



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Tannech Hicham

Le : dimanche 7 juillet 2019

Extraction réactive de l'acide lactique par tributhylphosphate

Jury :

Pr.	Hassiene Abdlmalek	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	Laiadi Djemoui	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Merzougui Abdelkrim	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

*Je dédie humblement comme preuve
d'amour de reconnaissance ce mémoire à tous ceux
qui me sont chers*

A mes chers parents pour leur amour,

leur sacrifice, leur patience

A mes frères, A mes sœurs

A mes amies

Hicham



REMERCIEMENTS

*Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui
m'a donné la force pour mener à terme ce travail*

*J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude
et mes vifs remerciements à mon encadreur, Dr, Laiadidjmou pour son
support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.*

*J'adresse mes remerciements Dr Merzougui Abdelkimdem à
qui ont accepté de juger ce travail ainsi qu'à*

*Pr .hasseine Abdelmalek. 'avoir fait l'honneur de presider le
jury. J'exprime mon remerciement aux enseignements du département
de chimie industrielle.*

*Que toutes les personnes et tous mes amis qui
m'ont soutenu moralement soient assurés de l'expression de ma
reconnaissance.*



Résumé

Résumé

Ce travail est concentré sur l'extraction réactif de l'acide lactique par l'extractanttributhyl phosphate (TBP) dans deux solvants decanol et heptane.

L'objectif de ce travail consiste à l'étude de l'influence des différents paramètres tels que l'effet de la concentration initiale des acides, l'effet de la concentration de TBP, l'effet de solvant ont été étudiés.

La conception orthogonale composite centrale (CCOD) a été employée pour développer un modèle statistique pour l'optimisation des variables de processus d'extraction de l'acide lactique tels que la concentration de l'acide, la concentration du TBP, la concentration du solvant decanol dans heptane et rapport des volumes de la phase aqueuse et organique.

Nous avons utilisés la méthode d'optimisation Nelder & Mead dans le but de maximiser le rendement d'extraction de l'acide lactique par TBP.

Mots-clés :

Réactif extraction, acide lactique ,Tributhylphosphate , Méthodologie de surface de réponse (RSM) .

Summary

This work is focused on the reactive extraction of lactic acid by tributyl phosphate extractant (TBP) in dodecanol and heptane solvents.

The objective of this work is to study the influence of different parameters such as the effect of the initial concentration of acids, the effect of concentration of TBP, the effect of solvent which was studied.

The Central Composite Orthogonal Design (CCOD) was used to develop a statistical model for the optimization of lactic acid extraction process variables such as acid concentration, TBP concentration, solvent concentration dodecanol in heptane and ratio of volumes of the aqueous and organic phase.

We used the Nelder & Mead optimization method to maximize the yield of lactic acid extraction by TBP.

Keywords :

Extraction Reagent, Lactic Acid, Tributyl Phosphate, Surface Response Methodology (RSM).

المخلص

يركز هذا العمل على الاستخلاص التفاعلي لحمض اللبن بواسطة مستخرج فوسفات ثلاثي البوتيل (TBP) في مذيبين من الديكانول والهيبتان.

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير مختلف العوامل مثل تأثير التركيز الأولي للأحماض، وتأثير تركيز TBP، ودراسة تأثير المذيب.

تم استخدام التصميم المتعامد المركزي المركب (CCOD) لتطوير نموذج إحصائي لتحسين متغيرات عملية استخراج حمض اللبن مثل تركيز الحمض وتركيز TBP وتركيز المذيبات ديكانول في الهيبتان ونسبة أحجام الطور المائي والعضوي.

استخدمنا طريقة تحسين Nelder & Mead لزيادة مردود استخراج حمض اللبن عن طريق TBP

الكلمات المفتاحية:

الاستخلاص التفاعلي ، حمض اللبن، فوسفات ثلاثي البوتيل ، منهجية الاستجابة السطحية (RSM)



Sommaire

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 02

CHAPITRE I

GENERALITE DE L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

I.1.Définition de l'extraction liquide-liquide	04
I.2.Définitions et nomenclature	04
I.3.Principe de l'extraction liquide-liquide	05
I.4.Paramètres d'extraction	06
I.4.1.Expression du partage	06
I.4.2.Le coefficient de distribution ou de partage	07
I.4.3. Efficacité de l'extraction (E) ou rendement	09
I.4.4.Facteur de séparation	09
I.5.Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide	10
I.5.1.Classification de Marcus et Kertes	10
I.5.2.Classification de B.Tremillon	12
I.5.3. Classification de C. Poitrenaud	12
I.6.Les extractants (les ligands)	13
I.6.1.Définition	13
I.6.2. Critères de choix d'extractant	13
I.7.Les solvants	14
I.7.1.Définition	14
I.7.2.Propriétés des solvants	15
I.7.3.les types de solvants	17
I.7.4. Critères de choix du solvant	18
I.7.5 .Le rôle de solvant	18
I.7.6.Utilisations des solvants	18

I.8.Application industrielle de l'extraction liquide-liquide	19
I.9.avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	20
I.9.1. Avantages	20
I.9.2.Inconvénients et solutions	20

CHAPITRE II

EXTRACTION DE L'ACIDE LACTIQUE PAR TBP DANS

1- DECANOL ET n-HEPTANE

II.1.Introduction	23
II.2.Produits chimiques utilisés	23
II.2.1.Acide Lactique	24
II.2.1.1.Propriétés et définition	24
II.2.2.Synthèse de l'acide lactique	25
II.2.2.1.Production industrielle	25
II.2.3.Hydroxyde de sodium	26
II.2.4.Tribythyl phosphate (TBP)	27
II.2.4.1.Généralité	27
II.2.4.2.Propriétés Physiques	28
II.2.4.3.Propriétés chimiques	29
II.2.4.4. Solubilité	29
II.3.Techniques et appareillage utilisés	29
II.4.Techniques expérimentales	30
II.5. Résultats et discussion	30
II.5.1.Coefficient de distribution	31
II.5.2.Facteur de la charge	31
II.5.3.Efficacité de l'extraction	32
II.6.Conclusion	34

CHAPITRE III

MODELISATION ET OPTIMISATION D'EXTRACTION

III.1.Introduction	36
III.2.Généralités sur la méthodologie de surface de réponse (RSM)	36
III.3.Procédure expérimentale	38
III.4.Résultats et discussion	39
III.4.1. Modélisation du processus d'extraction par RSM	39
III.4.2.Optimisation procédure	45
III.4.2.1. Méthode simplexe de Nelder& Mead	45
III.5. Conclusion	46



Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 :	Présentation d'une extraction liquide-liquide.	05
FigureI.2 :	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.	06
FigureI.3 :	Réaction soluté solvant	14

Chapitre II

FigureII. 1 :	Structure tridimensionnelle de l'acide lactique	24
FigureII .2 :	Production industrielle de l'acide lactique à partir de l'acétaldéhyde	25
FigureII.3 :	Production industrielle de l'acide lactique à partir du propylène glycol	26
FigureII.4 :	Production industrielle de l'acide lactique à partir de l'acéto	26
FigureII.5 :	Hydroxyde de sodium	27
FigureII.6 :	Tributylphosphate (TBP)	28
FigureII.7 :	Appareillage utilisés	29

Chapitre III

FigureIII. 1 :	conception de composée centrale pour 3 variables de conception à 2 niveaux.	39
FigureIII.2 :	Diagramme des données expérimentales tracées contre les données prévues qui données par MATLAB (Acide Lactique)	43
FigureIII.3 :	Les effets de variables de X1 et X2 sur l'efficacité d'extraction (X3=0 et X4=0) ; Surface de réponse et contour	43
FigureIII. 4 :	Les effets de variables de X1 et X3 sur l'efficacité d'extraction (X2=0 et X4=0) ;Surface de réponse et contour (pour l'acide lactique)	44
FigureIII.5 :	Les effets de variables de X1 et X3 sur l'efficacité d'extraction (X1=0 et X4=0) ; Surface de réponse et contour (pour l'acide lactique)	44



Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 :	Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide.	16
----------------------	--	----

Chapitre II

Tableau II.1 :	Caractéristiques et propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés.	23
Tableau II.2 :	Propriétés Physiques de l'Acide Lactique.	25
Tableau II.3 :	Les propriétés physico chimiques d'hydroxyde de sodium.	27
Tableau II.4 :	Propriétés physiques du TBP.	28
Tableau II.5 :	Extraction de l'acide lactique par TBP dans n-heptane.	32
Tableau II.6 :	Extraction de l'acide lactique par TBP dans 1-décanol.	33
Tableau II.7 :	Extraction de l'acide lactique par TBP dans le mélange (n-heptane-1décanol).	33

Chapitre III

Tableau III.1 :	Les variables indépendants et leurs valeurs réelles des niveaux codés.	40
Tableau III.2 :	conception et réponse de la matrice expérimentale orthogonale pour l'acide lactique	41
Tableau III.3 :	Les conditions optimales déterminées par la méthode du Simplexe.	46



Introduction générale

Les acides carboxyliques sont des acides faibles composés de chaîne carbonique on plus limite de **COOH** il existe plusieurs technologies pour la production des acides carboxyliques par exemple fermentation. Les acides carboxyliques, largement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et chimiques.

Plusieurs méthodes de séparation ont été pratiquées pour récupérer les acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses tels que l'extraction liquide-liquide, l'adsorption, l'évaporation, ultrafiltration, la cristallisation, précipitation et séchage.

La technologie de séparation par extraction liquide-liquide constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes pour séparer les acides à partir des solutions aqueuses.

L'objectif de cette étude consiste essentiellement à modéliser et optimiser le processus d'extraction de l'acide lactique à partir de la solution aqueuse par l'extractant tributyl phosphate TBP dans deux solvants n-heptane et 1-décanol, en basant sur l'approche de la conception expérimentale méthodologie de surface de réponse (RSM).

L'influence des paramètres opératoires tels que la concentration initiale de l'acide, la concentration de l'extractant tributyl phosphate TBP et le type de solvant (n- heptane + 1- décanol) sur l'efficacité de l'extraction de l'acide lactique a été aussi étudiée.

Le présent manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du thème abordé, tout en soulignant les objectifs visés.

Le premier chapitre est constitué d'une revue bibliographique sur l'opération d'extraction liquide - liquide. Cette étude bibliographique décrit brièvement la définition et le principe d'extraction liquide – liquide, généralité sur les solvants et extractants, application et avantages et inconvénients de l'extraction liquide – liquide .

Le deuxième chapitre est une étude expérimentale sur l'extraction d'acide lactique par TBP dans 1- décanol et n- heptane et déterminer le coefficient de partage (**D**), le rendement (**E**) et le facteur de charge (**Z**).

Le dernier chapitre est concerné sur l'étude de la modélisation par la méthodologie de surface de réponse (**RSM**) et l'optimisation du processus d'extraction liquide-liquide d'acide lactique par l'utilisation de la méthode du Simplexe et la méthode d'Algorithme génétique.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE I

Généralité de l'extraction liquide - liquide

I.1. Définition de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide. C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles, sans transfert de chaleur. Elle consiste à extraire un ou plusieurs constituants d'une solution par dissolution au contact d'un solvant dans lesquels les corps sont solubles. Cette opération est fréquemment utilisée pour séparer d'un mélange liquide des constituants dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes ou encore qui sont thermo-dégradables.

