

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires

Présenté par :
Benkhetta Fatiha

Devant le jury composé de :

Président : Pr. HASSEINE Abdelmalek
Encadreur : Dr. LAIADI Djemoui
Examineur : Dr. MERZOUGUI
Abdelkrim

Promotion Juin 2015

Remerciements

Avant tout, nous doit remercier dieu de tout la puissant qui nous donnons la force pour achever cette travail.

*La grande merci à notre encadreur Monsieur **Dr. Laiadi Djemoui** enseignant à l'université de Biskra département de chimie industrielle, pour son suivi sérieux, ses encouragements et ces conseils fructueux, sa disponibilité et surtout de nous avant toujours accordé son estimé et sa confiance.*

*Nous tenons exprimer mes profondes gratitudees à Monsieur **Pr.Hasseine Abd Elmalek** pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire. Ainsi que Monsieur **Dr. Merzougui Abdelkrim** qui à bien accepter de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.*

Mercie à tous les enseignants du département de chimie industrielle.

Enfin, nous espérons que ce travail soit la bonne expression de nous gratitude.

Mercie à tous.

Titre : étude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires.

Résumé :

La présence du sel peut influencer la solubilité d'un constituant dans un autre, en l'augmentant ou en la diminuant donnant lieu au «Salting-out» et «Salting-in» respectivement. L'addition d'un sel dans une solution aqueuse introduit des forces ioniques qui affectent l'équilibre liquide-liquide et qui influent directement sur le coefficient de distribution du soluté

L'effet de NaCl et KCl sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau+ Acide Lactique ou formique+1-Octanol) à une température de 18°C et une pression ambiante, est étudié expérimentalement dans ce travail. Les fractions massiques des sels dans le mélange global sont 5%, 10% et 15%. Et l'augmentation de pourcentage massique de sel a diminué la concentration du soluté dans la phase aqueuse et l'a augmenté dans la phase organique. Coefficients de distribution ont été calculés pour évaluer la solubilité de solvant 1-Octanol. Les diagrammes de solubilité pour les systèmes ternaires et quaternaires, dans ce travail, ont été déterminés par la méthode de point trouble.

La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (tie-line) a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, système quaternaire, acide carboxylique, 1-Octanol, l'effet de sel

العنوان: دراسة تطبيقية لتأثير الملح على توازن سائل-سائل للأنظمة الثلاثية

ملخص :

وجود الملح يؤثر على ذوبانية العناصر الموجودة في محلول مائي وخاصة المذاب، إن مفهوم «Salting-out» تتمثل في زيادة الذوبانية ومفهوم «Salting-in» يتمثل في النقصان في ذوبانيته، كما إن إضافة الملح إلى محلول مائي يؤدي إلى توليد الطاقة أيونية لديها تأثير مباشر على معامل توزيع المذاب.

تمت دراسة تأثير كلوريد الصوديوم و البوتاسيوم على التوازن سائل-سائل للأنظمة (ماء +حمض اللبن أو الميثانويك+ 1-اوكتانول)المدرّوس عند درجة حرارة 18°C و ضغط جوي، ووجد إن الزيادة في النسبة المئوية للملح تخفض تركيز المذاب في المحلول المائي و يؤدي الزيادة المحلول العضوي . حساب معامل التوزيع (D) لمعرفة مدى ذوبانية كل من 1-اوكتانول . الرسومات البيانية للأنظمة الثلاثية و الرباعية في هذا العمل مثلت بمعرفة نتائج العمل التجريبي.

لدراسة دقة النتائج التجريبية فمننا بتطبيق طرق مثل طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند.

الكلمات المفتاحية : توازن محلول-محلول، النظام الرباعي، الأحماض العضوية، 1-اوكتانول، تأثير الملح.

Title: Experimental study of liquid-liquid equilibrium to the ternary systems

Abstract:

In fact the presence of a salt can influence the solubility of a compound by either increasing it or decreasing it, leading to Salting-out and Salting-in, respectively. The addition of a salt in an aqueous solution introduces ionic forces which affect LLE and which influence directly the distribution coefficient of the solute.

The effect of NaCl and KCl on the liquid-liquid equilibrium data of this system (Water Lactic Acid or formic+1-Octanol) at an temperature of 18°C and ambient pressure is studied experimentally in this work. The mass fractions of salts in the total mixture are 5%, 10% and 20%. The increasing of the mass fraction of salt decreased the concentration of the solute in the aqueous phase and it's increased in the organic phase. Distribution coefficients were calculated to evaluate the solubility of 1-octanol. The diagrams for ternary and quaternary systems in this work including the experimental are presented .

The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer-Tobias and Hand correlations.

Key words: Liquid-liquid Equilibrium, quaternary system, carboxylic acid, 1-octanol, effect of sel.

Sommaire

Remerciements	I
Résumé	II
ملخص	II
Abstract	III
sommaire	IV
Liste des tableaux	VII
Liste des figures	VIII
Introduction générale	1

Chapitre I: Etude l'équilibre liquide-liquide

I	Introduction	3
I.1	Diagramme triangulaire	3
I.1.1	Type diagramme triangulaire	4
I.2	Influence de la température sur les diagrammes	6
I.3	Paramètre suivi	8
I.3.1	Le coefficient de distribution ou de partage	8
I.3.2	Sélectivité	8
I.3.3	Facteur de Séparation	8
I.4	Calcul de l'équilibre liquide-liquide	9

Chapitre II : L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide

I	Introduction	11
II.1	L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide	11
II.1.1	Définition de l'effet du sel	11
II.1.2	Signification générale de l'effet « salting-out »	11
II.2	Théories de l'effet de sel	11
II.2.1	la théorie d'hydratation	12
II.2.2	la théorie électrostatique	13

II.2.3	La théorie de pression interne	14
II.3	Application de l'effet de sel	15

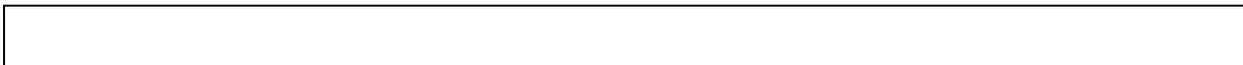
Chapitre III : Partie Expérimentale

III.	Procédure expérimentale	
III.1	Produits chimiques utilisés	17
III.2	Matérielles	20
III.3	Technique expérimentale	20
III.3.1	Construction de la courbe de solubilité (Bimodale) pour les systèmes ternaires	20
III.3.2	Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires	21
III.4	Résultats expérimentale	22
III.4.1	Système (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol)	22
III.4.1.1	Système (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol) sans sel	22
III.4.1.2	Système (Eau + acide Lactique + 1-Octanol) avec sel	23
III.4.2	Système (Eau+ Acide Formique + 1-Octanol)	28
III.4.2.1	Système (Eau + Acide formique +1-Octanol) sans sel	28
III.4.2.2	Système (Eau + Acide Formique + 1-Octanol) avec sel	29
III.5	Fiabilité des données expérimentales	34
	Conclusion.	46
	Conclusion générale	47
	Références bibliographiques	48

Liste des tableaux

Tableau (III.1)	Quelque propriété de l'acide formique.	18
Tableau (III.2)	Quelque propriété de l'acide lactique.	19
Tableau (III.3)	Quelque propriété de 1-octanol.	20
Tableau (III.4)	Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (Eau + Acide Lactique+ 1-Octanol) en fraction massique	22
Tableau (III.5)	Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol) en fraction massique 5% ,10%et15% de NaCl	23
Tableau(III.6)	Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau+Acide Lactique + 1-Octanol) en fraction massique 5% ,10%et15% de KCl.	26
Tableau(III.7)	Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau+Acide Formique+ 1-Octanol)	27
Tableau(III.8)	Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (Eau + Acide Formique + 1-Octanol) en fraction massique5% ,10%et15% de NaCl	29
Tableau(III.9)	Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (Eau + Acide Formique + 1-Octanol) en fraction massique 5% ,10%et15% de KCl.	31
Tableau(III.10)	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour de deux système.sans sel.	34
Tableau(III.11)	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour de deux Systèmeà 5% de NaCl	36
Tableau(III.12)	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour de deux Système à 10% de NaCl.	38
Tableau(III.13)	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour de deux Système à 15% de NaCl.	39
Tableau(III.14)	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour de deux Système à 5% de KCl.	41
Tableau(III.15)	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour de deux Système à 10% de KCl.	43

Tableau(III.16)	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour de deux Système à 15% de KCl.	44
------------------------	---	-----------



Liste des figures

Figure(I.1)	Système ternaire : diagramme triangulaire	4
Figure(I.2)	Type de systèmes ternaires	5
Figure(I.3)	Diagramme isotherme ; d'un des mélanges binaires présente lacune de miscibilité	5
Figure(I.4)	L'influence de la température sur la zone de miscibilité	7
Figure(I.5)	L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité	7
Figure(II.1)	Représentation schématique des théories d'hydratation	12
Figure(II.2)	Représentation schématique des théories électrostatiques	14
Figure(II.3)	Représentation schématique des théories de la pression interne	15
Figure(III.1)	Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol) représente la courbe binodale et tie-line	23
Figure(III.2)	Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A. Lactique+1-Octanol +NaCl) à 5%, 10% et 15% du sel	24
Figure(III.3)	Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide lactique» entre les deux phases à 5%, 10% et 15% du NaCl.	25
Figure(III.4)	Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire(Eau+A. Lactique+1-Octanol+KCl) à 5%, 10% et 15% du sel.	26
Figure(III.5)	Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide lactique» entre les deux phases à 5%, 10% et 15% du KCl.	27
Figure(III.6)	Comparaison de l'effet des deux sels NaCl et KCl aux différents pourcentages sur la distribution de l'acide lactique.	27
Figure(III.7)	Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A. Formique+1-Octanol +NaCl) à 5%, 10% et 15% du sel	28
Figure(III.9)	Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acideformique» entre les deux phases à 5%, 10% et 15% du NaCl.	30
Figure(III.10)	Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A. Formique+1-Octanol +KCl) à 5%, 10% et 15% du sel.	32
Figure(III.11)	Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acideformique»	33

	entre les deux phases à 5%, 10% et 15% du KCl.	
Figure(III.12)	Comparaison de l'effet des deux sels NaCl et KCl aux différents pourcentages sur la distribution de l'acide formique.	35
Figure(III.13)	Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol).	35
Figure(III.14)	Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol)..	37
Figure(III.15)	Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 5% de NaCl.	37
Figure(III.16)	Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 5% de NaCl.	38
Figure(III.17)	Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 10% NaCl.	39
Figure(III.18)	Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 10% de NaCl.	40
Figure(III.19)	Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 15% NaCl.	41
Figure(III.20)	Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A.Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 15% de NaCl..	42
Figure(III.21)	Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A.Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 5% de KCl..	42
Figure(III.22)	Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 5% de KCl.	43
Figure(III.23)	Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 10% de KCl.	44
Figure(III.24)	Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systemes (Eau+A.Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 10% de KCl.	45
Figure(III.25)	Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 15% de KCl.	45
Figure(III.26)	Corrélation d'Othmer- Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 15% de KCl.	45

Introduction générale

Le besoin de séparer des mélanges est de plus en plus important dans les industries des procédés. Avec l'intérêt croissant porté aux matières et aux carburants de la substitution, couplée à la nécessité de lutter contre la pollution de l'environnement et de recycler les produits, la diversité des types de séparation qui doivent être réalisés s'est considérablement élargie. Parmi les procédés de séparation, les plus utilisés c'est l'extraction par solvant [1].

