo.L, Holzer M, Mayrhuber.L, Braun. R,« Extraction and purification of lactic acid from silages». *Biores.Technol* , (75), (2000),181-187.
17. Sreenath .H.K, Moldes.A.B, Koegel.R.G, Straub. R.J, « Lactic acid production from agriculture residues»,*Biotechnol. Letters*, (23), (2001),179-184
18. Siebold. M, Frieling.V.P, Joppien. R, Rindfleisch. D, Schugerl K, Roper. H,«Comparison of the production of lactic acid by three different lactobacilli and its recovery by extraction and electro dialysis», *Proc.Biochem*, V.30,n°1, (1995), 81-95.
19. Tik.N, Bayraktar.E, Mehmetoglu .U, « In situ reactive extraction of lactic acid from fermentation media », *J.Chem. Technol.Biotechnol*, (76) ,(2001),764-768.
20. Moueddeb. H, Sanchez. J, Bardot. C, Fick. M, « Membrane bioreactor for lactic acid production », *J.Membrane.Sci.*, (114),(1996), 59-71.
21. Tung.L.A, King. C.J,«Sorption and extraction of lactic and succinic acids at $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$. Factors governing equilibria »,*Ind.Eng.Chem.Res*, V.33, n°12, (1994), 3217-3223.
22. Hongo. M, Nomura.Y, Iwahara.M, «A novel method of lactic acid production by electro dialysis fermentation», *Appl. Environ. Microbiol.*, V.52,n° 2, (1986), 314-319.
23. Timmer.J.K.M, Kromkamp. J,Robbertsen.T, « Lactic acid separation from fermentation broth by reverse osmosis and nanofiltration», *J. Membrane .Sci.*, (92), (1994), 185-197.
24. King. C.J« Amine based systems for carboxylic acid recovery », *CHEMTECH*, (1992), 285-291.
25. Demirci.A, Pometto.A. L, Harkins. K.R, «Rapid screening of solvents and carrier compounds for lactic acid recovery by emulsion liquid extraction and toxicity of *Lactobacillus casei* (ATCC 11443)» *Bioseparation*, (7) ,(1999), 297-308.
26. Rehm. J. H,and Puhler. A,«*Biotechnology and Bioprocessing*». Vol.3, Ed. Stephanopoulos G, Sed. Ed.New York, (1993).
27. Perry. R.H,Green. D,«*Perry's Chemical Engineers' Handbook*. » – 6th Ed. New York: Mc Graw-Hill, (1984).
28. Gardner.W.H, « *Food Acidulants*», Allied Chemical Corp., (7), (1986)
29. Treybal.R.E, « *Liquid extraction*» – 2nd Ed. New York: Mc Graw-Hill, (1963).
30. Cusack. R.W, « *Solve wastewater problems with liquid-liquid extraction*», *Chem. Eng. Prog.*, (1996), 56-63.

31. Cusack. R.W., Glatz. D.J,«Apply liquid-liquid extraction to today's problems», Chem.Eng., (1996), 94-103.
32. Aires-barros.M.R and Cabral. J.M.S,« Liquid-liquid extraction.Recovery processes for biological materials», Ed. by John F. Kenndy and Joaquin M.S Cabral, John Wiley & Sons Ltd, (1993), 223-246.
33. Tamada. J. A, Kertes A. S.; King C. J, « Extraction of carboxylic acids with amine extractants. Equilibria and law of mass action modelling », Ind. Eng. Chem. Res, V.29, n°7, (1990), , 1319-1326.
34. Prochazka.J,Heyberger,A,Bizek,V,Kousova,M,Volaufova,E,« Amine extraction of hydroxyl -carboxylic acids. 2.Comparison of equilibria for lactic, malic, and citric acids». Ind.Eng.Chem. Res, V.33, n°6, (1994), 1565-1573.
35. Prochazka.J,Heyberger,A, Volaufova,E ,« Amine extraction of hydroxycarboxylic acids.3. Effet of modifiers on citric acid extraction»,Ind. Eng. Chem.Res.,V.36, n°7,(1997),2799-2807.
36. Bauer .E, Marr. R.« Liquid extraction in biotechnology ».Int .Chem.Eng. ,V.34, n° 2, (1994), 178-187.
37. Juang. R.S,Huang. R.H, «Comparaison of extraction equilibria of succinic and tarttric acids from aqueous solutions with tri-n-octylamine», Ind. Eng. Chem. Res, V.35, n° 6, (1996), .1944-1950.