Pour que l'opération soit réalisable, il est nécessaire

- Que les deux phases ne soient pas complètement miscibles.
- Que leurs masses volumiques soient différentes.
- qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange [1].

I.2. Définitions et nomenclature [2]:

a) Solvant

C'est un composé organique susceptible de donner des interactions ou des combinaisons avec le soluté métallique, dans lequel un ou plusieurs solutés sont transférés, il possède des propriétés physico-chimiques qui le rendent non miscible à la phase aqueuse.

b) Diluant

Liquide ou mélange de liquides dans lequel l'extractant est dissous, Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique non miscible avec la phase aqueuse.

On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité...).

c) Extractant

La phase organique est constituée d'un mélange de divers produits: extractant et diluant. L'agent extractant est une substance active et principale responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre.

C'est en général un produit très visqueux ou même solide que l'on dissout alors dans un diluant pour assurer un bon contact entre les deux phases.

d) Raffinat

Solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la totalité de ses solutés par transfert dans l'autre phase, cette phase résiduelle est épuisée en soluté et riche en diluant.

e) Extrait

Phase séparée (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de l'autre phase.

I.3.Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (appelé aussi l'extraction par solvant) est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles. L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs »

La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation (Figure I-1) .

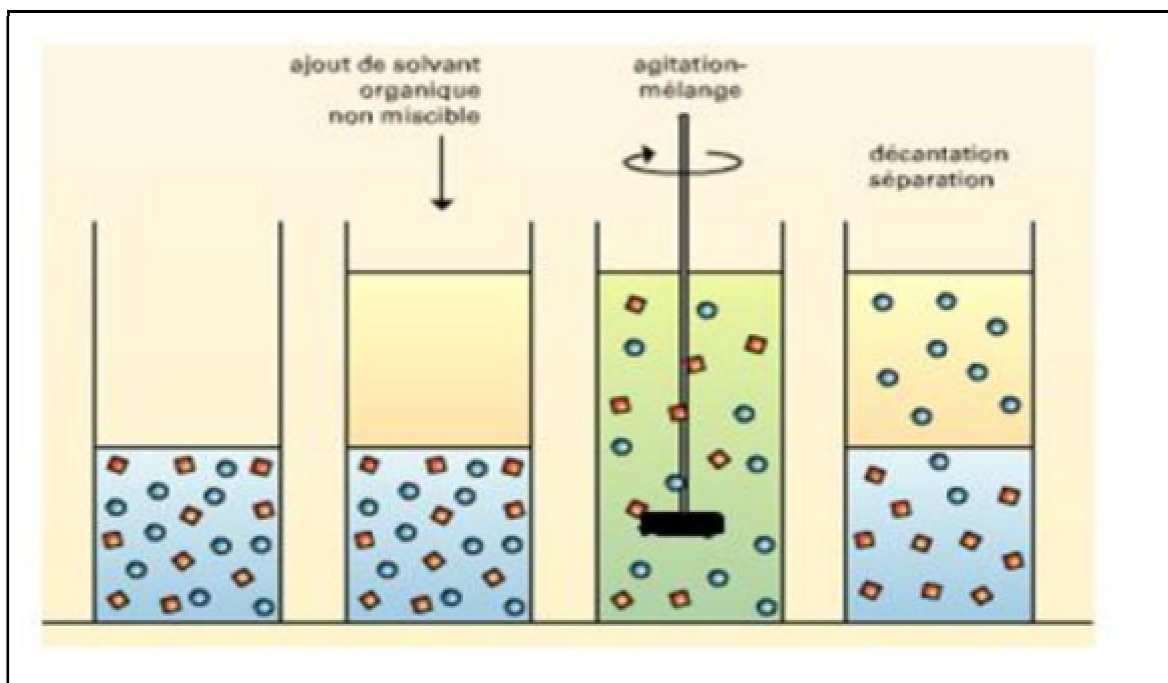


Figure I.1: Présentation d'une extraction liquide-liquide.

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

- Une mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure I-2). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique.
- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces[3].

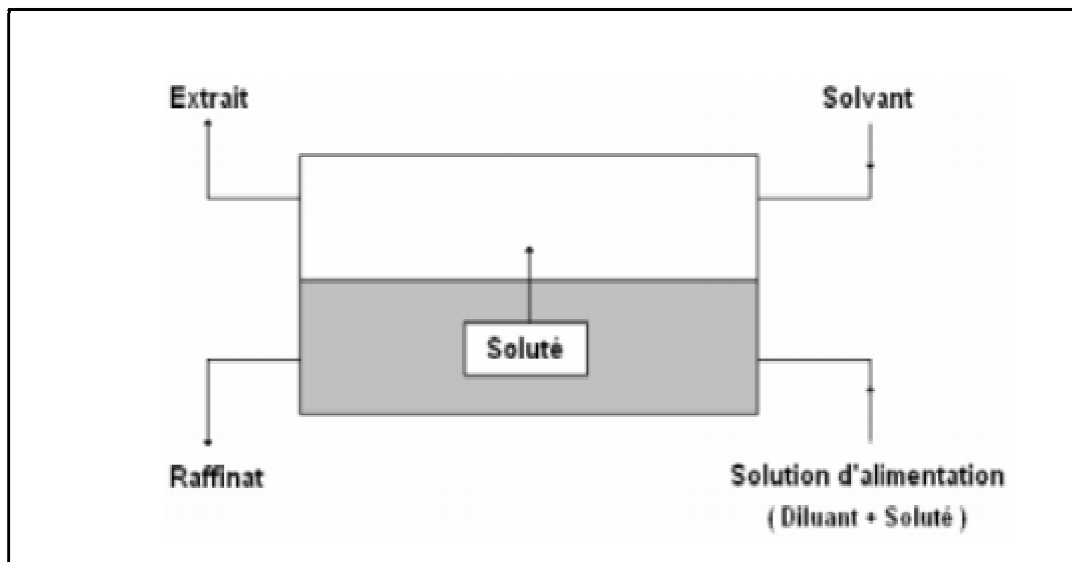


Figure I.2: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

I.4. Paramètres d'extraction

I.4.1. Expression du partage

Lors du partage d'une espèce chimique M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, on observera un transfert de M d'une phase à l'autre jusqu'à égalité des potentiels chimiques μ de M dans les deux phases : $\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)}$. Les indices aqu et org désignent respectivement les phases aqueuse et organique [4].

$$\mu_{M, aq} = \mu_{M, org} \quad (I.1)$$

$$\mu_{M, aq} = \mu_{M, aq}^0 + RT \log a_{M, aq} \quad (I.2)$$

$$\mu_{M, org} = \mu_{M, org}^0 + RT \log a_{M, org} \quad (I.3)$$

μ_M^0 : Potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse et organique.

a : Activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction, les potentiels chimiques de M dans les deux phases sont égaux

On obtient alors que:

$$\mu_{M, aq}^0 + RT \log a_{M, aq} = \mu_{M, org}^0 + RT \log a_{M, org} \quad (I.4)$$

Cela permet d'écrire:

$$\frac{a_{M, org}}{a_{M, aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} \quad (I.5)$$

Avec:

R: constante des gaz parfaits 8,314 (J.K-1.mol-1) .

T: température absolue (Kelvin).

$\Delta\mu^0$: enthalpie libre standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol-1).

KM : constante thermodynamique appelé constante de distribution ou de partage.

Le transfert d'un soluté M d'une phase à l'autre est quantifié par des grandeurs caractéristiques des équilibres liquide-liquide, qui vont être définies ci-après.

I.4.2. Le coefficient de distribution ou de partage

Le coefficient de distribution ou de partage « D » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence, leurs concentrations et la température. Il est peu influencé par la pression [5].

On peut relier les activités thermodynamique (a) du soluté à ses concentrations

$C_{M, aq}$ et $C_{M, org}$ dans les deux phases grâce aux facteurs d'activité γ_M par la loi de Berthollet Nernst:

$$a_M = \gamma_M C_M \quad (\text{I.6})$$

γ_M : facteur d'activit

On a:

$$K_M = \frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = \frac{\gamma_{M,org} \cdot C_{M,org}}{\gamma_{M,aq} \cdot C_{M,aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta \mu^\circ}{RT}\right)} \quad (\text{I.7})$$

On définit souvent un coefficient analytique, le coefficient de distribution ou de partage K_d par la relation suivante:

$$K_d = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} \quad (\text{I.8})$$

$$K_M = \frac{\gamma_{M,org}}{\gamma_{M,aq}} K_d \quad (\text{I.9})$$

Dans le cas des solutions infiniment diluées, le facteur d'activité tend vers 1 et donc:

$$a_M = C_M \quad (\text{I.10})$$

Alors:

$$K_M = K_d \quad (\text{I.11})$$

Les relations ne sont pas valables que si l'espèce métallique se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un nouveau paramètre D plus utile est alors utilisé; le coefficient de distribution D [6].

$$D_M = \frac{\sum C_{M,org}}{\sum C_{M,aq}} \quad (\text{I.12})$$

ΣC_M : Concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou Organique

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$).

Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [7].

La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires pour les deux phases (extrait et raffinat), les variations de la concentration du soluté dans la phase riche en solvant, en fonction de la concentration en soluté dans la phase pauvre en solvant. C'est une courbe qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat [5].

I.4.3. Efficacité de l'extraction (E) ou rendement

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

Le rendement d'une extraction " E " est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique [8]

L'efficacité dans l'extraction liquide-liquide peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E\% = 100 \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + C V} = 100 \frac{D}{D + (V/V_{org})} \quad (I.13)$$

Deux types de facteurs influencent sur le pourcentage d'extraction:

- Facteur chimique: modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution D.
- Un facteur physique, le rapport des volumes des deux phases mises en contact.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V = V_{org}$), le pourcentage d'extraction devient: [9]

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (I.14)$$

I.4.4. Facteur de séparation (α_{MN}) [10]

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (I.15)$$

DM : Coefficient de distribution de l'espèce M.

DN : Coefficient de distribution de l'espèce N

I.5. Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide

I.5.1. Classification de Marcus et Kertes [11]

La classification est basée sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants. On distingue principalement quatre types d'extraction.

- _ Extraction par solvatation;
- _ Extraction par échange de cations;
- _ Extraction par chélation;
- _ Extraction par échange d'anions

a) Extraction par solvatation

Un composé organique extractant est dit solvatant s'il possède un atome (d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore) susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques.

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis-à-vis des sels métalliques neutres.

Si on note E le composé organique extractant, M^{m+} cation métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Dont la constante d'extraction est:

$$K_{ex} = \frac{[MX_mE]_{org}}{[M^{m+}][X^-]^m[E_{org}]^e} \quad (I.17)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

$$D_M = \frac{[MX_mE]_{org}}{M^{m+}} = K_{ex}[X^-]^m[E_{org}]^e \quad (I.18)$$

Donc:

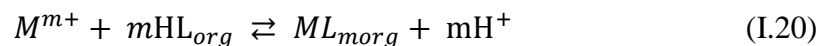
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^-] + e \log [E_{org}] \quad (I.19)$$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stoechiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre.