Dans une telle situation, on a au moins trois constituants (les deux à séparer tiers corps, ou solvant), c'est ce qui explique l'intérêt de l'étude des équilibre liquide-liquide de mélange ternaire.

Les données d'équilibre liquide-liquide (LLE) des systèmes ternaire sont très importantes pour la simulation, la conception, l'optimisation et le contrôle de l'opération de séparation [2].

Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces: force centrifuge, champs électrique...etc.

En effet l'addition d'un sel à de tels systèmes cause une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit de molécules d'eau, privant l'hydratation des molécules organiques. Par conséquent ces derniers sont encouragés à migrer hors du milieu aqueux, donnant ce qui connu comme étant le phénomène de «salting-out». Inversement, par ajout d'un solvant polaire, les cages de solvation (hydratation) peuvent être détruites, créant une certaine disponibilité de molécules d'eau pour les molécules organiques qui deviennent hydratées, donnant cette fois le phénomène de «salting-in» [3].

L'objectif principale de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide -liquide des systèmes ternaire (eau- acide carboxylique-solvants) et quaternaires (eau-acide carboxylique-solvant- sel) en présence de deux sels (chlorure de sodium et potassium) à (5%,10% et 15%).

Notre travail est réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend les trois chapitres suivants:

Le chapitre (I), sera consacré à une recherche bibliographique sur l'équilibre liquide-liquide.

Le deuxième chapitre concerné sur l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide

Enfin, le dernier chapitre comporte présente la technique expérimentale utilisée pour l'étude des systèmes ternaires et quaternaires et les résultats obtenus et leurs discussions.

I. Introduction

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir le paramètre opératoire du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation). Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, le un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparait. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse [5]. Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaires que nous venons d'évoquer, et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité, qu'illustrent déjà les valeurs des coefficients d'activité à dilution de l'hexane et du benzène dans les solvants polaires.

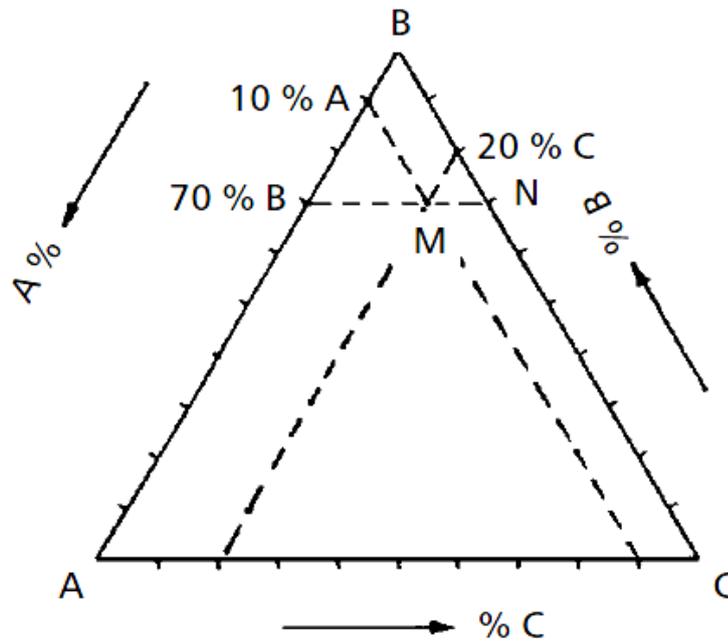
Bien entendu. Les équilibres liquide-liquide peuvent s'accompagner d'équilibres liquide-vapeur et la mise en œuvre des procédés de distillation azéotropique repose sur ces deux types d'équilibres entre phases.

Une revue relativement récente (Sorensen.1979), a examiné ces équilibres liquide-liquide du point de vue des données bibliographiques et a présenté les principales méthodes de calcul [1].

I.1 Diagramme triangulaire:

Le diagramme triangulaire (figure I.1) est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions.

Les sommets du triangle représentent les 3 constituants. L'axe des températures étant perpendiculaire au plan du triangle, l'ensemble forme ainsi un prisme à section triangulaire dont les côtés représentent les binaires A-B, B-C et A-C. Le triangle représente donc une coupe isotherme du système. En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est constant et égal à 70 % en tout point de MN. On peut faire de même pour A dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le point M est à 10 % de A. Il s'ensuit que la composition de la phase représentée par le point M est : 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C [6].



Figure(I.1): Système ternaire : diagramme triangulaire[6]

I.1.1 Type de diagramme triangulaire :

A température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants de mélange ternaire pris Deux à deux. On a les type dz mélange suivant (figure I.2):

- les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions ;
- l'un des mélanges binaires présent une lacune (solubilité partielle) de miscibilité (diagramme type I);
- deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type II) ;
- les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type III) ;

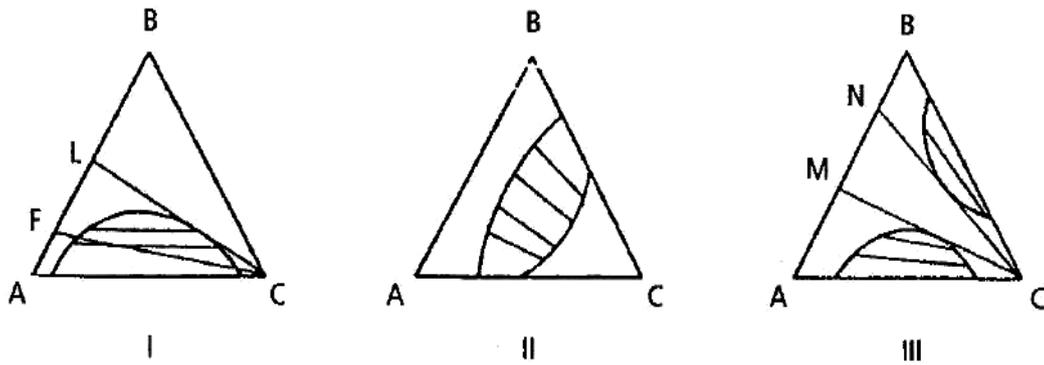
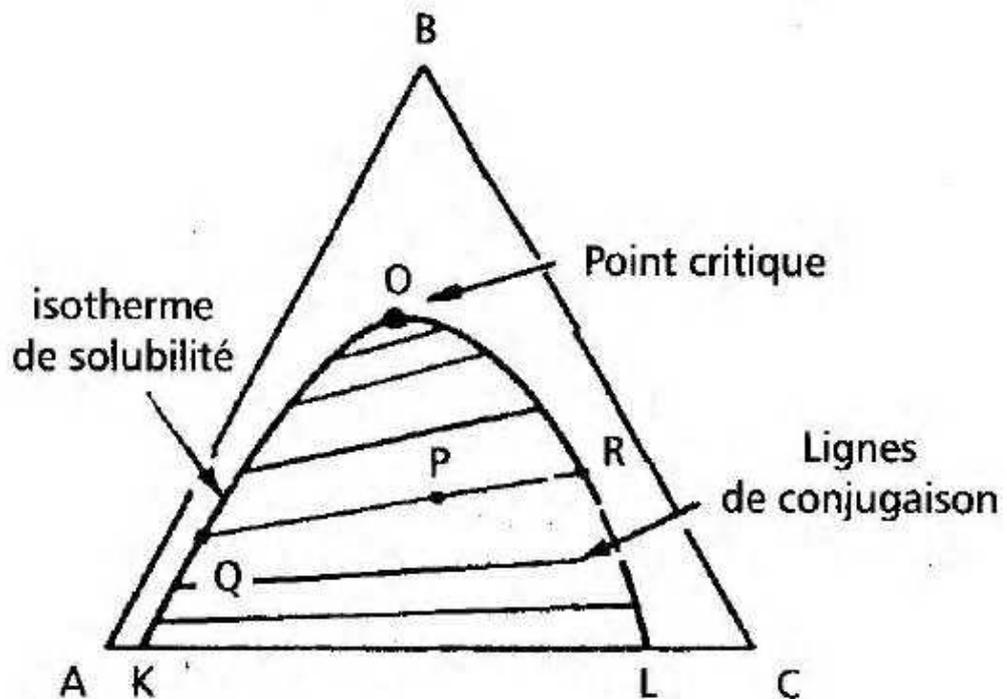


Figure (I.2) : Type de systèmes ternaires.

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide.

Le cas le plus fréquent, le diagramme de type I, sera considéré dans ce qui suit. Pour représenter le système, on utilise un diagramme isotherme étant donné que la Solubilité varie avec la température et très peu avec la pression.

Sur le diagramme de la figure (I.3), B est miscible en toutes proportions avec A et C, mais A et C ne sont pas totalement miscibles [5].



Figure(I.3):Diagramme isotherme ; d'un des mélanges binaires présente lacune de miscibilité [4].

La courbe bimodale (ou l'isotherme de solubilité) partage le diagramme en deux régions ; en dessous de la courbe il y a un système ternaire à deux phases, en dessous le système est homogène. Dans la zone d'immiscibilité, si P est le point représentatif d'un système, les points Q et R représentant les compositions des deux phases sont fixés. La droite qui joint Q et R sont dits points conjugués existe un point limite O qui est à lui même son propre Conjugué et que l'on l'appelle point critique.

Le tronçon KO, relatif à des phases riches en diluant, constitue en extraction liquide-liquide, le lieu des compositions des raffinats, alors que le tronçon OL, se rapportant à des phases riches en solvant, est le lieu des compositions des extraits.

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. Pour les systèmes à plus de quatre constituants, une représentation graphique complète devient très difficile. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper ces constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité, ce qui permet de se ramener à des systèmes ternaire [4].

I.2 Influence de la température sur les diagrammes :

D'une façon générale, la pression affecte peu les propriétés des phases liquides, y compris le potentiel chimique ou la fugacité des constituants (tant qu'on est loin du point critique liquide-vapeur). La pression n'est donc pas une variable d'état pertinente pour étudier les équilibres liquide-liquide, tant qu'elle reste suffisante pour assurer qu'il n'y ait pas de phase vapeur. Lorsqu'on traite d'équilibres liquide-liquide, on calcule d'ailleurs souvent la variance sous la forme $\nu = c + 1 - \phi$, c'est-à-dire qu'on la diminue d'une unité pour tenir compte de la non-influence de la pression.

La température a, elle une influence modérée sur les diagrammes de phases: d'une façon assez générale, on peut admettre que l'augmentation de température tend à diminuer l'étendue du domaine diphasique : l'augmentation de la température favorise Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction [7].

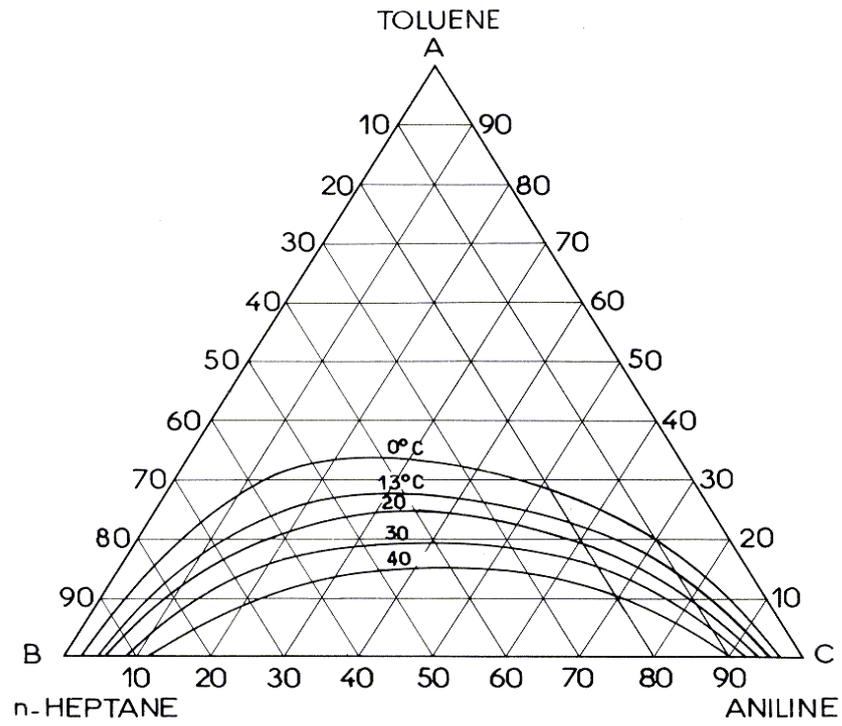


Figure (I.4) : L'influence de la température sur la zone de miscibilité.