38. Juang. R.S, Huang.W.T. « Equilibrium studies on the extraction of citric acid from aqueous solutions with tri-n-octylamine». J.Chem. Eng.Jpn., V.27, n° 4, (1994), 498-504.
39. Sabolova,E, Schlosser,S, Martak, J, «liquid-liquid equilibria of butyric acid in water + solvent systems with trioctylamine as extractant», J.Chem. Eng. Data , V.46, n°4,(2001), 735-745.
40. LO .T.C, Baird.M.H, Hanson. C,« Handbook of Solvent Extraction», 1st. Ed. New York: Wiley Interscience, (1983).
41. Blumberg. R, « Liquid-liquid extraction» .London : Academic Press Ltd, (1988)
42. Eyal A. M, Canari, R, « pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine-based extractions: Effects of pK_a, amine basicity,and diluent properties» .Ind. Eng. Chem. Res, V.34, n°5, (1995), 1789-1798.
43. Canari. R, Eyal. A. M, « Extraction of carboxylic acids by amine-based extractants: Apparent extracant basicity according to the pH of half-neutralisation». Eng. Chem. Res. V.42, n°7,(2003), 1285-1292.
44. Kyuchoukov. G, Marinova. M, Molinier. J,Albet.,J, Malmary. G, «Extraction of lactic acid by means of a mixed extractant», Ind. Eng. Chem. Res, V.40, n°23,(2001), 5635-5639.

45. Bizek.V, Horacek..J,Kousova.M, « Amine extraction of citric acid : effect of diluent. » Chem.Eng.Sci, (48) ,(1993),1447-1457.
46. Wennersten.R.« A new method for the purification of citric acid by liquid-liquid extraction», Proceedings of international solvent extraction conference (ISEC); Liege, Belgium,V.2 (1980), p 63
47. Pearson. D.E, Levine.M, «the variation of partition ratios in mixed solvents» J. Org. Chem., (17), (1952),1351-1355.
48. Durate. M. M. L, Lozar. J, Malmarmy.G, Molinier. J, « Equilibrium diagrams at 19°C of water + malic acid + 2-methyl-1-propanol, water + malic acid + 1-pentanol and water + malic acid +3-methyl-1-butanol ternary systems», J. Chem. Eng. Data, V.34, n°1,(1989), 43 -45.
49. Wardell. J.M, King.C.J,« Solvent equilibria for extraction of carboxylic acids from water», J. Chem. Eng. Data, V. 23, n° 2, (1978), 144 -148.
50. Ricker. N.L, Michaels.J.N, King.C.J, « Solvent properties of organic bases for extraction of acetic acid from water», J. Sep. Technol., (1), (1979), 36-41.
51. Hano .T, Matsumoto. M, Ohtaket. T, Sasaki. K, Hori. F, Kawano. Y, « Extraction equilibria of organic acids with tri-n-octyl phosphineoxide». J. Chem. Eng. Jpn., V.23, n°6, (1990), 734-738
52. Wang.Y,LI .Y, Wang. J, LI. Z, Dai .Y,« Extraction equilibria of monocarboxylic acids with trialkyl phosphine oxide»,J. Chem. Eng . Data, V. 46, n°4, (2001), 831-837.
53. Matsumoto. M, Otono.T, Kondo.K,«Synergistic extraction of organic acids with tri-n-octylamine and tri-n-butylphosphate», Sep. Purif.Technol, (24),(2001), 337-342.
54. Ingale .M.N, Mahajani. V.V, « Recovery of carboxylic acids, C₂ –C₆, from an aqueous water stream using tributylphosphate (TBP): Effect of presence of inorganic acids and their sodium salts», Sep.Technol, (6), (1996), 1-7.
55. Cai.W, Zhu.S, Piao. X, « extraction equilibria of formic and acetic acids from aqueous solution by phosphate containing extractants», J. Chem. Eng. Data, V.46, n°6,(2001), 1472-1475.
56. Barnes. N.G, Gramajode doz.M.B, Solimo.H.N, « Liquid-liquid extraction of oxalic acid from aqueous solutions with tributyl phosphate and a mixed solvent at 303.15K», J.Chem.Eng.Data,V.44, n°3, (1999), 430-434.
57. Barnes.N.G, Gramajode doz.M.B, Solimo. H.N,«Liquid-liquid extraction of trans-aconitic acid from aqueous solutions with tributylphosphate and a mixed solvent at 303.15K», Ind. Eng. Chem. Res, V.39,n°9, (2000), 3364- 3369.