L'extraction sera plus forte si la concentration en extractant E sera élevée.

b) Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique HL, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres portons selon la réaction d'équilibre suivante



De constante d'équilibre d'extraction:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{org}[H^+]^m}{[M^{m+}][HL]_{org}^m} \quad (I.21)$$

Et de coefficient de distribution:

$$D_M = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^+]_{aq}} \quad (I.22)$$

D'où la relation:

$$\log D_M = \log K_{ex} + mPH + m \log [HL]_{org} \quad (I.23)$$

L'étude des courbes $\log D = f(pH)$ et $\log D = f(\log [HL]_{org})$ nous renseigne sur le nombre de protons échangés, et par conséquent sur la nature du complexe extrait.

c) Extraction par chélation

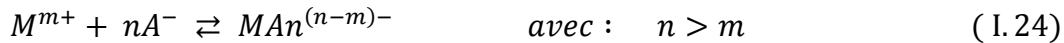
Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cation et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

d) Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre:



Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit

On trouve plusieurs systèmes de classification existant dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon

I.5.2. Classification de B. Tremillon [12]

La classification du système d'extraction de B. Tremillon est fondée sur la charge électrique de chaque phase, qui doit rester électriquement neutre.

Deux types de système d'extraction d'ions peuvent être distingués :

a) Des systèmes faisant intervenir la coextraction d'un cation et d'un anion, tous deux initialement présents en solution aqueuse et transférés ensemble dans la phase organique, dans les proportions stoechiométrique du point de vue de la neutralité de la charge électrique. Le système d'extraction prédominant est ainsi



b) Des systèmes faisant intervenir l'échange entre les deux phases des deux ions de même signe, (transfert en sens contraires, toujours en respectant l'électroneutralité de chaque phase). Cet échange d'ions (de cations ou d'anions) implique qu'un ion échangeable pré-existe dans la phase organique, c'est-à-dire nécessite la présence en solution dans le solvant d'un «échangeur d'ions» jouant le rôle d'agent d'extraction.

I.5.3. Classification de C. Poitrenaud [13]

C. Poitrenaud a classé les systèmes d'extraction en trois grandes catégories :

1- Système d'extraction de molécule par simple partage.

2- Système d'extraction d'agrégat d'ions :

a- Extraction directe d'agrégat d'ions.

b- Extraction d'agrégat d'ions par solvation.

c- Extraction de complexe métallique anionique.

3- Système d'extraction des complexes moléculaires :

a- Extraction de complexes simples d'anions organiques.

b- Extraction des chélates

I.6. Les extractants (les ligands) [14]

I.6.1. Définition

L'extractant est une substance active dans la phase organique ayant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les extractants organiques acides (HL) sont caractérisés par leurs constantes d'acidité K_a , leurs constantes de distribution K_d et leurs K_A .



$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}[L^-]_{aq}}{[HL]_{aq}} \rightarrow pK_a = -\log K_a \quad (I.27)$$

[H⁺]: concentration en ions hydrogène

[L⁻]: concentration en ligand sous forme ionique

[HL] _{aq}: concentration de l'extractant en phase aqueuse



$$K_d = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \Rightarrow pK_d = -\log K_d \quad (I.29)$$

[HL] _{org}: concentration de l'extractant en phase organique

$$K_A = \frac{K_a}{K_b} \Rightarrow PK_A = \log \frac{K_d}{K_a} \quad (I.30)$$

pK_A: rapport logarithmique des constantes d'acidité et de distribution.

I.6.2. Critères de choix d'extractant

Le choix d'un extractant est un élément clé du procédé d'extraction, l'extractant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technicoéconomiques:

- ✓ Relativement pas cher
- ✓ Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace de soluté

- ✓ Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation
- ✓ La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant
- ✓ L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait
- ✓ Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation
- ✓ De même, l'utilisation d'un extractant toxique, volatil et inflammable doit être limitée.
- ✓ L'extractant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas.

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

I.7. Les solvants [14]

I.7.1. Définition

Les solvants appelés aussi diluants sont des composés organiques liquides capables de dissoudre d'autres substances. Le processus de dissolution ne modifie ni le solvant ni les composés dissous (soluté). Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse Figure (I-2)

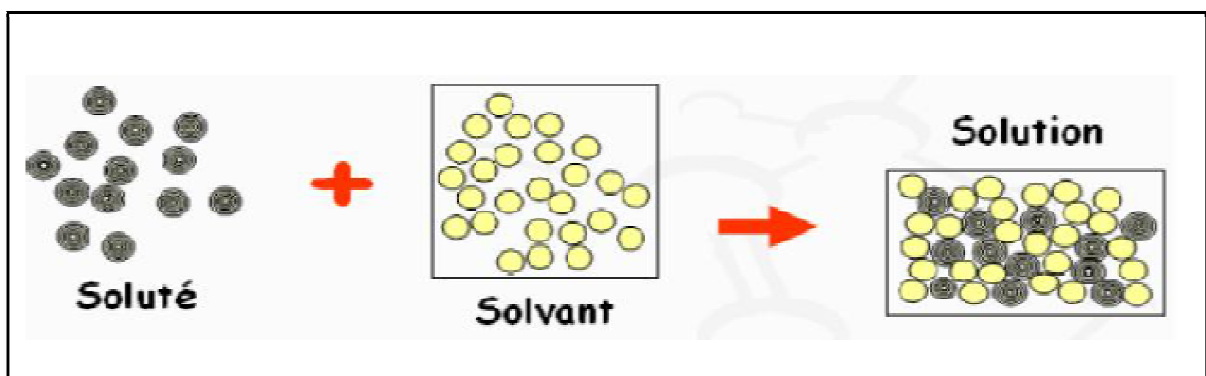


Figure (I. 3): Réaction soluté solvant.

I.7.2. Propriétés des solvants

a) Moment dipolaire

La répartition des charges dans une molécule est caractérisée par le moment dipolaire μ . On l'obtient par $\mu = q \times r$, où q est la différence de charge (en Co) et r est la distance entre les deux atomes (en m). Le moment dipolaire est exprimé en coulombs. Mètres (C·m) ; par mesure de commodité, on l'exprime souvent en debyes (D), dont le facteur de conversion s'écrit : $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Une molécule présente un moment dipolaire lorsqu'il existe un barycentre des charges positives (point P) distinct du barycentre des charges négatives (point N). Ces barycentres P et

N existent lorsque l'on a une différence d'électronégativité marquée entre les deux atomes de chaque liaison (exemple de l'eau). Cette localisation ponctuelle de charges dans la molécule du solvant a pour conséquence de donner au solvant un caractère polaire. Un solvant sera d'autant plus polaire que son moment dipolaire sera élevé.

Plus le moment dipolaire des molécules du solvant est élevé, plus celui-ci favorise la formation et le maintien des charges. On dit qu'il augmente son pouvoir ionisant.

b) Constante diélectrique

La constante diélectrique (ϵ), elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire); elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux. On l'obtient par: $\epsilon = \Delta V_{\text{vide}} / \Delta V_{\text{solvant}}$.

La constante diélectrique permet d'avoir accès au critère de dissociabilité du solvant. C'est-à-dire, plus la constante diélectrique est grande, plus la force électrostatique entre les ions est faible, plus ils sont dissociés facilement.

Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes et empêche les molécules de réagir. On dit qu'elle augmente son pouvoir dissociant.

Le tableau (I-1) donne les propriétés physiques des solvants les plus couramment utilisés dans l'opération d'extraction liquide-liquide des métaux.

Tableau (I.1) :Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide

	Masse volumique (g.cm ⁻¹)	Constante diélectrique ϵ	Solubilité dans l'eau (g/l d'eau)	moment dipolaire(Debey)
Hydrocarbure				
n-hexane	0.66	1.9	0.15	0.09
n-heptane	0.68	1.9	0.05	
Cyclohexane	0.78	2.0	0.1	
Benzène	0.89	2.3	1.8	0.
Toluène	0.86	2.4	0.5	0.31
Mésitylène	0.86	2.0	<0.1	0.
Hydrocarbures substitué				
Dichlorométhane	1.33	9.1	20	1.14
Chloroforme	1.50	4.8	10	1.15
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8	0.
Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9	1.83
Nétraméthane	1.14	36	10	3.56
Nétrobenzène	1.204	34.78		4;22
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1	
Alcools :				
Hexanol-1	0.82	13.3	7	1.55
Octanol-1	0.82	10.34		1.76
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7	
2-Ethyl-1-hexanol		4.4	1.1	1.71

Éther :				
Diéthylique	0.72	4.2	75	–
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7	–
di (2-chloroethyl) éther		21.2		–
Cétones :				
Diéthylecétone	0.81	17	47	–
méthylisobutycétone	0.8	13.11	16	–
Méthyléthylcétone	0.805	18.11		–
Cyclohexanone	0.95	18.5	50	–
Esters :				
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86	–
Butyl acetate	0.876	5.01		–
Tributyl phosphate (TBP)	0.97	8.91	6	–

1.7.3.les types de solvants [15]

Souvent les extractant purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial.

Deux types de diluant peuvent être utilisés:

a) Les diluants inertes

Qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquideliquide.

b) Les diluants actifs

Qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2ème phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté.

I.7.4. Critères de choix du solvant [14]

Les principaux critères requis pour un solvant sont:

- ✚ Une solubilité totale avec l'extractant.
- ✚ Être fortement hydrophobe pour que sa miscibilité avec les phases aqueuses soit la plus faible possible;
- ✚ Avoir une température d'ébullition élevée si possible supérieure à 170°C afin d'éviter son évaporation au cours du transport;
- ✚ Une faible viscosité et volatilité
- ✚ Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- ✚ Une tension interfaciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- ✚ Avoir une constante diélectrique élevée pour permettre la dissociation et même la solubilisation des complexes non neutres formés;
- ✚ Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³.

Les solvants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés.

I.7.5. Le rôle de solvant [14]

Les solvants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agissent sur la cinétique d'extraction. Ils sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction.

Le solvant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Comme exemple, les acides carboxyliques sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le solvant

I.7.6. Utilisations des solvants [14]

Les différentes propriétés chimiques telles que polarité, tension de vapeur, point d'ébullition et volatilité déterminent leur domaine d'application. Ils sont utilisés comme:

- ✚ Milieux réactionnels
- ✚ En synthèse organique, les solvants classiques tels que : l'acétone, l'éther de pétrole, le cyclohexane, le dioxane, le dichlorométhane

- ✚ Agents d'extraction et de séparation analytique ou préparative
- ✚ Diluants, par exemple en peinture
- ✚ Agents de nettoyage
- ✚ Dégraissants, par exemple le perchloroéthylène qui est utilisé pour le nettoyage à sec.

I.8. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide [4]

Actuellement, ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de concentration est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- ✚ la séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- ✚ la séparation d'azeotropes eau-acides minéraux ;
- ✚ la séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention d'antibiotiques) ;
- ✚ la concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium) ;
- ✚ la substitution à la cristallisation fractionnée (séparation tantale-niobium) ;
- ✚ la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium) ;
- ✚ L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique) ;
- ✚ Des séparations devant être effectuées de manière automatisée dans un environnement hostile (traitements des combustibles nucléaires irradiés). Ce mode de séparation a deux domaines d'application principaux : la grande industrie chimique organique et la pharmacie d'une part, l'hydrometallurgie et l'industrie nucléaire d'autre part ;
- ✚ Dans l'industrie pétrochimique, l'extraction liquide-liquide permet en effet de séparer des composés de températures d'ébullition voisines (hydrocarbures aliphatiques et benzéniques) grâce à leurs propriétés physico-chimiques différentes.