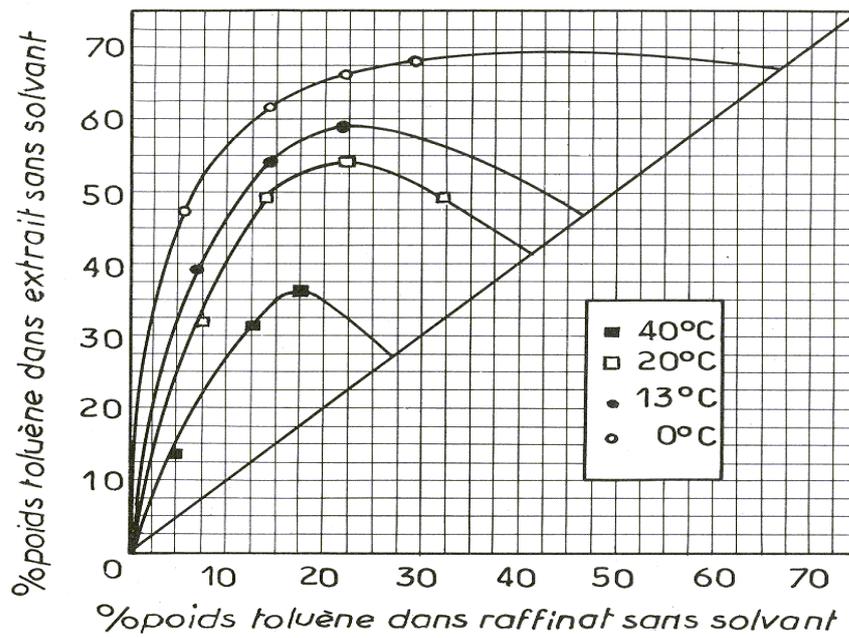


Figure (I.5) : L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité [7].

I.3. Paramètre suivi:

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction.

I.3.1 Le coefficient de distribution ou de partage :

Le coefficient de distribution ou de partage « m » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Le coefficient de distribution est défini par l'équation suivante :

$$m = \frac{C'}{C} = \frac{C_{in} V_{in} - CV}{CV'} \quad 1.1$$

Où : C' : la concentration totale de soluté dans l'extrait.

C : la concentration totale de soluté dans le raffinat.

V : volume totale de la phase extrait.

V' : volume totale de la phase raffinat.

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.

I.3.2 Sélectivité :

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la fraction massique en soluté dans l'extrait par rapport à la fraction massique en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Le degré de sélectivité d'un solvant est défini par :

$$\text{sélectivité} = \frac{\text{Rapport entre les fractions massiques de solute et d'inerte dans l'extrait}}{\text{Rapport entre les fractions massiques de solute et d'inerte dans le raffinaat}}$$

I.3.3 Facteur de Séparation :

Dans le cas où l'on cherche à séparer deux solutés 1 et 2, on doit prendre également en compte la sélectivité du solvant pour le soluté 2 par rapport à celle du soluté 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation β^* :

$$\beta^* = \frac{c'_1/c'_2}{c_1/c_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad 1.2$$

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants [5].

I.4 Calcul de l'équilibre liquide-liquide :

Le calcul des fugacités fera généralement appel à une méthode hétérogène , les lois de mélanges appliquées aux équations d'état ne pouvant , sous leur forme classique du moins, s'appliquer aux systèmes impliqués dans les équilibres liquide- liquide du fait de leur flexibilité limitée et de la polarité de certains des constituants.

La condition d'équilibre liquide-liquide s'écrit :

$$x_i^E \gamma_i^{L,E} = x_i^R \gamma_i^{L,R} \quad 1.3$$

Est ainsi possible de relier le « pouvoir solvant », et « coefficient de partage » et la « sélectivité » aux coefficients d'activité γ_i^L .

« Pouvoir solvant », on entendra la solubilité d'un composé représentatif d'une famille donnée dans les solvants étudiés, par exemple de hexane dans les solvants polaires .Les relations suivante qui précède, et désignant par l'indice 1 l'hexane, par l'exposant R la phase riche en hexane, et par l'exposant E celle riche en solvant, on voit que la solubilité de l'hexane s'exprime par la relation:

$$x_1^E = \frac{x_1^R \gamma_1^{L,R}}{\gamma_1^{L,E}} \quad 1.4$$

Si, en outre, les solubilités réciproques de l'hexane et du solvant sont faible, alors l'activité de l'hexane (égale au produit $x_1^R \gamma_1^{L,R}$) dans la phase riche en hexane est très voisine de 1, (ainsi que l'activité du solvant dans la phase riche en solvant) et on peut écrire :

$$x_1^E \approx \frac{1}{\gamma_1^{L,E}} \quad 1.5$$

Il existe dans la littérature de nombreuses données de coefficients d'activité à dilution infinie, qui lorsqu'ils ont une valeur élevée, correspondent à l'inverse du pouvoir solvant.

Le « coefficient de partage » d'un composé correspond au rapport des compositions dans l'une et l'autre phase ; il est ainsi égal au rapport des coefficients d'activité :

$$\frac{x_1^E}{x_1^R} = \frac{\gamma_1^{L,R}}{\gamma_1^{L,E}} \quad 1.6$$

La « sélectivité », enfin, d'un solvant vis-à-vis de deux solutés, est égale au rapport des coefficients de partage, ou encore, au rapport des concentrations des deux solutés dans la phase extrait et dans la phase raffinat :

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i^E/x_i^R}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{\gamma_j^{LE}/\gamma_i^{LE}}{\gamma_j^{LR}/\gamma_i^{LR}} \quad 1.7$$

Dans la mesure où cette phase raffinat est composée pour l'essentiel des deux solutés, et que, dans cette phase, leurs coefficients d'activité sont voisins de l'unité, alors on peut écrire :

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_j^{LE}}{\gamma_i^{LE}} \quad 1.8$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'un aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants [8].

I. Introduction

La présence du sel dans la phase liquide a une influence substantielle sur l'équilibre du système et peut provoquer l'effet « salting-out » ou l'effet « salting-in », cette dernière effet peut utilisée pour récupérer des sels à partir des solutions aqueuses concentrés.

Cependant, une attention limitée est donnée pour appliquer ce phénomène dans les opérations industrielles. En fait, relativement peu de données ont été réalisées sur l'effet des divers sels sur l'extraction des non-électrolytes à partir de la solution aqueuse.

II.1.L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide

II.1.1 Définition de l'effet du sel

L'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet de sel « salting effect ». ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentration du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet « salting-out » et l'effet « salting-in », respectivement.

II.1.2 Signification générale de l'effet « salting-out »

Le phénomène « salting-out » est d'intérêt fondamental, son etude peut fournir plusieurs d'information d'importance théorique à comprendre la nature complexe des interaction entre les ions et les molécules du solvant. Puisque le « salting-out » augmente la récupération des solutés, il a tout à fait beaucoup d'application industrielles. Par exemple, il employé pour la purification des produits chimiques (synthétiques et semi-synthétiques), pharmaceutiques, pétrolière et la purification des enzymes. [9]

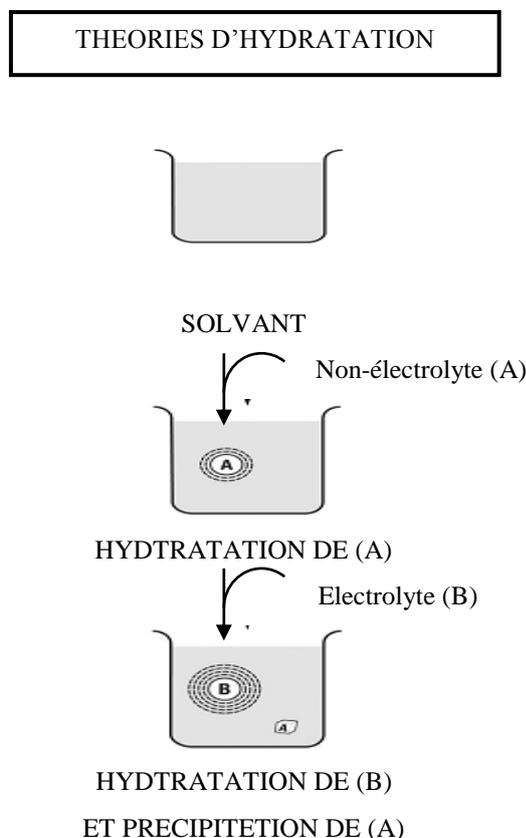
II.3 Théories de l'effet de sel

Ces phénomènes de " salting-out" et de " salting -in" décrits ci-dessus peuvent être expliqués sur la base de diverses théories telles que la théorie d'hydratation ou solvation, la théorie électrostatique, et le concept interne de pression. Il y a accord général sur les phénomènes physiques responsables de l'effet de sel. [20]

II.3.1 la théorie d'hydratation

Selon la théorie d'hydratation, le "salting-out" est le résultat du changement de rôle des molécules d'eau qui, initialement, se comportaient comme des molécules de solvant. En effet après l'injection du sel, une orientation préférentielle des molécules d'eau autour de l'ion de sel a lieu causant une hydratation (solvation avec des molécules d'eau) de cette espèce ionique. Par conséquent, la molécule de sel va priver des molécules du constituant non électrolyte, de molécules d'eau qui les entouraient auparavant et donc elles se trouvent de ce fait éjectées hors de la solution aqueuse. La solvation est d'autant plus importante que les ions sont grands, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion. Hribar et al [10] ont obtenu des résultats qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau les entourant [11].

Cependant cette théorie, n'explique pas la grande variation dans les nombres d'hydratation définis comme étant le nombre de molécules d'eau entourant chaque ion de sel obtenu à partir du "salting-out" avec différents molécules non électrolytes [12].



Figure(II.1) : Représentation schématique des théories d'hydratation.

II.3.2 la théorie électrostatique

La théorie électrostatique qui considère seulement l'action des forces coulombiennes et omet d'autres facteurs, a été utilisée par Debye et McAulay [13] pour calculer l'énergie libre partielle d'une molécule relativement au solvant pur. En raison de la simplification et des approximations faites dans sa dérivation, l'équation de Debye – McAulay est limitée et peut être considérée seulement comme première approximation. Butler [14] ont utilisé un modèle similairement simplifié et ont obtenu une équation pratiquement identique à celle de Debye et McAulay. De plus Debye et Harned [15-16] tenant compte de l'hétérogénéité du mélange de l'eau et du corps dissous neutre, ont exprimé toute l'énergie libre du système, y compris la contribution due au champ de l'ion, en fonction de la distance de l'ion.