58. Malmarmy. G, Monteil. F, Molinier. J, Hanine. H, Conte.T, Mourgues. J.« Recovery of aconitic acid from simulated aqueous effluents of the sugar-cane industry through liquid-liquid extraction», Biores.Technol., (52), (1995), 33-36.

59. Malmary. G, Albet. J, Putranto. A, Hanine. H, Molinier. J. « Recovery of aconitic and lactic acids from simulated aqueous effluents of the sugar-cane industry through liquid-liquid extraction». *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, (75) ,(2000), 1169-1173.
60. Mei. F, Qin. W, Dai. Y,« Extraction equilibria of benzoic acid with tributyl phosphate in kerosene and 1-octanol», *J. Chem Eng. Data.* , V.47, n° 4, (2002), 941- 943
61. Qin. W, Zhang. Y, Li. Z, Dai.Y,« Extraction equilibria of glycolic and glyoxylic acids with trialkylphosphine oxide and trioctylamine as extractant», *J. Chem. Eng. Data.*,V.48, n° 2, (2003), 430-434.
62. Li Y,Wang. Y, Dai Y,« Extraction of glyoxylic acid, glycolic acid, and benzoic acid with trialkylphosphine oxide». *J. Chem. Eng. Data.*, V.48, n°3, (2003), 621-624.
63. Flores morales. A, Albet.J, Kyuchoukov.G, Malmary.G, Molinier.j, « Influence of extractant (TBP and TOA), diluent, and modifier on extraction equilibrium of monocarboxylic acids»,*J. Chem. Eng. Data*, V. 48, n°4, (2003), 847-886.
64. Schugerl K, Degener.W, « Recovery of low-molecular-weight compounds from complex aqueous mixtures by extraction». *Int. Chem. Eng.*, V.32, n°1, (1992), 29-39.
65. Achour.D, « Contribution à l'étude du traitement d'effluents agro-industriels par extraction liquide-liquide .mise au point d'un procédé continu de séparation des acides tartriques et lactique»,Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse, (1994).
66. Bakti. J,« Récupération des acides malique et tartrique par extraction liquide-liquide. Application à la dépollution d'effluents agro-industriels». Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse, (1993).
67. Shevchenko.V.B, and Renrrd. E.V, « Extraction of tartaric, malic and lactic acids in tri-n-butyl phosphate», *Russ. J.of Inorg. Chem.*, V.9, n° 2, (1963), 268-271.
68. Juang.R.S, Huang. R.H, « Equilibrium studies on reactive extraction of lactic acid with an amine extractant», *Chem. Eng. J*, (65), (1997), 47-53.
69. Tamada.J.A.; King.C.J. « Extraction of carboxylic acids with amine extractants.2.chemical interactions and interpretation of data». *Ind.Eng.Chem. Res.*,V. 29, n°7,(1990),1327-1333.
70. Tamada.J.A.; King.C.J. « Extraction of carboxylic acids with amine extractants .3.Effect of Temperature, water coextraction, and process considerations». *Ind. Eng. Chem. Res.*,V.29, n°7, (1990), 1333-1338.
71. Malmary,G, Albet, J, Putranto,A., Hanine, H, Molinier, J, « Measurement of partition coefficients of carboxylic acids between water and triisooctylamine dissolved in various diluents». *J. Chem. Eng. Data*. V.43, n°5, (1998), 849-851.
72. Poposka, F.A.; Prochazka, J, Tomovska, R.; Nikolovski, K.; Grizo, A,«Extraction of tartaric acid from aqueous solutions with triisooctylamine (Hostarex A 324).Equilibrium and kinetics», *Chem.Eng. Sci*, (55), (2000), 159-1604.

73. Poposka. F.A, Nikolovski.K, Tomovska. R. « Kinetics, mechanism and mathematical modelling of extraction of citric acid with isodecanol/n paraffins solutions of trioctylamine», Chem. Eng. Sci, (53), (1998), 3227-3237.
74. Senol, A,«Extraction equilibria of nicotinic acid using alamine 336 and conventional solvents: effect diluent», Chem. Eng. J, (83), (2001), 155-163.
75. Senol, A. « Extraction equilibria of formic and levulinic acids using alamine 308/diluent and conventional solvents systems», Sep.Purif.Technol., (21), (2000), 165-179.
76. Kirsch .T, Maurer. G., « Distribution of oxalic acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine», Ind.Eng.Chem.Res, V.35, n°5, (1996), 1722-1735.