La distillation, du fait des tensions de vapeur très voisines, exigerait un appareillage beaucoup plus important, donc plus coûteux.

- ✚ Dans le cas de produits instables ou thermosensibles, tels la pénicilline, l'extraction liquide-liquide permet des séparations rapides qui ne dégradent pas

thermiquement les produits considérés comme le ferait une distillation à température élevée.

- ✚ L'hydrometallurgie enfin et son domaine de prédilection : séparation de métaux en solution, traitement des combustibles nucléaires irradiés, concentration de solutions sans apport d'énergie trop important (contrairement à la distillation ou à l'évaporation).

I.9. avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide [3]

I.9.1. Avantages

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages parmi lesquels:

- Le coût: ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.
- La concentration des échantillons: l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1 mL, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100 µL, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.
- La purification: l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode électrospray.
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.
- La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà des nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, Pétrochimique . . .).

I.9.2. Inconvénients et solutions

- La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples: cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise

d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.

– La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.

– Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE.

– Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo) capables d'effectuer ces manoeuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandent cependant un investissement supplémentaire en matériel.

CHAPITRE II

Extraction de l'acide lactique par TBP dans 1-décanol et n-heptane

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction réactif de l'acide lactique par l'extractant tributylphosphate (TBP) dans les solvants 1-décanol et n-heptane.

Le coefficient de distribution et le facteur de charge ont été calculés pour étudier l'efficacité de l'extraction des solvants (1-décanol et n-heptane) pour la séparation de l'acide lactique à partir de la solution aqueuse.

II.2.Produits chimiques utilisés

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques et propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés.

Tableau II.1 : Caractéristiques et propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés.

Produits chimiques	Pureté (%)	Provenance	Point d'ébullition (C°)	Densité (20/4) g/cm ³	Indice de réfraction à 20°C	Indice de réfraction à 18°C expérimentale
Eau distillée	/	Laboratoire	100	1	1.334	1.334
decanol	99		230 °C	0.829	1.4350 a 1.4390	
Heptane	99		98.42	0.68	1.385	
Tributhyl phosphate	97		289	0.979	1.424	
Acide Lactique	85-90	Biochemchem opharma	122	1.2485	1.4414	1.425

II.2.1.Acide Lactique

II.2.1.1.Propriétés et définition [16]

L'acide lactique connu aussi sous le nom d'acide du lait, est un acide organique qui joue un rôle important dans divers processus biochimiques. Sa formule chimique est $C_3H_6O_3$ et sa structure se reflète dans son nom systématique, l'acide 2-hydroxy propanoïque. Comme il possède un carbone asymétrique, il existe 2 énantiomères de l'acide lactique. Le premier est connu sous le nom L(+) acide lactique ou (S) acide lactique, son image dans un miroir, est la forme D(-) acide lactique ou (R) acide lactique. C'est la forme L(+) qui est la plus importante au niveau biologique.

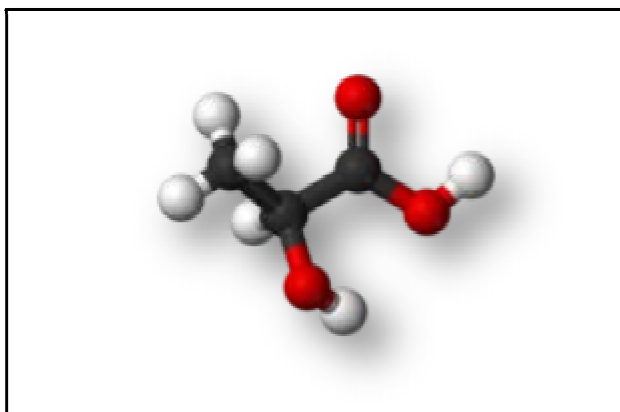
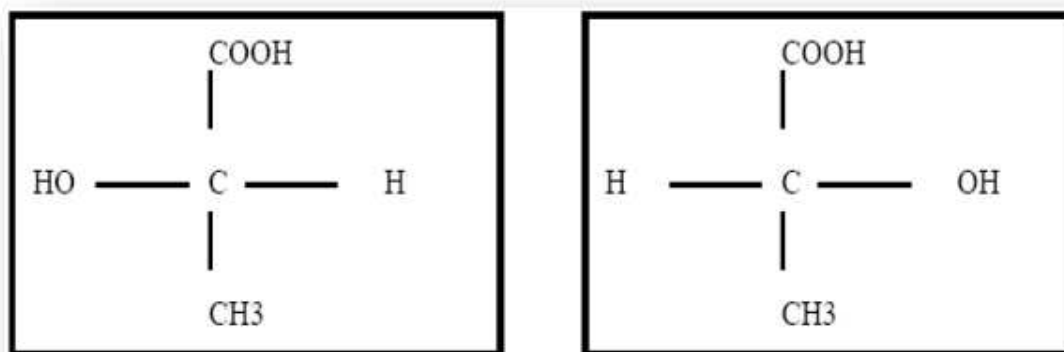


Figure II.1 : Structure tri-dimensionnelle de l'acide lactique.

A l'état pur il se présente sous la forme de cristaux sirupeux, hygroscopiques, extrêmement solubles dans l'eau à température ambiante, il est aussi soluble dans certains solvants organiques.



Acide Lactique L (+)

Acide Lactique D (-)

Tableau II.2 : Propriétés Physiques de l'Acide Lactique.

Propriétés	Valeurs
N° CAS	L : (79 – 33 – 4) D : (10326 – 41-7) D/L : (598 – 82 – 3)
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	90.08
Point de Fusion (° C)	25 – 28
Point d ébullition	122
Masse Volumique (g.cm ⁻³)	1.21*
Indice de Réfraction n ²⁰ D	1.4392

* : valeur en 20 C°

II.2.2.Synthèse de l'acide lactique [17]

II.2.2.1.Production industrielle

Plusieurs procédés purement chimiques ont été proposés, dont la majorité date du XIXesiècle :- Un procédé de synthèse pour la production d'acide lactique a été lancé en 1963. Ceprocessus commence par l'addition d'acide cyanhydrique (HCN) à l'acétaldéhyde(éthanal, CH₃CHO), résultant en la formation de lactonitrile (CH₃CH₂OCN). Le lactonitrile est ensuite hydrolysé à l'aide d'un acide fort, tel que l'acide sulfurique, entant que catalyseur, pour fabriquer de l'acide lactique.

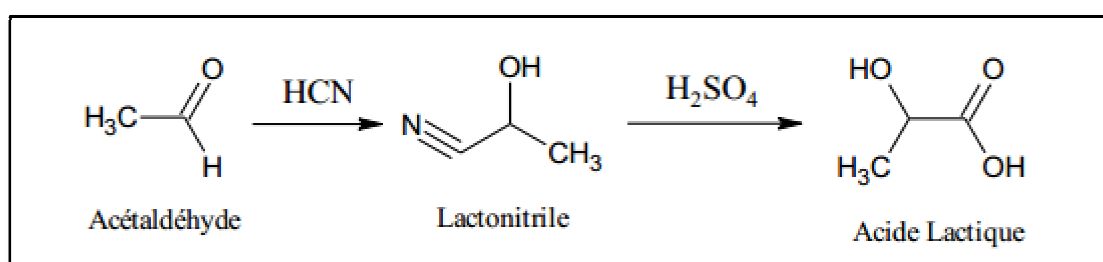


Figure II.2 : Production industrielle de l'acide lactique à partir de l'acétaldéhyde.

On peut également obtenir de l'acide lactique par oxydation du propylène glycol en présence de noir de platine

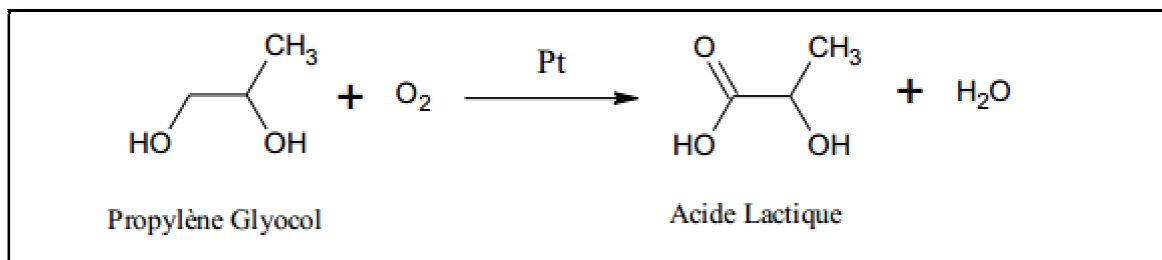


Figure II.3 : Production industrielle de l'acide lactique à partir du propylène glycol.

L'oxydation de l'acétol par différents agents oxydants, tels que les sels cuivriques et l'oxyde mercurique en présence d'alcali, donne de l'acide lactique avec formation d'aldéhyde pyruvique comme produit intermédiaire d'où ce dernier est réduit en présence du tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4)

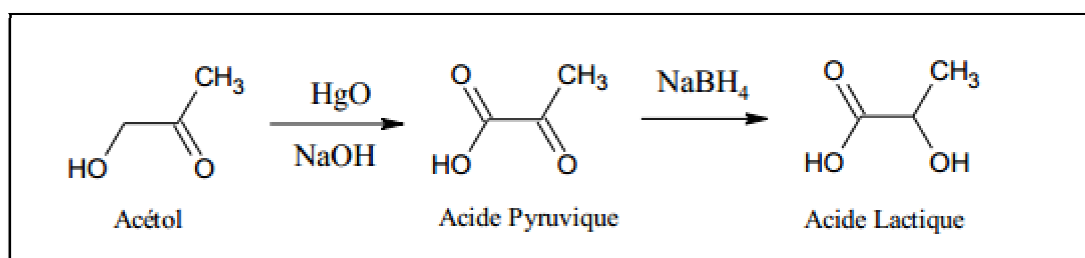


Figure II.4 : Production industrielle de l'acide lactique à partir de l'acétol.

Cependant, la rareté de l'acétol ne permet pas l'utilisation industrielle de ce procédé. Le traitement de l'acétaldéhyde par un mélange d'oxyde de carbone et d'eau, en présence d'acide sulfurique et en opérant à température et à pression élevée.

II.2.3. Hydroxyde de sodium [18]

L'hydroxyde de sodium pur est appelé soude caustique, dans les conditions normales, c'est la forme solide cristalline. C'est un corps chimique minéral composé de formule chimique NaOH , qui est à température ambiante un solide ionique. Il est fusible vers 318°C , il présente généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches ou d'aspect translucide, corrosives. Il est très hygroscopique, il est d'ailleurs aussi souvent commercialisé sous la forme dissoute dans l'eau. Il y est en effet très soluble et seulement légèrement soluble dans l'éthanol.

Ce produit, matière importante de l'industrie chimique, capitale pour le contrôle d'un milieu alcalin ou la régulation d'acidité dans un procédé, est aussi courant dans le

commerce, sous forme de paillette ou de solution ; il est vendu par exemple comme déboucheur de canalisations, produit de nettoyage ou agent de neutralisation (d'acides).



Figure II.5: Hydroxyde de sodium.

Tableau II.3 : Les propriétés physico chimiques d'hydroxyde de sodium.