Les forces d'interaction entre un ion et une molécule neutre sont également des forces de courte distance. Des limites additionnelles d'interaction du type de London ou de Van Der Waals doivent être considérées et impliquer la polarisation des ions de sel, par les molécules de solvant, et des molécules de corps dissous de non électrolytes aussi bien que les champs de force spéciale provenant de tous les dipôles composants qui peuvent être présents.

Ils peuvent être des forces électrostatiques entre les dipôles permanents, des forces d'induction entre les dipôles permanents et les dipôles induits, ou bien des forces de dispersion entre les molécules non polaires. [17]

La théorie électrostatique explique les effets de sel sur la base du changement de la constante diélectrique de la solution. Debye et Mc Aulay, Butler et Debye [13-14-15] ont dérivé des équations pour le calcul du coefficient d'activité des non électrolytes dans les solutions diluées de sel. D'après leurs équations, le "salting-out" aura lieu si la constante diélectrique de la solution du non électrolyte est inférieure à celle de l'eau, dans le cas contraire c'est le "Salting-in". D'après aussi ces équations, le logarithme du coefficient d'activité du non-électrolyte est une fonction linéaire la concentration ionique.

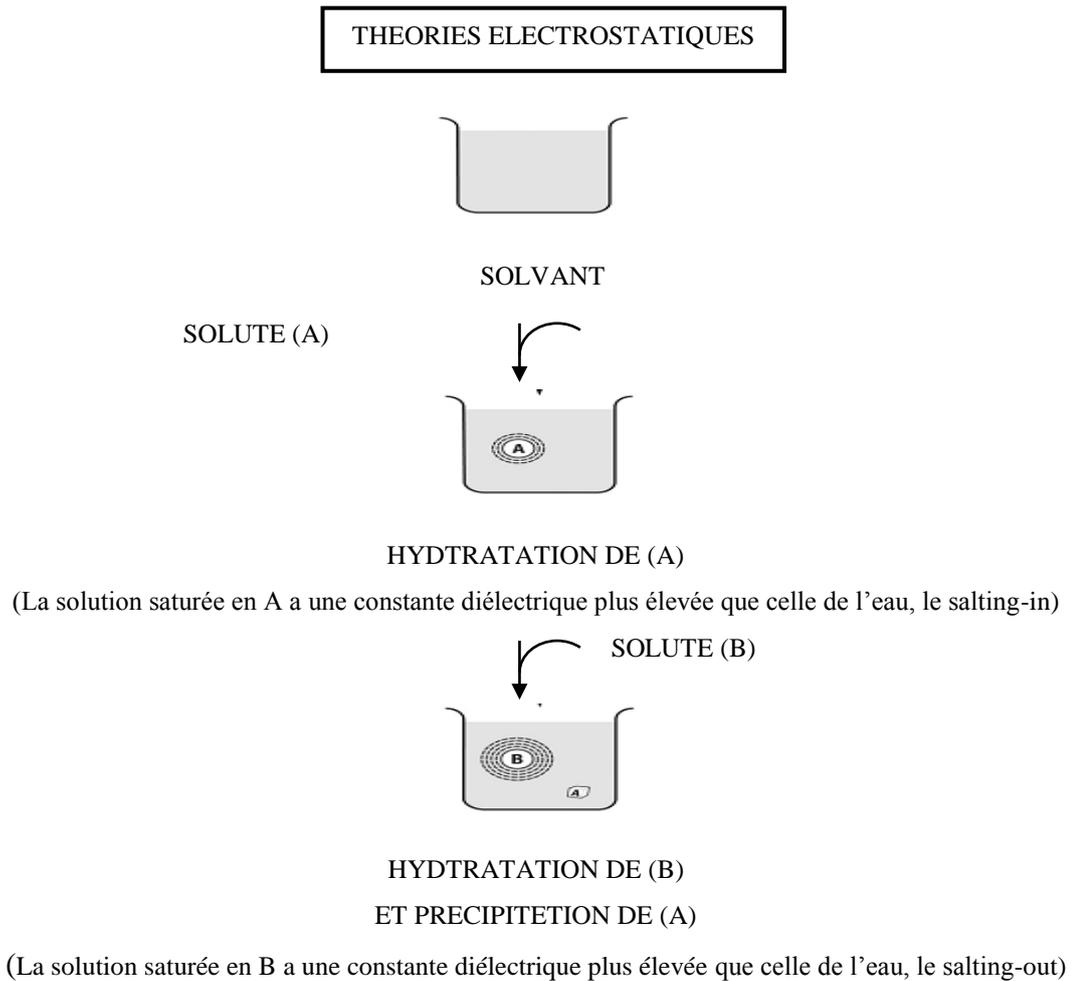


Figure (II.2): Représentation schématique des théories électrostatiques.

II.2.3. La théorie de pression interne :

Selon le concept de pression interne proposé par Tammann [18] et appliqué par McDevit et Long [19] une explication peut être donnée par la contraction du volume totale lorsqu'un sel est ajouté. En d'autres termes c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvation rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non électrolyte, engendrant un " Salting-out". Inversement, une augmentation du volume total, due à l'addition d'un sel donnerait un " Salting -in".

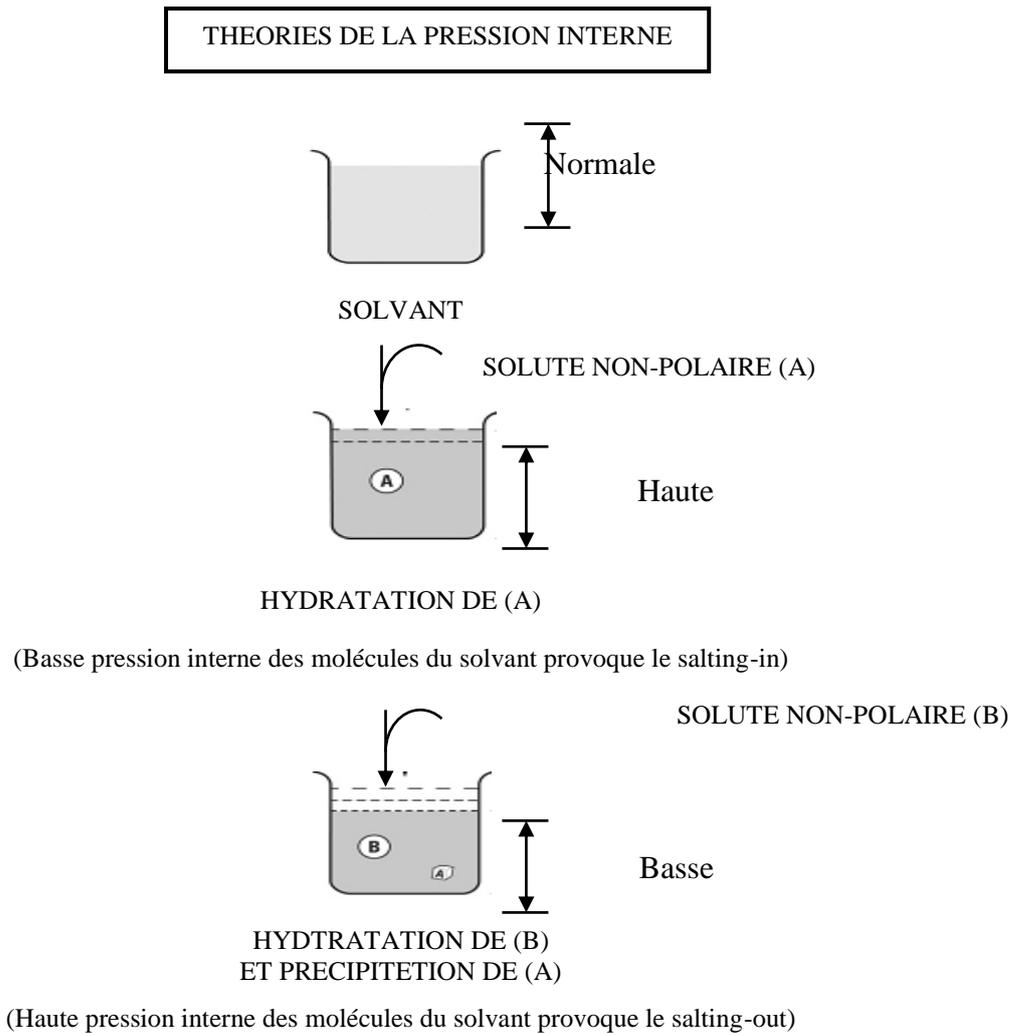


Figure (II.3) : Représentation schématique des théories de la pression interne.

II.4 Application de l'effet de sel

L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide a connu un grand développement, de par l'importance de ce phénomène et leurs applications dans divers secteurs : industriel, agricole, médical...etc. Ceci est aussi démontré par le grand nombre de travaux de recherches scientifiques menés au cours, qui sont rapportés dans la littérature et qui font intervenir ces espèces électrolytes.

Cependant, l'effet de sel sur la distribution du soluté entre deux phases liquides dans les opérations d'extraction a suscité peu d'attention où le seul travail sur l'utilisation de la solution de sel est dû à Meissner et al qui ont étudié la déshydratation extractive d'une solution de méthylethylcétone dans l'eau par le chlorure de calcium.

Ce type d'étude peut être d'une signification importante dans de tels systèmes où le soluté préfère la phase aqueuse à la phase organique. Ramana Rao et Subba Reddy et al , Narayana et al ont étudié l'effet de chlorure de sodium, chlorure de calcium, chlorure

d'ammonium et sulfate de potassium sur la distribution de l'acide acétique entre la phase aqueuse et la phase de benzène. Dans le système étudié, l'augmentation de la concentration du soluté dans la phase du solvant s'est produite avec l'augmentation de la concentration en sel entre 10% et 20%. Les résultats ont montré que l'addition des sels peut changer favorablement la sélectivité d'un solvant.

L'effet de chlorure de sodium, chlorure de lithium, chlorure de magnésium et le chlorure de potassium sur la distribution de l'acide acétique, l'acide propénoïque et l'acide butyrique entre la phase de benzène et la phase aqueuse à la température 25°C a été étudié par Edwin et al, Maulin et al. Ces derniers ont trouvé que pour tous les systèmes étudiés, le système (Eau+Acide Acétique+Benzène) exhibe une solutropie avec l'addition du chlorure de magnésium et l'effet du chlorure de lithium diminue avec l'augmentation du nombre d'atome de carbone dans l'acide carboxylique. [9]

III. Procédure expérimentale :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide formique + 1-octanol), (eau + acide lactique + 1-octanol). Ainsi que les systèmes quaternaires (eau + acide lactique ou acide formique + 1-octanol + sel (NaCl ou KCl)) à une température constante $18 \pm 1^\circ\text{C}$ et une pression atmosphérique.

Le coefficient de distribution et le facteur de séparation ont été calculés pour étudier l'efficacité de l'extraction des solvants (1-octanol) pour la séparation des acides formique et lactique à partir des solutions aqueuses.

III.1 Produits chimiques utilisés :

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

Produits chimiques	Pureté (%)	Provenance	Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	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	1.3345
1-octanol	98.5	Biochem chemopharma	194.85	/	1.4280	1.4310
Acide lactique	85-90	Biochem chemopharma	122	1.2485	1.4392	1.4275
Acide formique	98 -100	Biochem chemopharma	100,7	1.0495	1.3714	1.3735
Chlorure de sodium	99.5	Biochem chemopharma	810	2.165	/	/
Chlorure de potassium	99.5	Biochem chemopharma	770	1.984	/	/

a) Acide formique :

L'acide formique est le plus simple des acides carboxyliques .