77. Kirsch. T, Ziegenfub.H, Maurer. G,« Distribution of citric, acetic and oxalic acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine», Fluid. Phase. Equilb., (129), (1997), 235-266.
78. Kirsch. T, Maurer. G. « Distribution of binary mixtures of citric, acetic and oxalic acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine. Part I. Organic solvent toluene», Fluid.Phase. Equilb, (131), (1997), 213-231.
79. Kirsch.T, Maurer.G,« Distribution of binary mixtures of citric, acetic and oxalic acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine. Part III.Organic solvent chloroform», Fluid.Phase.Equilb., (146), (1998), 297-313.
80. Bizek.V, Horacek. J, Kousova. M, Prochazka.V.G,« Mathematical model of extraction of citric acid with amine», Chem. Eng. Sci., (47), (1992), 1433-1440.
- 81.. Wasewar. K.L, Heesink.A.B. M, Versteeg. G. F, Pangarkar.V.G, « Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: Equilibria and Kinetics», J. Biotechnol, (97), (2002), 59-68.
82. Tomovska.R, Poposka. F, Heyberger. A, Prochazka. J, « pH dependence of tartaric acid extraction», Chem. Biochem. Eng. Q., V.13, n°4, (1999), 185-190.
83. Yankov. D, Molinier. J, Kyuchokov.G, « Extraction of tartaric acid by trioctylamine», Bulg. Chem. Commun, (31), (1999), 446-456.
84. Canari.R, Eyal.A.M. « Effect of pH on dicarboxylic acids extraction by amine-based extractants», Ind. Eng. Chem. Res., V.42,n° 7, (2003), 1293- 1300.
85. Matsumoto. M, Yuba.S, Kondo. K, «Synergistic extraction of lactic acid with tri-n-octylamine and tri-n-butylphosphite», J. Chem. Eng. Jpn., V. 31,n° 6, (1998), 996-998.
86. Choudhury. B, Basha. A, Swaminathan. T, « Study of lactic acid extraction with higher molecular weight aliphatic amines», J. Chem. Technol. Biotechnol., (72), (1998), 111-116.
87. Yang. S.T, White S.A, Hsu. S.T, « Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines: Effect of pH», Ind. Eng. Chem. Res., V.30,n°6, (1991), 1335-1342.

88. Chen. F, Tanka. H, Naka. Y, O'shima. E, « Extraction of lower carboxylic acids from aqueous solution by tri-n-octylamine», J. Chem. Eng. Jpn., V.22, n°1 (1989), 6-11.
89. Bizek. V, Horacek. J, Rericha. R, Kousova. M, « Amine extraction of hydroxycarboxylic acids. 1. Extraction of citric acid with 1-octanol/n-heptane solutions of trialkylamine», Ind. Eng. Chem. Res., V. 31, n°6, (1992), 1554 -1562.
90. Yoshizawa. H, Uemura. Y, Kawano. Y, Hatate. Y, « Equilibrium of aqueous propionic acid with trioctylamine in dodecane», J. Chem. Eng. Data, V.39, n° 4, (1994), 777-780.
91. Juang. R.S, Huang. W.T. « Kinetic studies on the extraction of citric acid from aqueous solutions with tri-n-octylamine», J. Chem. Eng. Jpn., V.28, n°3, (1995), 274-281.
92. Poposka. F.A, Nikolovski. K, Tomovska. R, « Equilibria and mathematical models of extraction of citric acid with isodecanol/ n-paraffins solutions of trioctyl amine», J. Chem. Eng. Jpn., V.30, n° 5, (1997), 777- 785.
93. Choudhury. B, Swaminathan. T, « Lactic acid extraction with trioctylamine », Bioproc. Eng., (19), (1998), 317-320.
94. Heyberger. A, Prochazka. J, Volaufova. E, « Extraction of citric acid with tertiary amine – third- phase formation », Chem. Eng. Sci., (53), (1998), 515-521.
95. Han. D.H, Hong. Y. K, Hong. W. H, « Separation characteristics of lactic acid in reactive extraction and stripping», Korean. J. Chem. Eng., V.17, n°5, (2000), 528- 733.
96. Hong. Y.K, Hong. W.H, « Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents», Bioproc. Eng., (22), (2000), 281-284.
97. Hong. Y.K, Hong. W.H, « Equilibrium studies on reactive extraction of succinic acid from aqueous solutions with tertiary amines», Bioproc. Eng., (22), (2000), 477-481.