Propriétés chimique	Valeurs
Formule brute	NaOH
Masse molaire	39.9971 ± 0.0004 g/ mol H 2.52 % , Na 57.48 % , O 40 %
PKa	Base forte
T° fusion	318 °C
T° ébullition	1390 °C
Solubilité	Dans d'eau à 20 °C 1090 g .l ⁻¹
Masse volumique	2.1 g.cm ⁻³

II.2.4.Tribythyl phosphate (TBP)[19]

II.2.4.1.Généralité

Le TBP occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usél'emploi dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers. De même, il est utilisé, mais beaucoup moins, dans le recyclage du combustible contenant le thorium, il existe encore plusieurs applications du TBP entrant dans:

- La production de l'uranium de degré nucléaire. La séparation du plutonium.
- La séparation des fractions actinide/lanthanide à partir des recyclages des déchets.
- En dehors du domaine nucléaire, le TBP est utilisé en chimie minérale dans:
- La séparation individuelle des terres rares.
- La séparation du zirconium et de l'Hafnium.
- L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et cobalt.

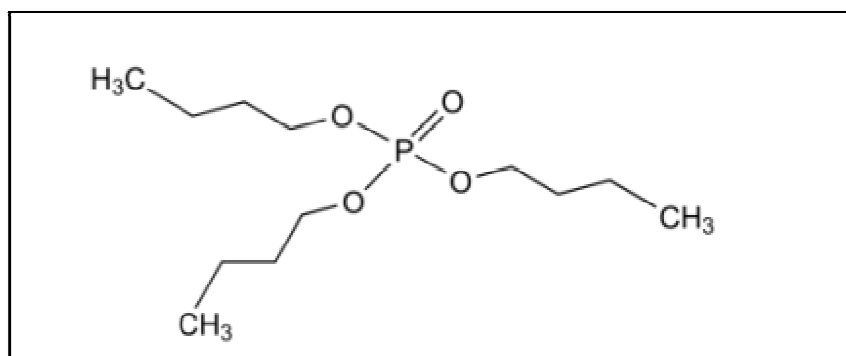


Figure II.6: Tributylphosphate (TBP).

II.2.4.2. Propriétés Physiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, non volatile et non inflammable à la température ambiante. C'est une substance toxique; une quantité de 5 ppm est déjà suffisante pour entraîner par contact des irritations des yeux et des membranes des muqueuses. D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées aussi dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Propriétés physiques du TBP.

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire	266,32 g/ mole
température d'ébullition à 1 atm	284 °C
température de fusion	< - 80 °C
Masse volumique	0.9727 g /mol
Indice de réfraction de la raie D du Na à 25 °C	1.4225
tension de surface à 20°C	27.55
Constante diélectrique à 25°C	8.05 -8.13
point d'éclair	295 °F
Viscosité	3.32 c. poise
moment dipolaire	3.1 debyes

Par ailleurs, le TBP est peu miscible à l'eau mais soluble dans l'alcool, l'éther et dans la majorité des solvants organiques

II.2.4.3. Propriétés chimiques

Le TBP est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le POCl_3 . Il est stable pour des températures inférieures à 100°C . Il se décompose thermiquement en formant 1,2 % d'acide orthophosphorique pendant 70 heures à 178°C et 8,4 % en 2 heures à 240°C . La pyrolyse du TBP a lieu aux environs de $300\text{-}350^\circ\text{C}$; elle engendre la décomposition du TBP en composés acides du phosphore et en hydrocarbures non saturés (oléfines).

II.2.4.4. Solubilité

Le TBP est très peu miscible dans l'eau, soluble dans la majorité des solvants organiques. Sa solubilité dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs [19]

II.3. Techniques et appareillage utilisés

- Balance électrique avec une précision 0.0001 g
- Agitateur
- Burette de 50 ml
- Ampoule à décanté de 250 ml
- Becher, pipette, support, barre magnétique,



balance électronique



Agitateur

Figure II.7 : Appareillage utilisés

II.4. Techniques expérimentales

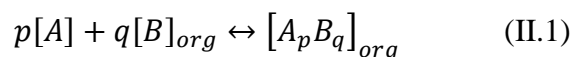
Les expériences ont été réalisées en suspension agitée, dans un bécher à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse contenant l'acide lactique de concentration donnée (0.05, 0.1 et 0.15 M) a agité avec de solvant organique (1-décanol et n-heptane) contenant 20%, 30%, 40% de Tributylphosphate (TBP).

L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 250 ml pour une durée de 24 heures.

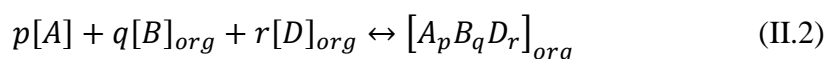
Les deux phases sont séparées, et les volumes correspondants sont mesurés. La concentration de l'acide dans la phase aqueuse a été déterminée par titrage avec NaOH de concentration 0.05M.

II.5 Résultats et discussion

Lors de l'extraction de acide lactique par tributyl phosphate (TBP), peuvent être généralement décrits par la réaction suivante.



La formation de complexe est une réaction d'équilibre. Dans cette réaction, A est la molécule d'acide et B est la molécule de TBP. Si un diluant interagit fortement avec le complexe, il peut être présenté comme suit [20] :



Où D est la molécule de diluant.

Les diluants utilisés dans l'extraction peuvent être classés en tant que diluants «actifs» et «inertes». :

- Les diluants actifs contiennent des groupes fonctionnels qui interagissent fortement avec le complexe, par exemple le 1-décanol comme indiqué dans la réaction 2.
- Les diluants inertes n'interagissent pas avec le complexe, par exemple l'heptane. Les hydrocarbures aliphatiques sont généralement des diluants inertes.

Le TBP a été choisie comme agent d'extraction dans cette étude. La réaction de formation de complexe de cet agent d'extraction avec l'acide lactique basé sur les réactions 1 et 2.

Si l'interaction entre l'acide et l'extractant est forte, l'extraction réactive est plus efficace. Pour la comparaison des résultats des expériences d'extraction, le coefficient de distribution (D), le facteur de charge (Z) et le rendement d'extraction (E) sont utilisés.

II.5.1.Coefficient de distribution

Pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D, qui ne tient compte que de la concentration globale de l'acide lactique (A) dans chaque phase.

Si l'acide n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (II.3)$$

$[A]_{org}$: la concentration d'acide organique dans la phase organique

$[A]_{aq}$: la concentration d'acide organique dans la phase aqueuse.

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$).

Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [21].

II.5.2.Facteur de la charge

Le facteur de la charge (Z) de l'agent d'extraction est défini comme la concentration totale d'acide dans la phase organique, $[A]_{org}$, divisée par la concentration totale de l'extractant TBP dans la phase organique, $[TBP]_{org}$.

$$Z = \frac{[A]_{org}}{[TBP]_{org}} \quad (II.4)$$

Le facteur de charge stœchiométrique, Z, est le rapport entre l'acide complexé global et l'amine totale dans la phase organique.

II.5.3. Efficacité de l'extraction

Le pourcentage d'extraction $E(\%)$ est la concentration de l'acide extrait dans la phase organique par rapport à la concentration de l'acide présente dans la phase aqueuse initiale. Il s'exprime de la façon suivante :

$$E\% = \left(1 - \frac{[A]_{aq}}{[A]_0}\right) * 100 \quad (\text{II.5})$$

avec, $[A]_{aq}$ est la concentration d'acide dans la phase aqueuse après extraction et $[A]_0$ est la concentration d'acide initiale dans la phase aqueuse [22].

Les résultats de l'extraction de l'acide lactique par TBP dans le 1-décanol et l'heptane sont résumés dans les tableaux suivants ;

Tableau II.5 :Extraction de l'acide lactique par TBP dans n-heptane.

	$[A]_0$	$[A]_{aq}$	D	E	Z
20% TBP	0.05	0.022	1.27	56	0.035
	0.1	0.06	0.66	40	0.5
	0.15	0.114	0.316	24	0.045
30% TBP	0.05	0.033	0.515	34	0.014
	0.1	0.064	0.56	36	0.03
	0.15	0.099	0.515	34	0.043
40% TBP	0.05	0.03	0.66	40	0.0126
	0.1	0.061	0.64	39	0.025
	0.15	0.088	0.7	41.33	0.04

Tableau II.6 : Extraction de l'acide lactique par TBP dans 1-décanol.

	$[A]_0$	$[A]_{aq}$	D	E	Z
40% TBP	0.05	0.031	0.613	38	0.012
	0.1	0.061	0.64	39	0.024
	0.15	0.093	0.613	38	0.036
30% TBP	0.05	0.033	0.515	34	0.0143
	0.15	0.099	0.515	34	0.043

Tableau II.7 : Extraction de l'acide lactique par TBP dans le mélange (n-heptane-1-décanol).

	$[TBP]_{org}$	$[A]_0$	$[A]_{aq}$	D	E	Z
40% 1-décanol	30%	0.1707	0.108	0.58	36.73	0.053
	30%	0.0293	0.025	0.172	14.76	0.0036
40% 1-décanol	44.14%	0.1	0.069	0.45	31	0.017
	15.86%	0.1	0.072	0.388	28	0.044
20% 1-décanol	20%	0.15	0.038	2.95	74.66	0.142
	40%	0.05	0.024	1.083	52	0.016
60% 1-décanol	20%	0.05	0.035	0.43	30	0.019
	40%	0.15	0.102	0.47	32	0.03

Les tableaux montrent que le TBP est un extractant très efficace. L'acide lactique extrait au maximum était de 74.96% avec le TBP dissous dans du 1-décanol (20% dans n-heptane).

Ce résultat a été obtenu lorsque la concentration en phase organique était la valeur la plus élevée, soit 20% TBP. A la concentration la plus basse, le rendement d'extraction était de 30 %, et ce résultat montre qu'il augmentait avec une quantité croissante TBP.

Les coefficients de distribution augmentent de 0.316 à 1.27 dans le solvant n-heptane et de 0.515 à 0.64 dans 1-décanol. Cette comparaison montre que l'heptane était le solvant le plus efficace pour l'extraction de l'acide lactique par TBP. Ces résultats dus à forte affinité de l'acide lactique dans la phase aqueuse et d'autre part, Le solvant 1-décanol possède un groupe fonctionnel réactif. Ces propriétés provoquent une interaction très efficace entre l'extractant TBP et le 1-décanol dans la phase organique. Cette interaction peut être classée en «solvation générale» et «interaction spécifique».

Les rendements d'extraction maximaux pour les deux diluants (n-heptane et 1-décanol) sont dans l'ordre suivant : n-heptane > 1-décanol

Les tableaux II.5 et II.6, présentent une charge décroissante lorsque la concentration en TBP augmente. Une surcharge, une charge supérieure à 1, indique que des complexes contenant plus d'un acide par TBP ont été formés.

Le tableau II.7 présente les valeurs de D, Z et E de l'extraction de l'acide lactique par le TBP lorsque de mélange de solvants ont été utilisés pour diluer le TBP. Le mélange de solvant utilisés étaient le n-heptane-20% 1-décanol, le n-heptane-40% 1-décanol et n-heptane-60% 1-décanol. On remarque que lorsque le pourcentage de 1-décanol diminué l'efficacité de l'extraction augment à cause de la forte interaction de l'extractant TBP avec le solvant polaire 1-décanol.

II.6.Conclusion

L'extraction de l'acide lactique en termes d'effet de concentration initiale de l'acide, l'effet de la de la concentration du TBP et l'effet des diluants a été étudiée. Les résultats démontrent que l'heptane est un solvant efficace pour extraire l'acide lactique.