➤ Quelques propriétés :

Le tableau(III.1) suivant résume quelques propriétés de l'acide formique

Formule brute	HCOOH
Masse volumique(g /cm³)	1.220
Masse molaire(g/mol)	46.03
Composition chimique	C 26.1% H 4.38% O 69.52%
Indice de refraction n²⁰_D	1.3714
Apparence	Liquide incolore, d'odeur caractéristique

➤ Utilisation :

L'acide formique est principalement utilisé comme agent conservateur et antibactérien dans l'alimentation humaine et animale. Dans l'industrie de la volaille il est parfois ajouté à la nourriture pour tuer la bactérie Salmonella.

Il est également utilisé comme solvant pour enlever les peintures et la rouille des surfaces métalliques. Dans les brasseries et les établissements vinicoles, il sert à désinfecter les tonneaux de bois. Appliqué en tant qu'auxiliaire dans l'industrie pharmaceutique il permet d'ajuster les valeurs du pH ; dans le nettoyage il agit en tant que solvant et désinfectant. Les sels d'acide formique, les formates, servent d'agents de dégivrage de première qualité et d'auxiliaires valables dans la production de pétrole. Il sert aussi pour la production du caoutchouc naturel coagulé utilisé pour la fabrication des pneus [23].

b) Acide lactique : est un acide organique qui joue un rôle important dans divers processus biochimiques. Sa formule chimique est C₃H₆O₃.

➤ Quelques propriétés :

Le tableau(III.2) suivant résume quelques propriétés de l'acide formique :

Formule brute	C ₃ H ₆ O ₃
Masse volumique(g /cm³)	1.21
Masse molaire(g/mol)	90.08
Composition chimique	C 40 %, H 6,71 %, O 53,29 %,
Indice de refraction n²⁰_D	1.4392
Apparence	liquide incolore à jaune visqueux,d'odeur caractéristique

➤ **Utilisation:**

En 1982, la production mondiale en acide lactique atteignait 24 à 28 Kt. Plus de la moitié de cette production était utilisée dans l'industrie agroalimentaire (comme acidifiant et conservateur). Presque un cinquième était utilisé pour produire le stearoyl-2-lactylate de calcium ou de sodium (levures), le reste était utilisé dans l'industrie pharmaceutique (coagulant de sang...) ou bien dans des applications techniques (plastiques biodégradable).

Son utilisation dans le domaine de l'agroalimentaire couvre essentiellement la régulation de l'acidité de certains produits alimentaires et comme acidulant à cause de sa saveur acide très légère par rapport au autres composés organiques.

Il possède aussi des applications non alimentaires particulièrement pour la fabrication de colorants, l'amélioration de la qualité des textiles ainsi que la synthèse d'insecticides. Il est largement utilisé aussi dans la production de produits cosmétiques comme une alternative à l'acide glycolique [5].

c) **1-octanol** : L'octan-1-ol est un alcool linéaire

Le terme octanol est aussi abusivement employé pour désigner les isomères du n-octanol c'est-à-dire les autres alcools de formule C₈H₁₈O.

➤ **Quelques propriétés :**

Le tableau(III.3) suivant résumes quelques propriétés de l'acide formique

Formule brute	C ₈ H ₁₈ O
Masse volumique(g /cm³)	0.82162
Masse molaire(g/mol)	130.2279
Composition chimique	C73.78% H 13.93% O 12.29%
Indice de refraction n²⁰_D	1.4280
Apparence	Liquide incolore, d'odeur caractéristique

➤ **Utilisation** : c'est un produit chimique intermédiaire utilisé dans les domaines suivants [2]:

- Parfumerie
- cosmétique
- solvant
- anti-écume

III.2 Matériels :

- Balance électrique (YP402N) avec une précision 0.01 g
- Agitateur (Nahita Modèle 690)
- Burette (Nahita) de 50 ml
- Réfractomètre (modèle 2WAJ)
- Ampoule à décanté (Nahita) de 100 ml
- Becher, pipette, support, barre magnétique, Acétone.

III.3 Techniques expérimentales :

L'isotherme de solubilité (courbe binodale) a été déterminée par la méthode de point de trouble. Les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et ont utilisées comme courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des tie-line.

III.3.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires :

La construction de la courbe binodale se fait en deux parties :

Partie droite de la courbe: on prépare par pesée une série des mélanges binaires (diluant + soluté) à l'aide d'une balance électrique, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante. On titré par le solvant jusqu'à l'apparition d'un

trouble (jusqu'au point où le mélange binaire et commencé de perdre son homogénéité et juste après ce point on remarque la présence des deux phases), et on noter le volume de solvant versé. Et on mesure l'indice de réfraction (n_D) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

Partie gauche de la courbe: nous suivons les même étapes précédente, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2^{ème} partie, les mélanges binaires initiaux sont (soluté + solvant), et on ajoute le troisième élément (diluante) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

La conversion des compositions obtenue en poids (masses) à des fractions massique est déterminée par la relation suivante :

$$X_i = \frac{m_i}{m_T}$$

Avec :

X_i : la fraction massique du constituant (**i**) (Acide, Solvant, Eau).

m_i : la masse initiale en (g) du constituant (**i**).

m_T : la masse totale en (g) du nouveau mélange. (Après titrage)

III.3.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires :

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluante + soluté + solvant) de masse égale 20g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique 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 100 ml pour une durée de 24 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

III.4 Résultats expérimentaux :

Les résultats expérimentaux obtenus à une température ambiante 18°C pour les deux systèmes (Eau + Acide lactique + 1-Octanol) et (Eau + Acide formique + 1-Octanol) en présence et absence des sels (NaCl et KCl) à différents pourcentages, sont présentes dans les tableaux et les figures ci-dessous.

III.4.1 Système (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol)

Les données d'équilibres pour les systèmes ternaires (Eau + Acide Lactique+ 1-Octanol) sont présentées pour les cas en absence et en présence des deux sels (NaCl et KCl

III.4.1.1 Système (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol) sans sel

Les résultats sont montrés dans les tableaux et les figures suivants :

Droites d'équilibre (tie line):

Tableau (III. 4): Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (Eau + Acide Lactique+ 1-Octanol) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X_{eau}	X_{lactique}	$X_{\text{1-octanol}}$	X_{eau}	X_{lactique}	$X_{\text{1-octanol}}$
0,96	0,01	0,03	0,07	0,35	0,58
0,89	0,01	0,1	0,07	0,4	0,53
0,79	0,2	0,01	0,08	0,4	0,52
0,66	0,33	0,005	0,09	0,41	0,5
0,54	0,45	0,01	0,1	0,45	0,5

La représentation graphique des données de le tableau (III.4) est montrée dans la figure suivant:

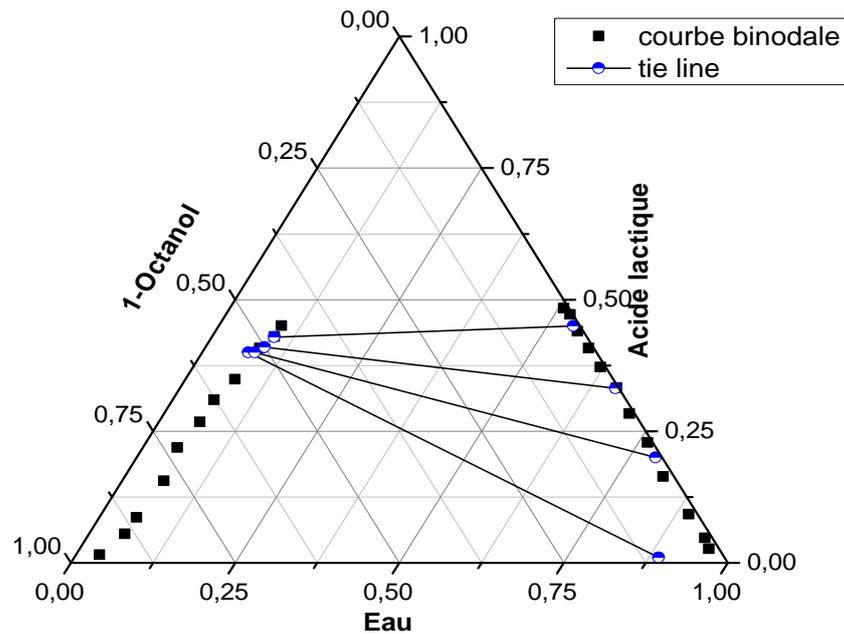


Figure (III. 1): Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol) représente la courbe binodale et tie-line.

III.4.1.2 Système (Eau + acide Lactique + 1-Octanol) avec sel.

- Avec NaCl

Dans cette partie on a examiné le système (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol) en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium. Les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques de 5%, 10% et 15% en sel sont montrés dans la section suivante :

Droites d'équilibre (tie line) :

Tableau (III. 5): Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X_{eau}	$X_{\text{acide lactique}}$	$X_{\text{1-octanol}}$	X_{eau}	$X_{\text{acide lactique}}$	$X_{\text{1-octanol}}$
5% NaCl					
0,95	0,032	0,018	0,039	0,271	0,69
0,87	0,118	0,012	0,079	0,451	0,47
0,76	0,229	0,011	0,087	0,453	0,46
0,63	0,355	0,015	0,091	0,459	0,45

0,55	0,445	0,0045	0,097	0,463	0,44
10% NaCl					
0,9	0,096	0,004	0,1	0,43	0,47
0,82	0,168	0,012	0,12	0,45	0,43
0,75	0,235	0,015	0,13	0,45	0,42
0,64	0,349	0,011	0,26	0,47	0,27
0,54	0,45	0,01	0,28	0,46	0,26
15% NaCl					
0,92	0,056	0,024	0,06	0,19	0,75
0,84	0,134	0,026	0,07	0,32	0,61
0,79	0,182	0,028	0,08	0,35	0,57
0,68	0,303	0,017	0,1	0,43	0,47
0,59	0,399	0,011	0,13	0,45	0,42

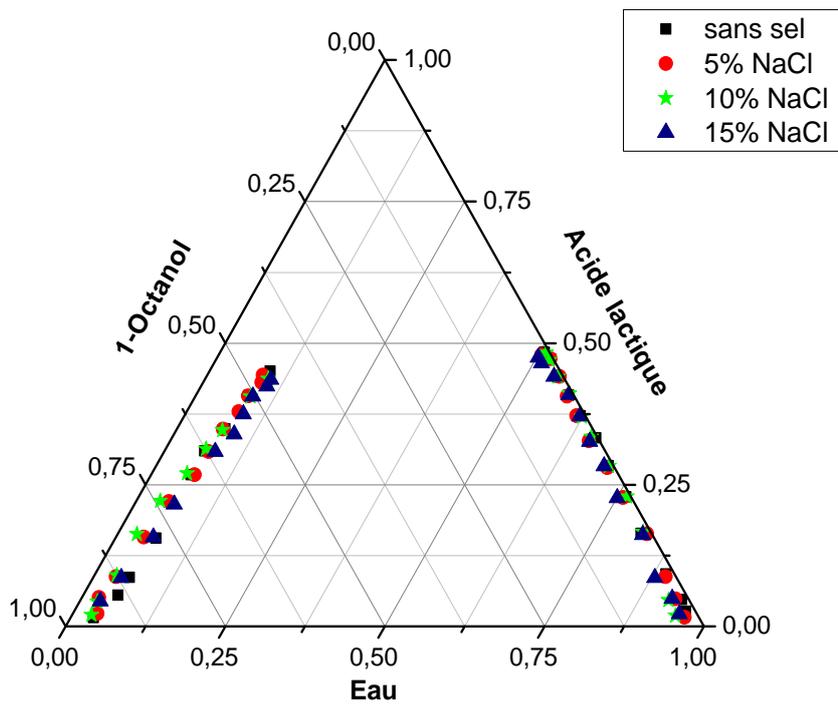


Figure (III.2): Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A. Lactique+1-Octanol +NaCl) à 5%, 10% et 15% du sel.