98. Dinulescu. D, Guzun-stoica. A, Dobre. T, Floarea. O, « Experimental investigation of citric acid reactive extraction with solvent recycling», Bioproc. Eng , (22), (2000), 529- 531.
99. Qin. W, Cao. Y, Luo. X, Liu. G, Dai. Y, « Extraction mechanism and behavior of oxalic acid by trioctylamine », Sep. Purif. Technol, (24), (2001), 419-426.
100. Roos. M, Barth. H.J, « Extraction of acetic acid with tri-n-octylamine : physical properties and phase equilibria», J. Chem. Eng. Data., V.46, n°5, (2001), 1198-1202.
101. Hong. Y.K., Han. D.H, Hong. W.H, « Water enhanced solubilities of succinic acid in reactive extraction using tertiary amines/alcohols systems», Korean J. Chem. Eng., V.19, n°1 (2002), 83-86.
102. Li Z, Qin. W, Dai. Y, « Liquid-liquid equilibria of acetic, propionic, butyric, and valeric acids with trioctylamine as extractant», J. Chem. Eng. Data., V.47, n°4, (2002), 843-848.

- 103 Malmary. G, Vezier. A, Robert. A, Mourgues. J, Conte.T, Achour. D, Molinier.J, « Recovery of tartaric and malic acids from dilute aqueous effluents by solvent extraction technique», *J. Chem. Technol. Biotechnol*, (60), (1994), 67-71.
- 104 Canari.R, Eyal. A.M, « Selectivity in monocarboxylic acids extraction from their mixture solutions using an amine-based extractant: Effect of pH», *Ind. Eng. Chem. Res*, V.42, n°7, (2003), 1301-1307.
- 105 Canari. R,Eyal.A.M,« Selectivity in the extraction of lactic, malic, glutaric, and maleic acids from their binary solutions using an amine-based extractant: Effect of pH », *Ind. Eng. Chem. Res.*,V.42, n°7, (2003),1308-1314.
- 106 Jagirdar. G.C, Sharma. M.M, « Recovery and separation of mixtures of organic acids from dilute aqueous solutions», *J. Sep. Proc. Technol.*, V.1, n°2, (1980), 40-43.
- 107 Juang.R.S, Huang. R.H, Wu. R.T, « Separation of citric and lactic acids in aqueous solutions by solvent extraction and liquid membrane processes», *J. Membrane. Sci*, (136), (1997), 89-99.
- 108 Hong.Y.K, Hong.W.H, Chang. H.N, « Selective extraction of succinic acid from binary mixture of succinic acid and acetic acid», *Biotechnol. Letters*, (22), (2000), 871-874.
- 109 Ingale.M.N and Mahajani.V.V, « Recovery of acetic acid and propionic acid from aqueous waste stream», *Sep. Tech.*, (4), (1994), 123-126.
- 110 Faizal. M, «Récupération et séparation des acides oxalique et formique par extraction liquide- liquide.Application à la valorisation et à la dépollution des effluents de lavage de matières végétales ozonées», Thèse de Doctorat: Institut National Polytechnique de Toulouse, (1991).
- 111 Fahim. M.A, Hoghes. M.A and Qader. A, « Extraction equilibria of acetic and propionic acids from dilute aqueous solution by several solvents», *Sep. Sci. and Tech.*, V.27, n°13, (1992), 1809-1821.
- 112 Yamamoto.H, Yasuharu. N, and Shibata. J,«Association model in tri-n-octyl amine(TOA) carboxylic acid diluent systems », *Solv. Extra. Res and Devel. Jpn*, (1995), 171-184,.
- 113 Malmary. G.H. Albet .J.C, Molinier. J. R, « Recovery of aconitic acid from dilute aqueous effluents of sugar cane industry through liquid-liquid extraction», *Bulg.Chem.Com.*,(32), (2000), 445-454.
114. Malmary. G, Albet. J, Putranto A. M. H, Molinier. J, « Recovery of carboxylic acids from aqueous solutions by liquid-liquid extraction with a triisooctylamine diluent system», *Braz. J. Chem. Eng.*, V.18,n°4 ,(2001), 441-447.
- 115 Weibin C, Shenlin Z. and Xianglan .P, « Extraction equilibria of formic and acetic acids from aqueous solution by phosphate contained extractants», *J. Chem. Eng. Data*, V.46, n°6, (2001), 1472- 1475

116. Nikhade.B.P, Moulijin .J.A, Pangarkar.V.G, « Extraction of citric acid from aqueous solutions with alamine 336: equilibrium and kinetics», J. Chem.Technol. Biotechnol., (79), (2004), 1155-1161.