CHAPITRE III

Modélisation et Optimisation d'extraction

III.1.Introduction

L'optimisation des conditions du processus est l'une des étapes les plus critiques dans le développement d'un procédé efficace et économique. La méthode classique d'étudier un variable est à la fois peut être efficace dans certains cas mais il est utile de considérer les effets combinés de tous les facteurs impliqués [23].

Dans les dernières années différents outils mathématiques, utiles pour la modélisation et l'optimisation des procédés de séparation, ont été progressivement développés. Par exemple, la méthodologie de surface de réponse (RSM) et réseaux de neurones artificiels (ANN) sont des méthodes mathématiques puissantes permettant la modélisation et la simulation de différents processus dans des applications réelles. Les deux méthodes ne nécessitent pas l'expression explicite de la signification physique du système ou le processus étudié. Par conséquent, RSM, ainsi que ANN appartiennent à des techniques de modélisation importantes sur le développement des modèles de simulation non-paramétrique. Ces modèles ont une large applicabilité dans différentes disciplines de la science. En fait, ces modèles rapprochant les relations fonctionnelles entre les variables d'entrée et la sortie (réponse) du procédé utilisant des données expérimentales. Ensuite, les modèles sont utilisés pour estimer les conditions optimales des variables d'entrée pour maximiser ou minimiser la réponse.

Dans ce travail, les effets des variables d'entrée tels que, la concentration initiale (C_a) de l'acide lactique, la concentration initiale de l'extractant TBP (C_{TBP}), le rapport du volume (R_v) de la phase aqueuse et la phase organique (V_{org}/V_{aq}) et pourcentage de 1- Décanol dans Heptane (M) sur l'efficacité d'extraction ont été étudiés en mode batch à l'aide d'une approche de conception expérimentale en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM). Basé sur la conception expérimentale, le modèle empirique a été construit et utilisé pour le calcul des conditions optimales de l'extraction.

III.2.Généralités sur la méthodologie de surface de réponse (RSM)

Méthodologie de surface de réponse (RSM) est un ensemble de techniques mathématiques et statistiques pour la construction de modèles empiriques. Par un design soigné d'expériences, l'objectif est d'optimiser une réponse (variable de sortie) qui est influencé par plusieurs variables indépendantes (variables d'entrée). Une expérience est une série de tests (essai), dans lequel des modifications sont apportées dans les variables d'entrée afin d'identifier les raisons des changements dans la réponse de sortie.

L'application de la RSM à la conception d'optimisation désigné à réduire le coût des méthodes d'analyse chère (par exemple méthode des éléments finis ou de l'analyse CFD) et leur bruit de calcul associés. Le problème peut être approché par des fonctions simples qui permettent d'améliorer la convergence des processus d'optimisation, car ils réduisent les effets du bruit et ils permettent l'utilisation d'algorithmes à base de dérivé. Venter et Al [24] ont examiné les avantages de l'utilisation de RSM pour les applications d'optimisation de conception.

Pour des surfaces de réponsela modélisation des variables d'entrée doit être élargie à des niveaux codés. Dans l'échelle codée les facteurs varient habituellement de (-1) qui correspond au niveau minimum à (+1) portant sur le niveau maximum. Les modèles de second ordre mis en place par RSM sont souvent utilisés pour déterminer les points critiques (maximum, minimum, ou de la selle) et peut être écrit sous une forme générale en tant que [25-26]:

$$\hat{Y} = b_0 + \sum_{i=1}^K b_i X_i + \sum_{i=1}^K b_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^K b_{ij} X_i X_j \quad (\text{III.1})$$

Où \hat{Y} représente la fonction de réponse du système (valeur calculée l'efficacité d'adsorption).

X_i, X_j Sont les variables indépendants (valeurs codes).

b_0, b_i, b_{ij} et b_{ii} Sont les coefficients de régression (terme offset, principal et l'interaction quadratique) et k est le nombre total de variables d'entrée.

Lors de l'élaboration de l'équation de régression, les valeurs de test ont été codées selon l'équation suivante:

$$X_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i} \quad (\text{III.2})$$

Où X_i est la valeur sans dimension (code) d'une variable indépendante, x_i est la valeur réelle d'une variable indépendante, x_{i0} est la valeur réelle de la variable indépendante au point central, et Δx_i est le pas de changement.

Les coefficients de régression sont déterminés par la méthode des moindres carrés ordinaires (MCO). Les coefficients de régression ont été calculés par la relation suivante [25-26]:

$$b = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (\text{III.3})$$

Où \mathbf{b} est un vecteur des coefficients de régression, \mathbf{X} est la matrice des variables d'entrée (codés), \mathbf{Y} est un vecteur de la réponse déterminée selon les points expérimentale dans la conception expérimentale.

La réponse peut être représentée graphiquement, soit dans l'espace tridimensionnel ou bien comme un contour qui aide à visualiser la forme de la surface de réponse. Les contours sont des courbes de réponse constante tracées dans le plan x_i, x_j ou toutes les autres variables sont fixés. Chaque contour correspond à une taille particulière de la surface de réponse [24].

III.3.Procédure expérimentale

Des essais l'extraction liquide - liquide, sont effectués dans le but d'observer l'effet decertains paramètres opératoires, pouvant influencer sur la séparation de l'acide lactique. Ces paramètres sont la concentration initiale (C_a) de l'acidelactique, la concentration initiale de l'extractant TBP (C_{TBP}), le rapport du volume (R_v) de la phase aqueuse et la phase organique (V_{org}/V_{aq}) et pourcentage de 1- Décanol dans Heptane (M) .

Les expériences d'extraction sont utilisées dans le but d'effectuer une étude d'extraction avec un contrôle des différents paramètres expérimentaux. Ces expériences ont été réalisées sur le dispositif expérimental qui va suivi le même mode opératoire qui est présenté dans le chapitre II.

L'efficacité du processus d'extraction a été constatéepar la détermination de la concentration d acidelactique initiale et finale dans la solution aqueuse. À cet égard, l'efficacité d'extraction Y (%) a été déterminée comme suit [27,28]:

$$Y(\%) = \frac{C_a - C_{aq}}{C_a} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

Tel que :

Y : Le rendement d'extraction (%)

C_a : Concentration initiale de l'acide en mol/L

C_{aq} : Concentration finale de l'acidedans la phase aqueuse en mol/L

III.4.Résultats et discussion

III.4.1.Modélisation du processus d'extraction par RSM

Le RSM utilisé dans la présente étude est une conception de composée centrale (central composite design CCD) impliquant trois facteurs différents (figure III.1).

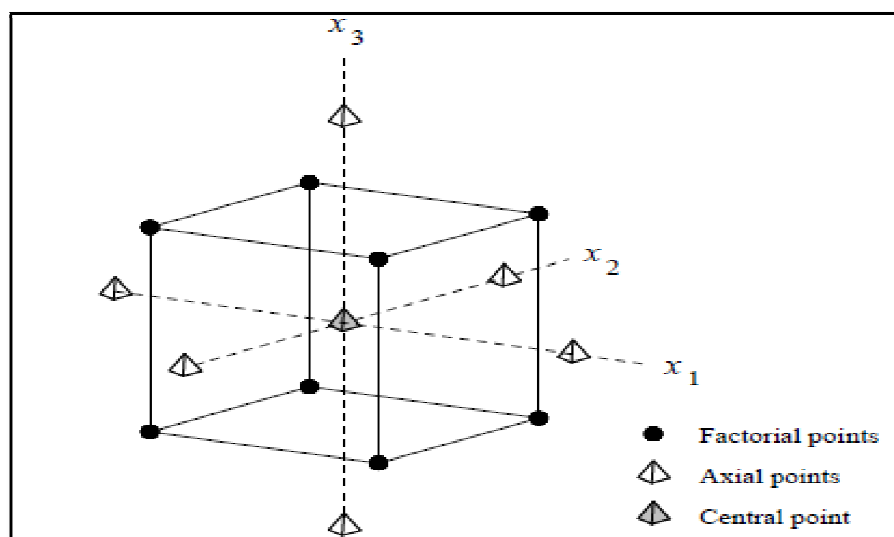


Figure III.1: Conception de composée centrale pour 3 variables de conception à 2 niveaux.[24]

Dans ce travail, les variables d'entrée (valeur) et de leurs niveaux ont été sélectionnés sur la base des expériences préliminaires effectuées dans le laboratoire. Les valeurs réelles des variables de conception ont été codées comme x_j (sans dimension). Les valeurs réelles et codées sont présentées dans le tableau (III.1).

Une simulation des effets des paramètres opératoires sur le rendement total d'extraction de l'acide lactique et par l'extractant TBP dans le mélange de solvant (heptane –décane) a été étudiée en fonction de la concentration initiale (C_a) de l'acide lactique, la concentration initiale de l'extractant TBP (C_{TBP}), le rapport du volume (R_v) de la phase aqueuse et la phase organique (V_{org}/V_{aq}) et pourcentage de 1- Décane dans Heptane (M).

Tableau III.1: Les variables indépendants et leurs valeurs réelles des niveaux codés.

$$(\alpha = \pm 1.414)$$

<i>Variables indépendants (facteurs)</i> Paramètre	<i>Valeurs réelles des niveaux codés</i>					
	code	-α	-1	0	1	A
Concentration initiale de l'acide lactique (C_a mole/L)	X ₁	0.0293	0.05	0.1	0.15	0.1707
Concentration initiale du TBP (C_{TBP} %V/V)	X ₂	15.86	20	30	40	44.14
Composition modifiée (M%V/V)	X ₃	11.72	20	40	60	68.28
Le rapport des volumes ($R_v V_{org} / V_{aq}$)	X ₄	0.293	0.5	1	1.5	1.707

La méthode de conception de composée centrale (CCD) a été employée pour réaliser des expériences d'extraction. Selon la CCD, 30 essais expérimentaux ont été réalisés afin d'étudier le processus d'extraction de l'acide lactique par l'extractant TBP. Chaque série représente une combinaison unique des niveaux de valeurs et pour chaque expérience l'efficacité d'extraction de l'acide lactique Y (%) a été déterminée comme il est montré dans le tableau III-2. Les variables dépendantes choisies pour cette étude étaient l'efficacité de l'extraction (%). Les variables indépendantes choisies étaient la concentration initiale de l'acide lactique X_1 , la concentration initiale de l'extractant TBP X_2 , le rapport du volume de la phase aqueuse et la phase organique X_3 et pourcentage de 1- Décanol dans Heptane X_4 .