Pour plus d'exploitation des résultats de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système (Eau + Acide Lactique + 1-Octanol), les résultats sont présentés en termes de coefficient de distribution sur la figure ci-dessous :

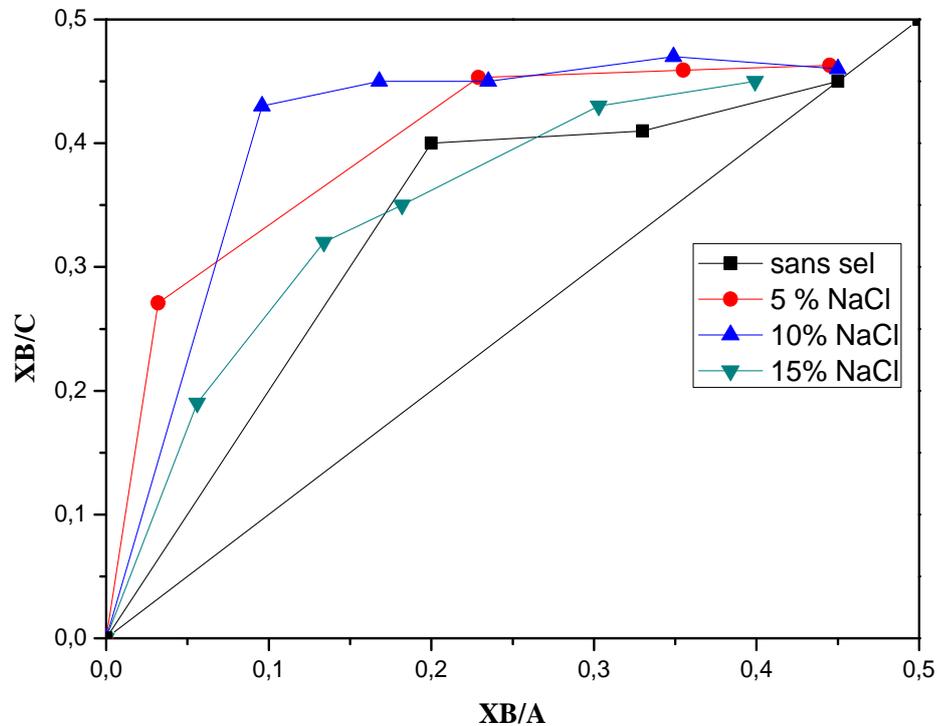


Figure (III.3): Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide lactique» entre les deux phases à 5%, 10% et 15% du NaCl.

- **Avec KCl**

Le même système (Eau+Acide Lactique+1-Octanol) est examiné en présence d'un sel bivalent et qui est le chlorure de potassium. Les résultats obtenus sont montrés dans les tableaux suivants :

Droites d'équilibre (tie line) :

Tableau(III.6) : Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau+Acide Lactique + 1-Octanol).

Phase raffinat			Phase extrait		
X_{eau}	$X_{\text{acide lactique}}$	$X_{1\text{-octanol}}$	X_{eau}	$X_{\text{acide lactique}}$	$X_{1\text{-octanol}}$
5% KCl					
0,9	0,073	0,027	0,045	0,035	0,92
0,81	0,171	0,019	0,05	0,12	0,85
0,72	0,265	0,015	0,06	0,27	0,67
0,62	0,364	0,016	0,066	0,344	0,59
0,56	0,422	0,018	0,08	0,35	0,57
10% KCl					
0,91	0,066	0,024	0,053	0,187	0,76
0,83	0,159	0,014	0,06	0,26	0,68
0,74	0,251	0,009	0,064	0,316	0,62
0,62	0,375	0,005	0,085	0,395	0,52
0,53	0,467	0,003	0,097	0,433	0,47
15% KCl					
0,94	0,046	0,014	0,065	0,115	0,82
0,81	0,173	0,017	0,087	0,393	0,52
0,73	0,252	0,018	0,1	0,41	0,49
0,62	0,361	0,019	0,27	0,44	0,29
0,55	0,429	0,021	0,28	0,45	0,27

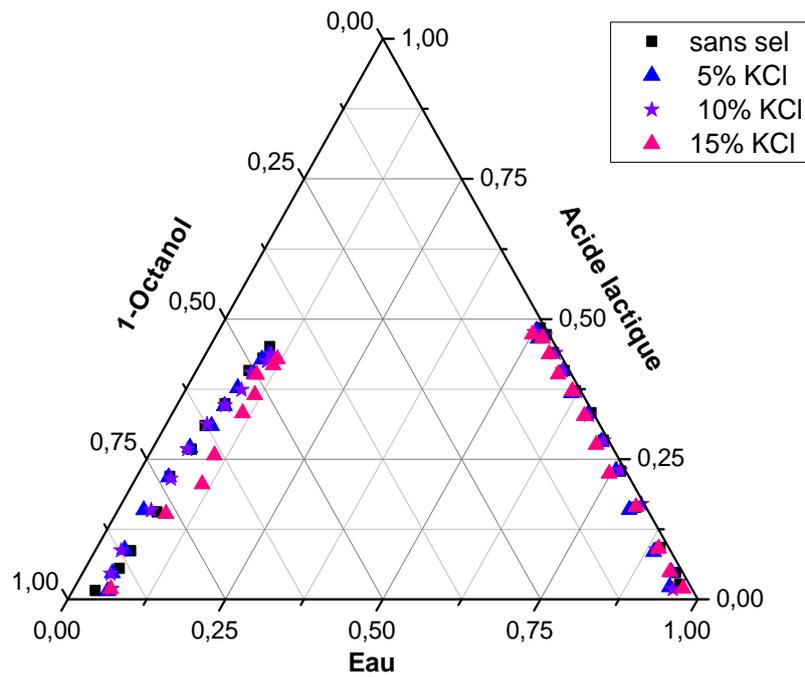


Figure (III.4): Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A. Lactique+1-Octanol +KCl) à 5%, 10% et 15% du sel.

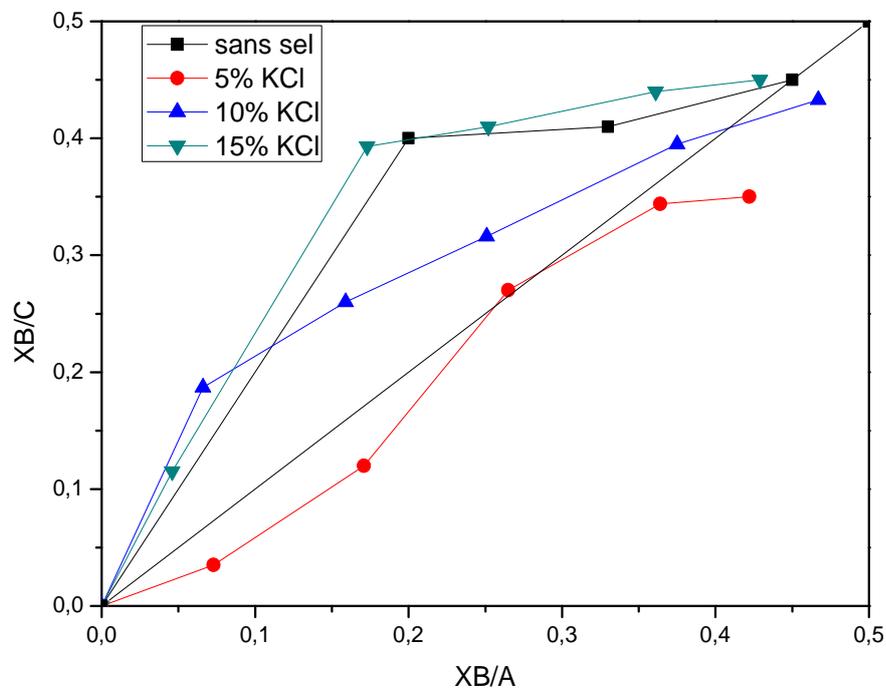


Figure (III.5): Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide lactique» entre les deux phases à 5%, 10% et 15% du KCl.

La figure ci-dessous représente une comparaison de l'effet des deux sels chlorure de potassium et sodium sur le système étudié (Eau+Acide Lactique+1-octanol).

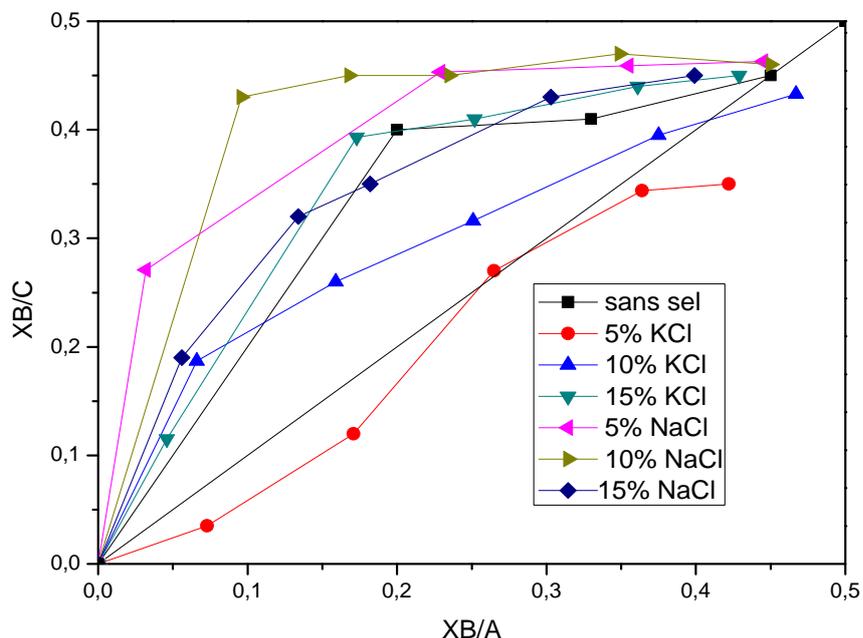


Figure (III.6): Comparaison de l'effet des deux sels NaCl et KCl aux différents pourcentages sur la distribution de l'acide lactique.

III.4.2 Système (Eau+ Acide Formique + 1-Octanol)

Les données d'équilibre pour le système ternaire (Eau+Acide Formique +1-Octanol) sont présentées pour les cas en absence et en présence des deux sels (NaCl et KCl).

III.4.2.1Système (Eau + Acide formique +1-Octanol) sans sel :

Les résultats sont montrés dans les tableaux et les figures suivants :

Droites d'équilibre (tie line) :

Tableau(III.7): Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau+Acide Formique+ 1-Octanol).