117. Yankov. D, Molinier. J, Albet. J, Malmaly.G , Kyuchoukov. G, « Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane», Bioch. Eng. J, (21), (2004), 63-71.
118. Faizal.M, Smagghe. F, Malmaly. G, Lozar .J, Molinier. J, « Equilibrium diagrams at 25°C of water + oxalic acid +2-methyl-1 propanol, water + oxalic acid + 1-pentanol and water + oxalic acid + 3-methyl-1-butanol ternary systems», J.Chem.Eng. Data, V.35, n°3,(1990), 352-354.
119. Smagghe. F,. Faizal .M, Malmaly. G, Molinier .J, « Equilibrium diagrams at 20°C of water + tartaric acid + 2-methyl-1-propanol, water + tartaric acid + 1-pentanol and water + tartaric acid +3- methyl-1-butanol ternary systems», J.Chem. Eng. Data, V.36,n°1, (1991), 65-67.
120. Kislik.V, Eyal.A, Hazan.,B. « Competitive complexation/solvation theory of solvent extraction.III. Influence of active solvents on acid solvent extraction by amine based extractants», Sep. Sci. Technol, V.38, n°8, (2003), 1681-1703.
121. Senol.A, « Effect of diluent on amine extraction of acetic acid: modeling considerations», Ind. Eng. Chem. Res, V.43, n°20, (2004),), 6496 -6506.
122. Prochazka.J, Heyberger. A,Volaufova. E. « Extraction equilibrium of dicarboxylic acids with tertiary amine in single and binary diluents », Sep.Sci.Technol, V.39, n°5, (2004), 1073-1091.
123. Qin. W, Li. Z, Dai.Y, « Extraction of monocarboxylic acids with trioctylamine: equilibria and correlation of apparent reactive equilibrium constant», Ind. Eng. Chem. Res, V.42, n°24, (2003),6196-6204.
124. Syzova.N, Eyal. A.M,Vitner. A, Hazan.B, « Extraction of dicarboxylic acids by ABC extractant», Solv. Ext. and Exch., V.22, n°1, (2004), 69-88
125. Marinova. M, Kyuchoukov.G, Albet. J, Molinier. J,Malmaly. G, « Separation of tartaric and lactic acids by means of solvent extraction», Sep.Pur.Tech., (37), (2004), 199-207.
126. Kyuchoukov .G, Marinova. M, Albet J, Molinier.J, « New method for the extraction of lactic acid by means of a modified extractant (aliquat 336) », Ind. Eng. Chem. Res, V.43, n°5, (2004), 1179-1184.
127. Bauer. U, Marr.R, Ruckl .W, Siebenhofer .M, « Reactive extraction of citric from an aqueous fermentation broth »,Ber. Phys.Chem., (93), (1989), 980-984.
128. Ingale. M.N, Mahajani.V.V,« Recovery of butyric acid, valeric acid and caproic acid (BVC acids) from an aqueous waste stream using tributylphosphate (TBP) as extractant», Sep. technol, (4,) (1994), 252-257.

129. Wang.M,Qin .W, Dai.Y, « Extraction mechanism and behavior of malic acid with trioctylamine (TOA) », Sep. Sci. Technol., V.39,n°1, (2004), 185-198.
130. Kirsch. T, Maurer. G, « Distribution of binary mixtures of citric,acetic, and oxalic between water and organic solutions of tri-n- octylamine. Part II: Organic solvent menthyl-isobutylketone», Fluid.Phase.Equilib, (142), (1998), 215-230.
131. Kislik. V, Eyale. E. « Competitive complexation/ solvation theory of solvent extraction: general statements, acid extraction by amines, influence of active solvents and temperature», J. Chem.Technol. Biotechnol, (78), (2003), 358 -363.
132. Labbaci .A, Albet .J, Malmay. G, Achour .D, Molinier; J,«Recovery of lactic and malic acids from simulated aqueous effluents of wine distilleries through liquid-liquid extraction», Bulg. Chem.Ind , (76), (Juin 2005), 38-43.
133. Kyuchoukov.G, Labbaci .A, Albet.J, Molinier.J, « Simultaneous influence of active and “inert” diluents on the extraction of lactic acid by means of tri-n-octylamine (TOA) and triisooctylamine(TIOA) », Ind. Eng. Chem. Res, V.45, n°2, (2006), 503-510.