Tableau III.2: conception et réponse de la matrice expérimentale orthogonale pour l'acide lactique

N	Variable indépendants								Réponse
	Contraction de l'acide actique		Contraction de TBP		Contraction de décanol		Rapport de volume		Rendement de l'extraction
	X1	CAL	X2	%otbp	X3	%odécanol	X4	Vorg /Vaq	Y
1	1	0.15	1	40	1	60	1	1.5	42
2	-1	0.05	-1	20	1	60	1	1.5	40
3	1	0.15	-1	20	-1	20	1	1.5	30.66
4	-1	0.05	1	40	-1	20	1	1.5	40
5	1	0.15	-1	20	1	60	-1	0.5	24
6	-1	0.05	1	40	1	60	-1	0.5	24
7	1	0.15	1	40	-1	20	-1	0.5	28.66
8	-1	0.05	-1	20	-1	20	-1	0.5	18
9	1	0.15	-1	20	1	60	1	1.5	30.66
10	-1	0.05	1	40	1	60	1	1.5	34
11	1	0.15	1	40	-1	20	1	1.5	42.66
12	-1	0.05	-1	20	-1	20	1	1.5	24
13	1	0.15	1	40	1	60	-1	0.5	42
14	-1	0.05	-1	20	1	60	1	1.5	14
15	1	0.15	-1	20	-1	20	-1	0.5	21.33
16	-1	0.05	1	40	-1	20	-1	0.5	24
17	α	0.1707	0	30	0	40	0	1	36.73
18	$-\alpha$	0.0293	0	30	0	40	0	1	14.76
19	0	0.1	α	15.86	0	40	0	1	31
20	0	0.1	$-\alpha$	44.14	0	40	0	1	28
21	0	0.1	0	30	α	68.28	0	1	35
22	0	0.1	0	30	$-\alpha$	11.72	0	1	35
23	0	0.1	0	30	0	40	α	1.707	33
24	0	0.1	0	30	0	40	$-\alpha$	0.293	18
25	0	0.1	0	30	0	40	0	1	25
26	0	0.1	0	30	0	40	0	1	27
27	0	0.1	0	30	0	40	0	1	27
28	0	0.1	0	30	0	40	0	1	12
29	0	0.1	0	30	0	40	0	1	21
30	0	0.1	0	30	0	40	0	1	30

Sur la base de conception expérimentale, le RS-modèle concernant l'efficacité d'extraction avec les variables indépendantes a été construit pour s'adapter les données expérimentales.

Le modèle de polynôme du second ordre en termes de variables codées qui se rapproche de l'efficacité de processus comme suit:

$$\hat{Y} = 32.15975 - 59.5448 * X1 - 0.3880 * X2 - 0.6879 * X3 + 22.9836 * X4 - 388.52 * X1^2 + 0.0091 * X2^2 + 0.0091 * X3^2 - 4.3752 * X4^2 + 1.8670 * X1 * X2 + 1.0677 * X1 * X3 - 31.3100 * X1 * X4 - 8 * 10^{-5} * X2 * X3 + 0.0936 * X2 * X4 - 1 - 0.1135 * X3 * X4 \quad (III.5)$$

avec: $x_i \in \Omega = \{x_i | -\alpha_i \leq x_i \leq +\alpha_i\}; \forall i = 1, 3$

Ici, Ω désigne la région de validité ou de la région de l'expérimentation où le RS-modèle est valable. L'importance de chaque coefficient de régression été déterminée par t-test Student.

Le coefficient de corrélation est d'environ 0,8345, indiquant que le modèle est significatif et explique que 83.45% de la variation totale. La qualité de l'ajustement de la RS-modèle est illustrée à la figure III.2, le modèle donne une prédiction satisfaisante du processus étudié.

La transformation du modèle mathématique obtenu de l'échelle codée à l'échelle réelle fait tout simplement en remplaçant les valeurs codées (variables réduites) par les valeurs actuelles qui peuvent être écrite comme suite :

$$\hat{Y} = 32.15975 - 59.5448 * Ca - 0.3880 * C_{TBP} - 0.6879 * M + 22.9836 Rv - 388.52 * Ca.^2 + 0.0091 * C_{TBP}.^2 + 0.0091 * M.^2 - 4.3752 * Rv.^2 + 1.8670 * Ca.* C_{TBP} + 1.0677 * Ca.* M - 31.3100 * Ca.* Rv - 8 * 10^{-5} * C_{TBP}.* M + 0.0936 * C_{TBP} * Rv - 1 - 0.1135 * M.* Rv \quad (III.6)$$

Avec : $0.0293 \leq Ca \leq 0.1707$; $15.86 \leq C_{TBP} \leq 44.14$; $11.72 \leq M \leq 68.28$; $0.293 \leq Rv \leq 1.707$

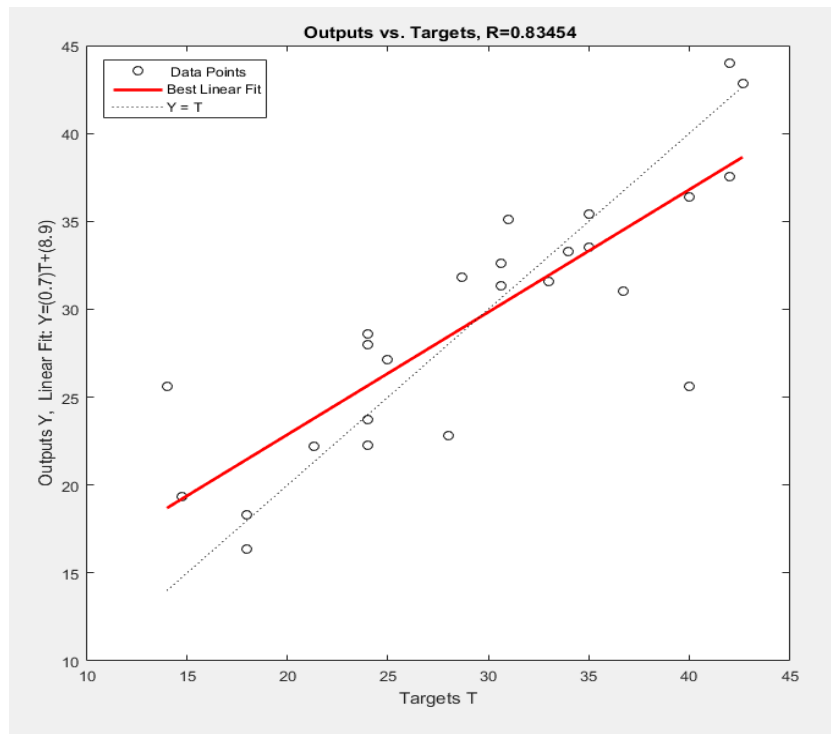


Figure III.2: Diagramme des données expérimentales tracées contre les données prévues qui données par MATLAB (Acide Lactique) .

Les surfaces de réponse en trois dimensions et lignes de contour calculées au moyen de RS-modèle sont présentées dans les figures III.3-III.5 pour l'acide lactique ces figures montrent l'influence des facteurs sur la réponse.

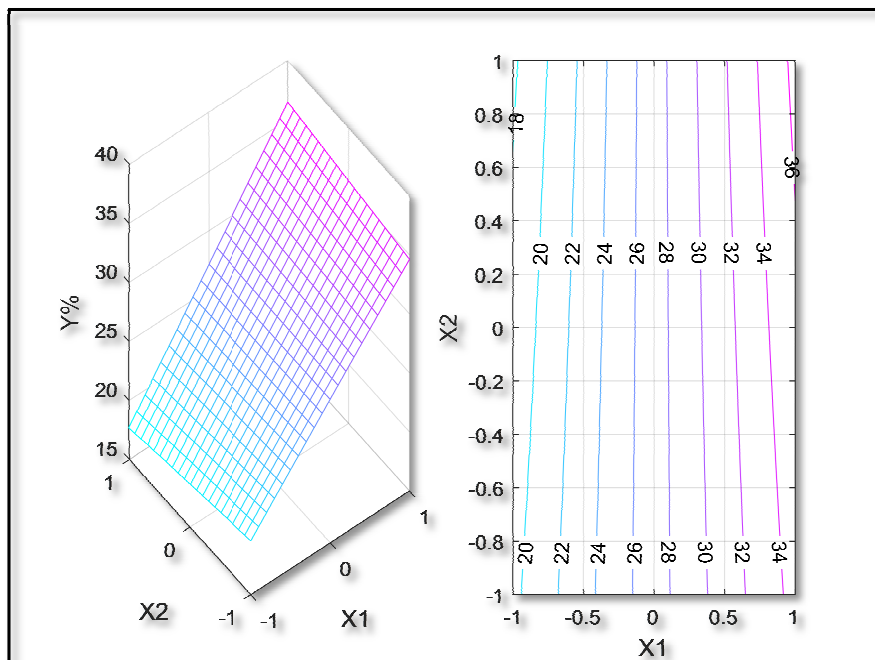


Figure III.3: Les effets de variables de X_1 et X_2 sur l'efficacité d'extraction ($X_3=0$ et $X_4=0$) ;
Surface de réponse et contour

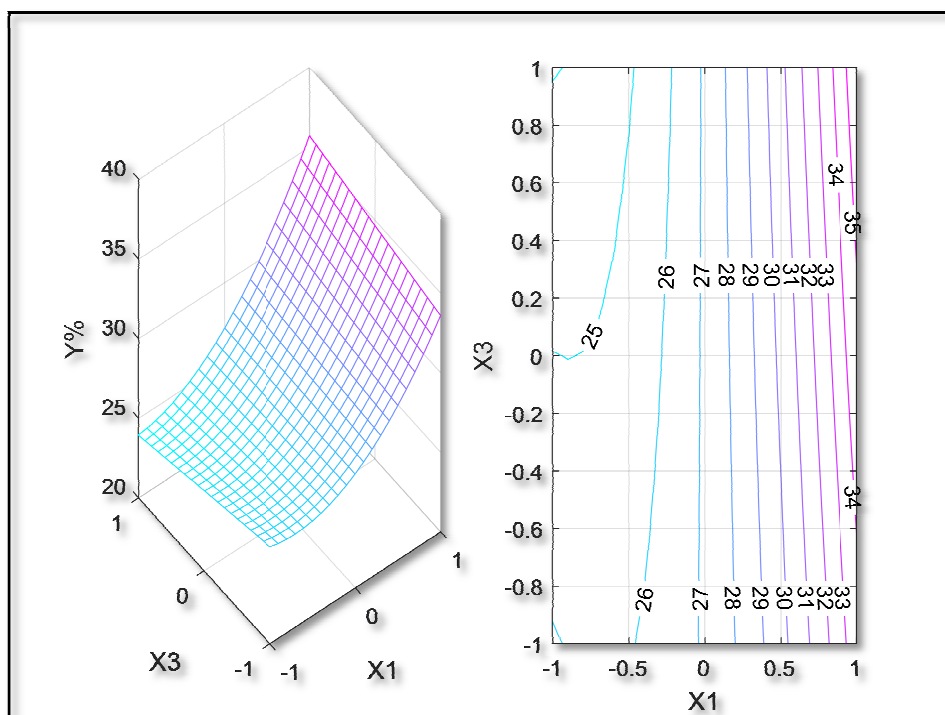


Figure III.4: Les effets de variables de X_1 et X_3 sur l'efficacité d'extraction ($X_2=0$ et $X_4=0$) ;
Surface de réponse et contour (pour l'acide lactique) .