Phase raffinat			Phase extrait		
X _{eau}	X _{formique}	X _{1-octanol}	X _{eau}	X _{formique}	X _{1-octanol}
0,92	0,07	0,01	0,052	0,05	0,89
0,82	0,17	0,005	0,049	0,076	0,87
0,74	0,25	0,008	0,056	0,134	0,8
0,69	0,28	0,006	0,06	0,161	0,77
0,6	0,36	0,002	0,056	0,173	0,76

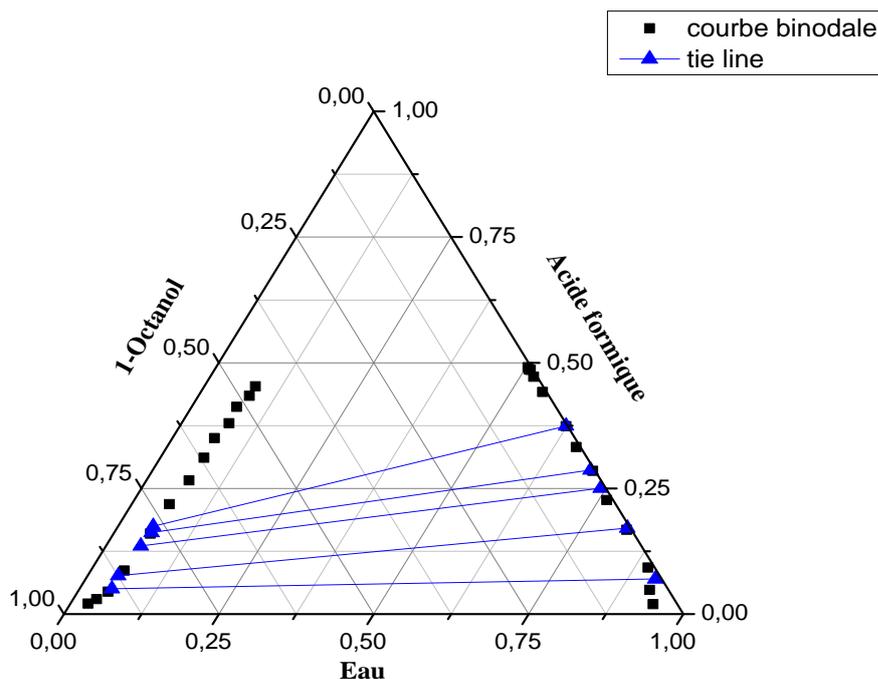


Figure (IV.7): Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Acide Formique + 1-Octanol) représente la courbe binodale et tie-line.

III.4.2.2 Système (Eau + Acide Formique + 1-Octanol) avec sel :

Les tableaux(III.8et9) présentent les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide pour le système (Eau+Acide Formique +1-Octanol) et cela en présence du KCl et NaCl aux différents pourcentages massiques 5%, 10% et 15% alors que les figures (III.8et III.10) montrent les différentes courbes de solubilité (binodales) correspondantes. Les courbes de distribution du soluté entre les deux phases aqueuse et organique sont montrées dans les figures(III.9).

- **Avec NaCL**

Dans cette partie on a examiné le système (Eau + Acide Formique + 1-Octanol) en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium. Les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques de 5%, 10% et 15% en sel sont montrés dans la section suivante :

Droites d'équilibre (tie line) :

Tableau (III. 8): Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (Eau + Acide Formique + 1-Octanol) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X_{eau}	$X_{\text{acide formique}}$	$X_{1\text{-octanol}}$	X_{eau}	$X_{\text{acide formique}}$	$X_{1\text{-octanol}}$
5% NaCl					
0,94	0,04	0,02	0,036	0,154	0,81
0,85	0,126	0,024	0,039	0,161	0,8
0,79	0,187	0,023	0,04	0,17	0,79
0,69	0,29	0,022	0,041	0,219	0,74
0,58	0,39	0,03	0,043	0,237	0,72
10% NaCl					
0,9	0,094	0,006	0,037	0,203	0,76
0,87	0,121	0,0082	0,035	0,205	0,764
0,82	0,175	0,009	0,04	0,23	0,73
0,73	0,258	0,0124	0,046	0,314	0,64
0,7	0,285	0,0151	0,054	0,366	0,58
15% NaCl					
0,94	0,056	0,004	0,05	0,2	0,75
0,91	0,083	0,007	0,052	0,258	0,69
0,82	0,17	0,01	0,054	0,286	0,66
0,71	0,278	0,012	0,056	0,334	0,61
0,69	0,295	0,015	0,06	0,44	0,5

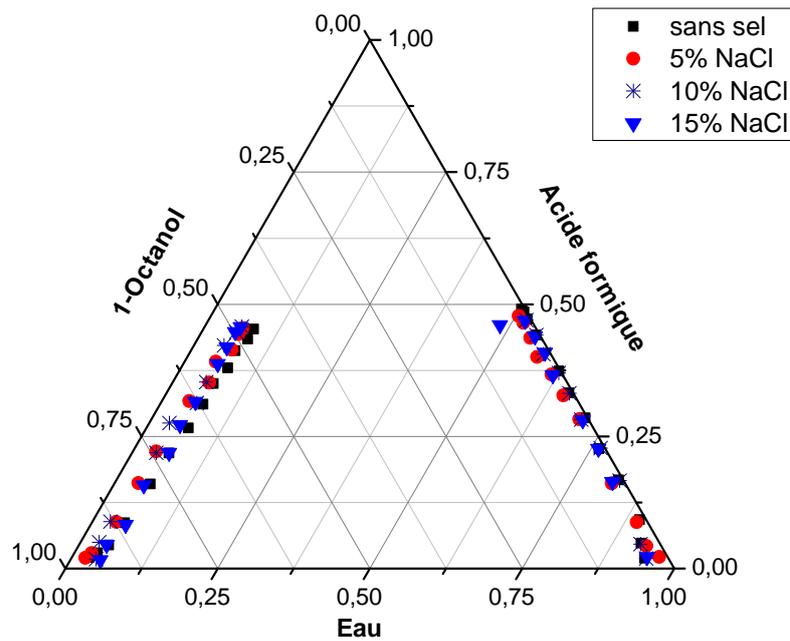


Figure (III.8): Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+Ac. Formique+1-Octanol +NaCl) à 5%, 10% et 15% du sel.

Pour plus d'exploitation des résultats de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système (Eau+Acide Formique+1-Octanol), les résultats sont présentés en termes de coefficient de distribution dans la figure suivante.

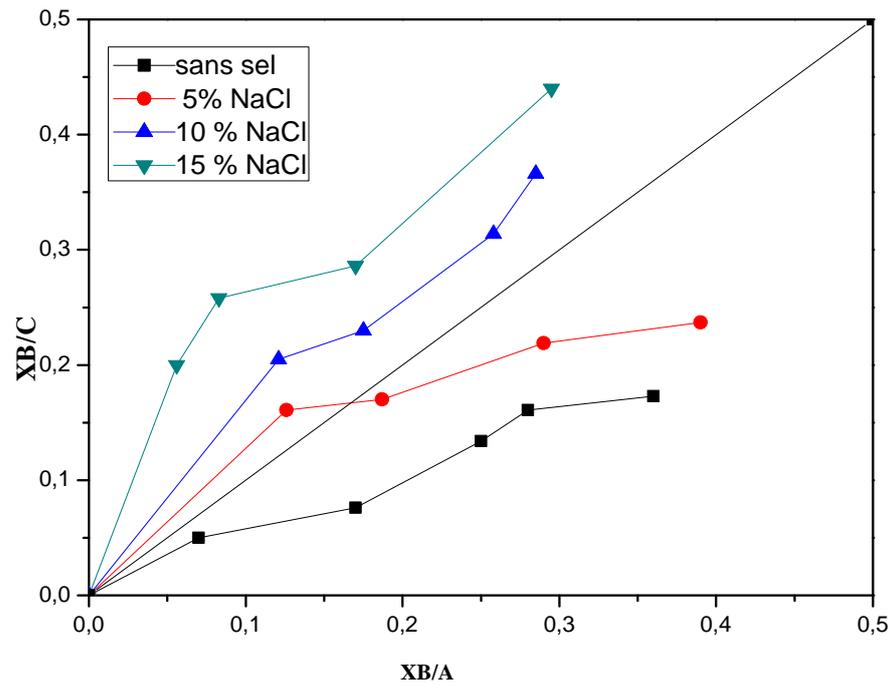


Figure (III.9): Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide formique» entre les deux phases à 5%, 10% et 15% du NaCl.

- Avec KCl

Le même système (Eau+Acide Formique+1-Octanol) est examiné en présence du chlorure de potassium. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau suivant :

Droites d'équilibre (tie line) :

Tableau (III.9): Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (Eau + Acide Formique + 1-Octanol) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X_{eau}	$X_{\text{acide formique}}$	$X_{1\text{-octanol}}$	X_{eau}	$X_{\text{acide formique}}$	$X_{1\text{-octanol}}$
5% KCl					
0,94	0,048	0,012	0,07	0,07	0,86
0,86	0,129	0,011	0,071	0,109	0,82
0,76	0,23	0,01	0,073	0,127	0,8
0,68	0,238	0,0082	0,075	0,185	0,74
0,56	0,434	0,0055	0,08	0,4	0,52
10% KCl					

0,93	0,043	0,027	0,053	0,027	0,92
0,83	0,145	0,025	0,055	0,045	0,9
0,72	0,256	0,024	0,057	0,103	0,84
0,62	0,362	0,018	0,06	0,11	0,83
0,57	0,413	0,017	0,061	0,129	0,81
15% KCl					
0,89	0,082	0,028	0,034	0,056	0,91
0,74	0,238	0,022	0,032	0,088	0,88
0,65	0,327	0,023	0,029	0,181	0,79
0,61	0,369	0,021	0,026	0,204	0,77
0,58	0,401	0,019	0,024	0,256	0,72

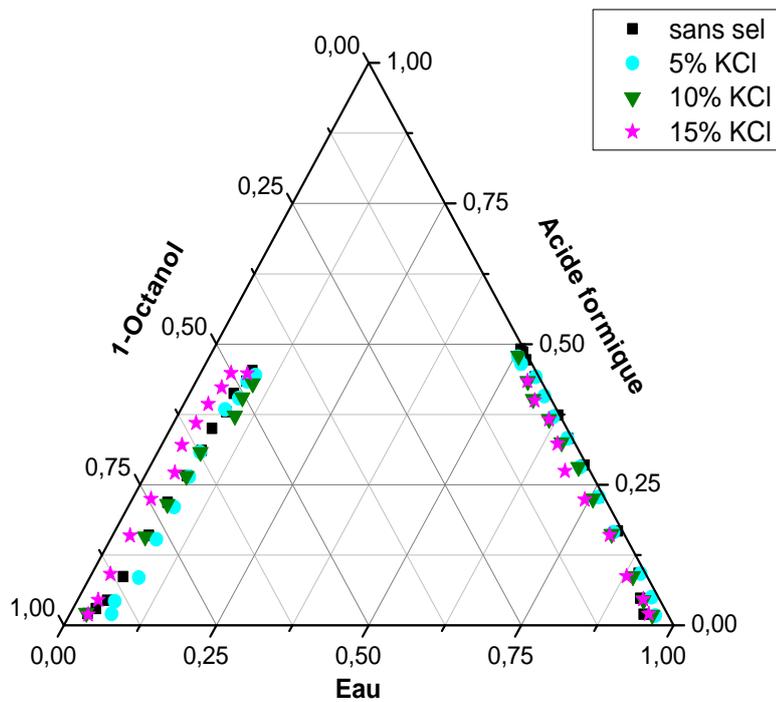


Figure (III.10): Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A. Formique+1-Octanol +KCl) à 5%, 10% et 15% du sel.