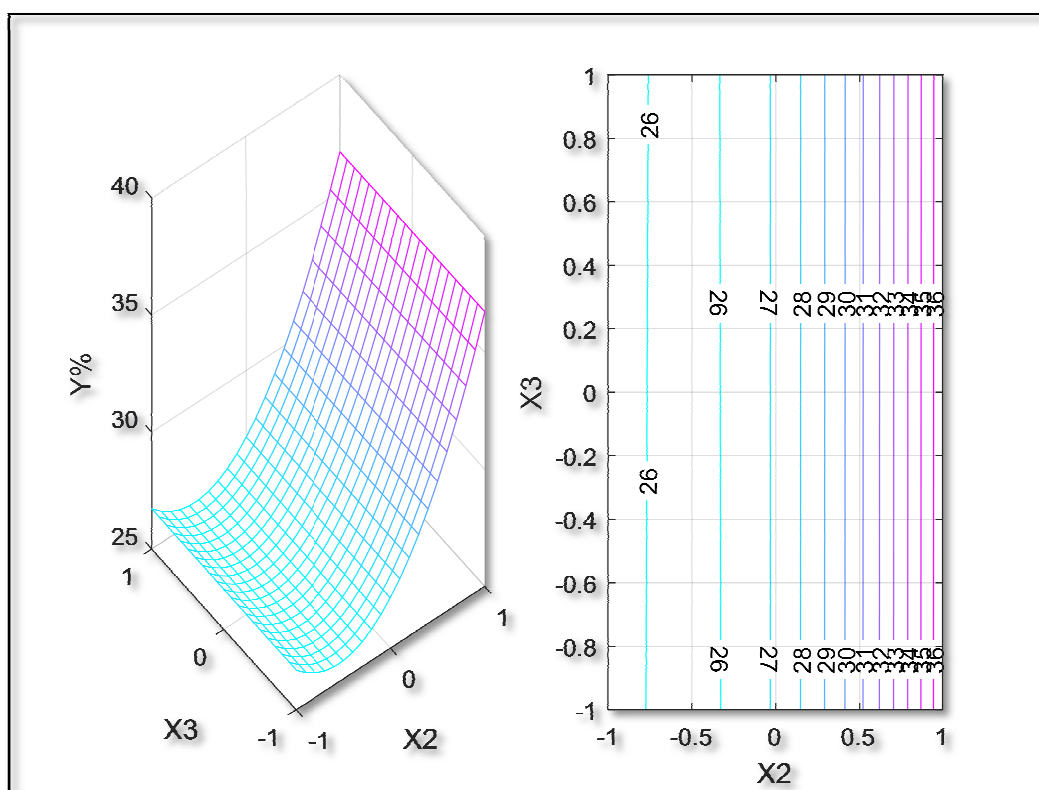


Figure III.5: Les effets de variables de X_2 et X_3 sur l'efficacité d'extraction ($X_1=0$ et $X_4=0$) ;
Surface de réponse et contour (pour l'acide lactique).

Dans les figures III.3-III.5 la dépendance entre l'efficacité d'extraction et les facteurs de processus sont illustrés. Les diagrammes de contour prouvent que l'augmentation du facteur X_2 donnera des valeurs supérieures du rendement d'extraction de l'acide lactique, en raison du coefficient linéaire positif significatif correspondant à ce facteur. L'amélioration du facteur X_3 également améliorera le rendement d'extraction c'est-à-dire la présence du solvant decanol amélioré l'extraction de l'acide lactique par TBP.

III.4.2. Optimisation procédure

On cherche à trouver une bonne solution à un certain problème, c'est-à-dire, en pratique, à maximiser ou presque une fonction f sur un certain espace discret. On ne veut pas adopter la solution qui consiste à explorer successivement tous les points de l'espace. L'idée est de prendre un ensemble de solutions plus ou moins bonnes, et d'appliquer des transformations sur ces solutions afin de les améliorer. En répétant ces transformations, on espère aboutir près d'un optimum (au moins local). On applique de plus des méthodes de sélection qui consiste évidemment à conserver les meilleures solutions trouvées [29].

Dans la plupart des cas, un problème d'optimisation se divise naturellement en deux phases, recherche des solutions admissibles puis recherche de la solution à coût optimal parmi ces dernières. Suivant la méthode employée, ce découpage est plus ou moins apparent dans la résolution [30].

L'optimisation des processus expérimental par la recherche au moyen du modèle adéquat de combinaison des variables d'entrée de conception qui maximisent la réponse (efficacité de l'extraction). À cette fin, la fonction de réponse en termes de variables codées, a été utilisé pour l'optimisation des conditions opératoires.

Dans notre travail, la méthode d'optimisation utilisée pour maximiser la fonction objective de notre système étudié est la méthode de simplexe de Nelder & Mead.

Nous avons utilisé cette méthode d'optimisation pour la maximisation de la fonction objective suivante :

$$f = (100 - \hat{Y})^2 \quad (\text{III.7})$$

III.4.2.1. Méthode simplexe de Nelder & Mead

L'importance de l'optimisation et la nécessité d'un outil simple pour modéliser des problèmes de décision que soit économique, industriel ou autres on fait de la programmation d'optimisation (linéaire) un des champs de recherche les plus actifs au milieu du siècle précédent.

Nous avons illustré dans ce paragraphe, comment un problème pratique peut être modélisé par une méthode d'optimisation, l'étape qui va suivre sera certainement celle de la résolution de ce problème mathématique. La méthode de simplexe est l'une des méthodes les plus utilisées.

La méthode de Nelder & Mead est une extension de la méthode du simplexe introduite initialement par Spendley et al [31]. Elle s'applique à la minimisation d'une fonction objective multivariable [31].

Dans le but de déterminer les conditions opératoires par cette méthode, nous avons élaboré un programme de calcul basé sur l'algorithme qui est présenté dans l'Annexe A.

Les résultats de calcul obtenus par l'application de la méthode de Nelder & Mead pour notre système envisagés, sont présentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Les conditions optimales déterminées par la méthode du Simplexe.

	<i>Les variables indépendantes</i>								<i>Rendement</i>	<i>Erreurs</i>
	<i>Ca (mol/l)</i>	<i>X₁</i>	<i>C_{TBP} (g)</i>	<i>X₂</i>	<i>M</i>	<i>X₃</i>	<i>Rv (%)</i>	<i>X₄</i>	<i>Y (%)</i>	
<i>Paramètre optimal</i>	0.15	1.9473	50%	1.5303	100%	3.6187	3	0.7867	100	4.1510 ⁻⁷

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, une technique de modélisation basée sur la Méthodologie de surface de réponse (RSM) a été présentée. Cette technique cherche à remplacer des fonctions implicites du problème original d'optimisation de conception par un modèle d'approximation moins cher d'évaluer.

On utilise la méthode d'optimisation du simplexe parce que c'est un outil simple pour modéliser le problème mathématique de notre étude et donner des résultats fiables (erreur = 4.1510⁻⁷).



Conclusion générale

Nous nous sommes intéressées dans ce travail à l'extraction réactive de l'acide lactique par l'extractant tributyl phosphate (TBP) dans deux solvants 1-décanol et n-heptane.

L'extraction de l'acide lactique par l'extractant TBP dans 1-décanol et n-heptane a été étudiée en fonction des paramètres suivants : la concentration initiale des acides, la concentration de TBP et la nature du solvant.

Les rendements d'extraction maximaux pour les deux diluants (n-heptane et 1-décanol) sont dans l'ordre suivant : n-heptane > 1-décanol

La méthodologie de surface de réponse (RSM) a été présentée. Cette technique cherche à remplacer des fonctions implicites du problème original d'optimisation de conception par un modèle d'approximation moins cher à évaluer.

Les équations de régression en fonction des facteurs codés et des facteurs réels ont été construites par RSM pour décrire les relations fonctionnelles entre les variables empiriques d'entrée (facteurs) et la réponse (efficacité de l'extraction). Le coefficient de corrélation pour le modèle de l'extraction de l'acide lactique est 0.8345.

La méthode du simplexe (Méthode de Nelder & Mead) a été appliquée pour estimer les conditions optimales pour maximiser le rendement d'extraction.

Les conditions optimales obtenues par la méthode du simplexe pour l'extraction de l'acide lactique par TBP sont : $C_a=0.15$ mol/l, $C_{TBP}=50\%$, $M=100\%$ et $R_v=0.7867$.



Références bibliographiques

- [1] :H.Guerfi&H.Hachemi, Mémoire De Master , Université Mohamed Khider,Biskra ,2013.
- [2] :M.Mehtez& Z. Zouar, mémoire de licence , Université Dr Moulay Tahar de Saida, 2013.
- [3] :M .Timedjehdine,thèse de doctorat , Université Mohamed Khider ,Biskra , 2016.
- [4] :S.Lebaal, mémoire de master , Université Mohamed Khider ,Biskra ,2015.
- [5] :D. Laiadi, thèse de doctorat , Université Mohamed Khider ,Biskra ,2013.
- [6] :F.Adjel., thèse de doctorat , Université Mohamed Khider , Biskra .
- [7] :A. Buch, Thèse Doctorat en chimie analytique, Université de Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2006.
- [8] :F.W. Fifield, D. Kealey, Principles and Practice of Analytical Chemistry, Fifth Edition, Blackwell Science Ltd, United Kingdom, Cambridge, 2000.
- [9] :A. Bara., mémoire de magister , Université Mohamed Khider ,Biskra , 2011.
- [10] : D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [11] : Marcus, Y., A.S. Kertes(1969) Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley- Interscience, New York.
- [12] :B.Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [13] : C. Potrenaud, Analyse et caractérisation. Ed Technique de l'ingénieur, Vol P2, 1425-2, Paris, 1996.
- [14] :A.Guerdouh,thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra ,2017.
- [15] :Y .Sebbakh, mémoire de master, Université Mohamed Khider , Biskra, 2017.
- [16] : I.AzeddineBouraquad , thèse de doctorat , L'institut National Polytechnique De Toulouse ,2006 .
- [17] : F.I. Mahi, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran ,2015.
- [18] :BEN AISSA Abir , mémoire de marter , Université Mohamed Khider ,Biskra,2017.
- [19] :S. A, El Habiri, Mémoire De Master , Université Abou-BakrBelkaid ,Tlemcen,2014 .
- [20] :Uslu, H.; Inci, : I. Investigation of Diluent E : ffect on Extraction of CitricAcid by TrioctylMethyl Ammonium Chloride p Organic Solutions. J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 1103–1107.
- [21] : Hong, Y. K.; Hong, W. H. Reactive extraction of lacticacidwith mixed tertiary amine extractants. Biotechnol. Tech. 1999, 12, 915–918.

- [22] :Inci, : I.; Uslu, H. Extraction of Glycolic Acid from Aqueous : Solutions by Trioctylmethylammonium Chloride and Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 536–540.
- [23]: Baladhandayutham Suresh, Thangavelu Viruthagiri and Ezhumalai Sasikumar, As. J. *Food Ag-Ind.* 2(03), 302-314, 2009.
- [24]: L. F. ALVAREZ, « Design Optimization Based On Genetic Programming », Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy, University of Bradford, UK, 2000.
- [25]: M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, 76 (5) 965–977, *Talanta*, 2008.
- [26]: R.H. Myers, D.C. Montgomery, « Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments », 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 2002 .
- [27]: C. Oniscu, A. Mereuta, D. Cascaval, Gh. Duca, *Roum. Biotechnol. Lett.* 7 (5) 933–940, 2002.
- [28]: J.A. Tamada, A.S. Kertes, C.J. King, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (7) 1319–1326, 1990.
- [29]: S. Arora, Y. Rabani, U. Vazirani, page (459–467), 1994.
- [30]: Nicolas Barnier, Pascal Brisset, « Optimisation par algorithme génétique sous contraintes », *Technique et science informatiques*. Volume 18 - n_1/, page 1 à 29, 1999.
- [31]: Yang, Won-young, Won Y. Yang, Wenwu Cao, Tae S. Chung, John Morris, « Applied numerical methods using MATLAB », John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2005.