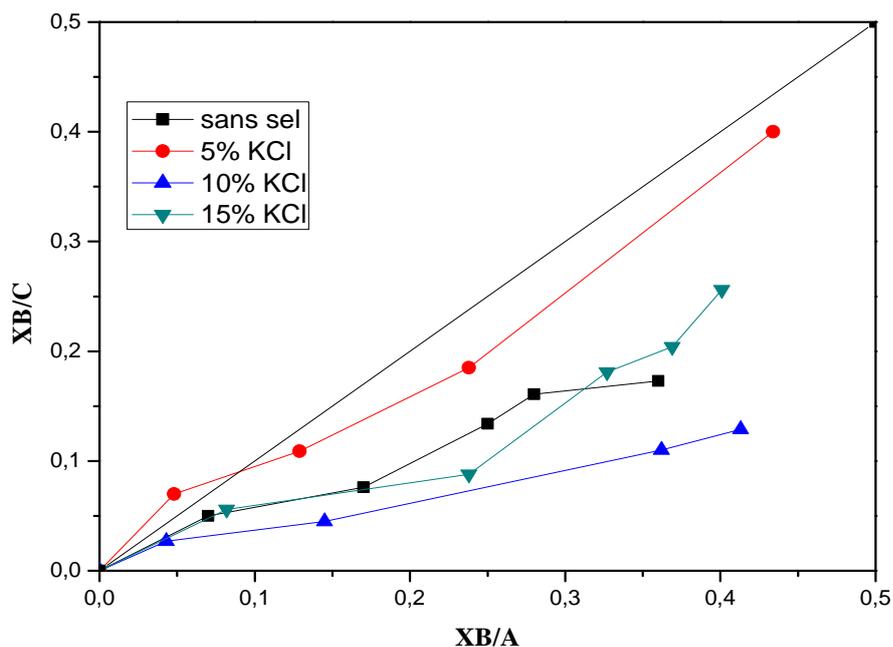


Figure (III.11): Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide formique» entre les deux phases à 5%, 10% et 15% du KCl.

Dans la figure(III.12) ci-dessous une comparaison de l'effet des deux sels chlorure de potassium et sodium sur le système étudié (Eau+Acide Formique+1-octanol).

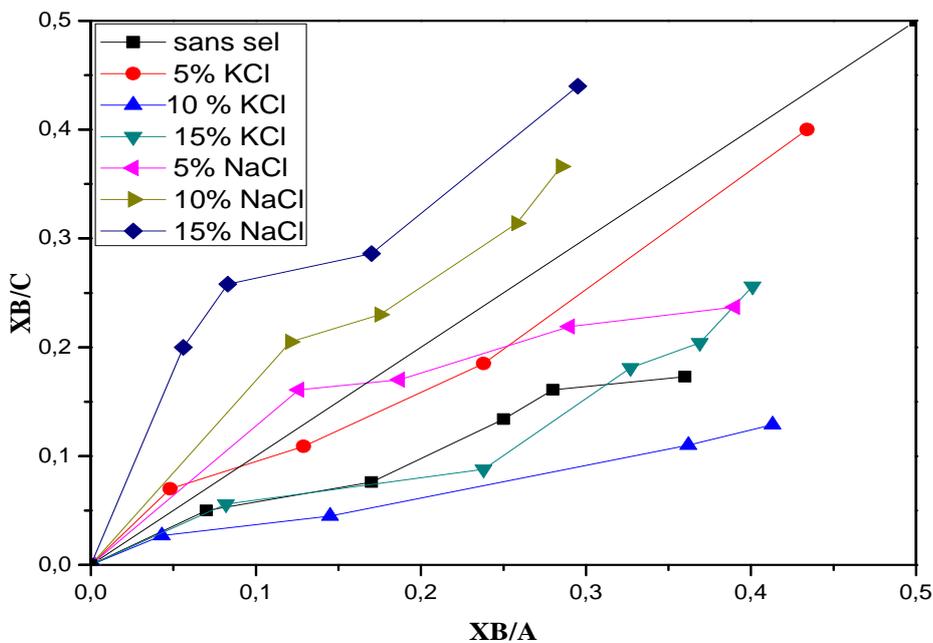


Figure (III.12): Comparaison de l'effet des deux sels NaCl et KCl aux différents pourcentages sur la distribution de l'acide formique.

III.5 Fiabilité des données expérimentales

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres ou tie-line), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, corrélation d'Othmer-Tobias[21] et Hand[22].

Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes :

Corrélations d'Othmer-Tobias :

$$\ln\left(\frac{(1-X_{33})}{X_{33}}\right) = a + b \ln\left(\frac{(1-X_{11})}{X_{11}}\right)$$

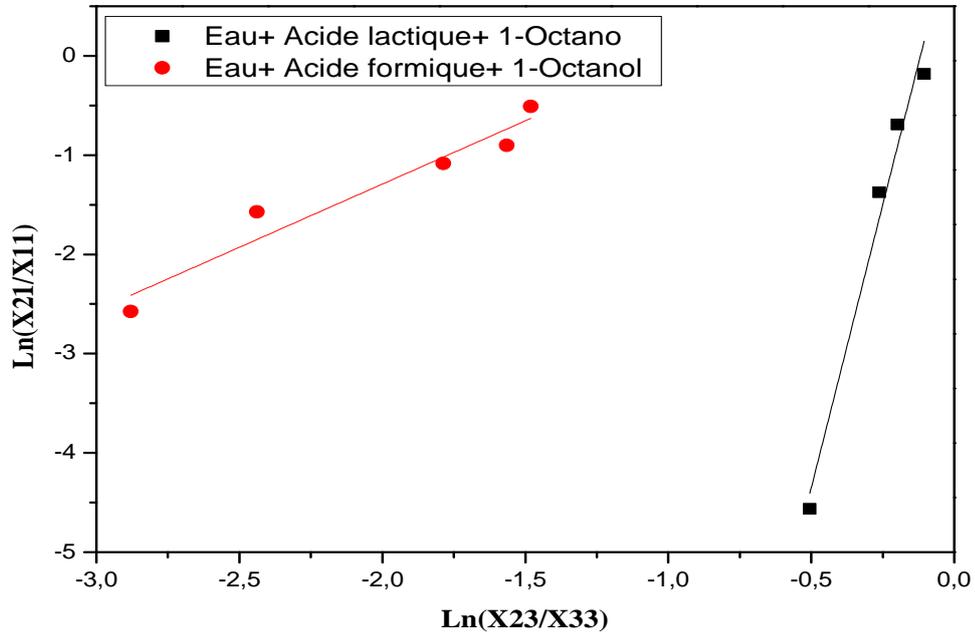
Corrélation de Hand :

$$\ln\left(\frac{X_{21}}{X_{11}}\right) = a + b \ln\left(\frac{X_{23}}{X_{33}}\right)$$

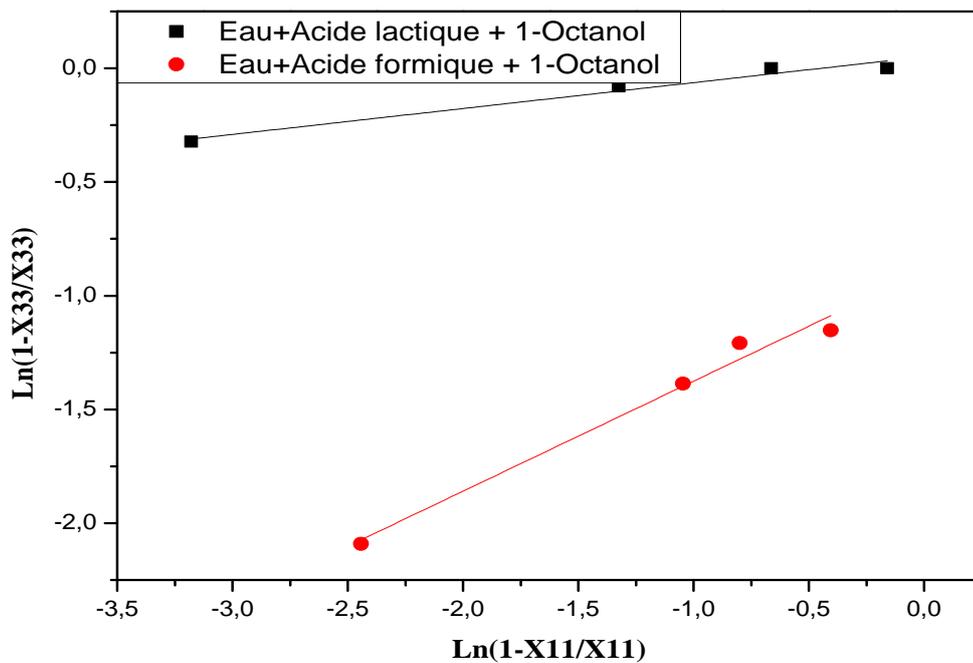
Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de moindres carrés (tableau III.10). Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales

Corrélation / Système	Othmer-Tobias	Hand
Eau + Acide Lactique + 1-Octanol	a = -0.47535	a = -0.1216
	b = 8.50319	b = 0.00858
	$R^2=0.9527$	$R^2 = 0.96729$
Eau + Acide Formique+1-Octanol	a = 1.7913	a = -1.0473
	b = 2.0313	b = 0.7389
	$R^2 = 0.97432$	$R^2 = 0.92169$

Les figures (III.13 et 14) représentent les courbes de fiabilité de corrélation de Hand et Othmer- Tobias de deux systèmes respectivement :



Figure(III.13) : Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) .



Figure(III.14) : Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol).

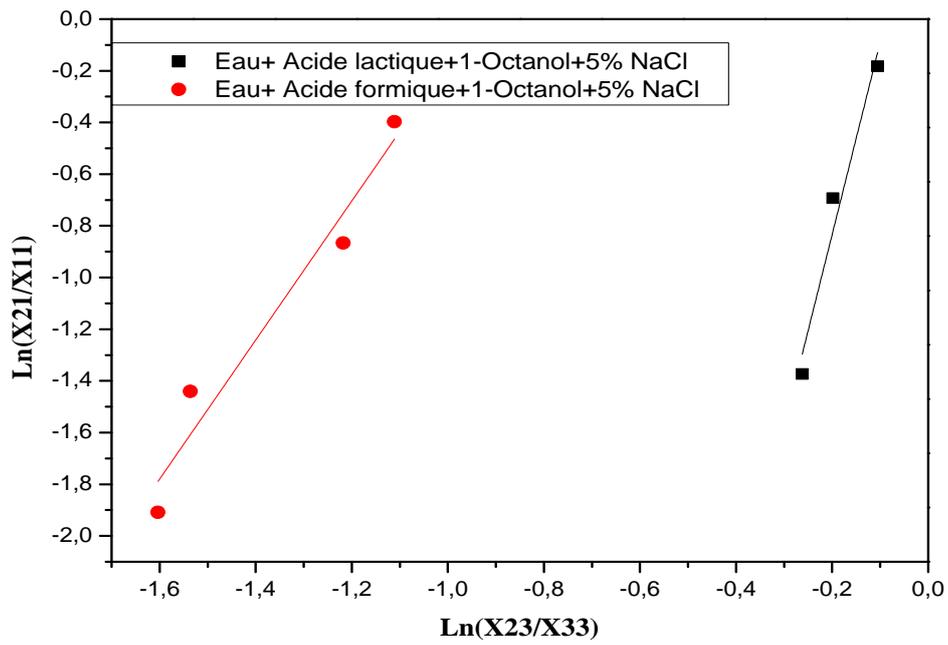
Corrélation de Hand et Othmer- Tobias pour les sels

❖ Avec NaCl

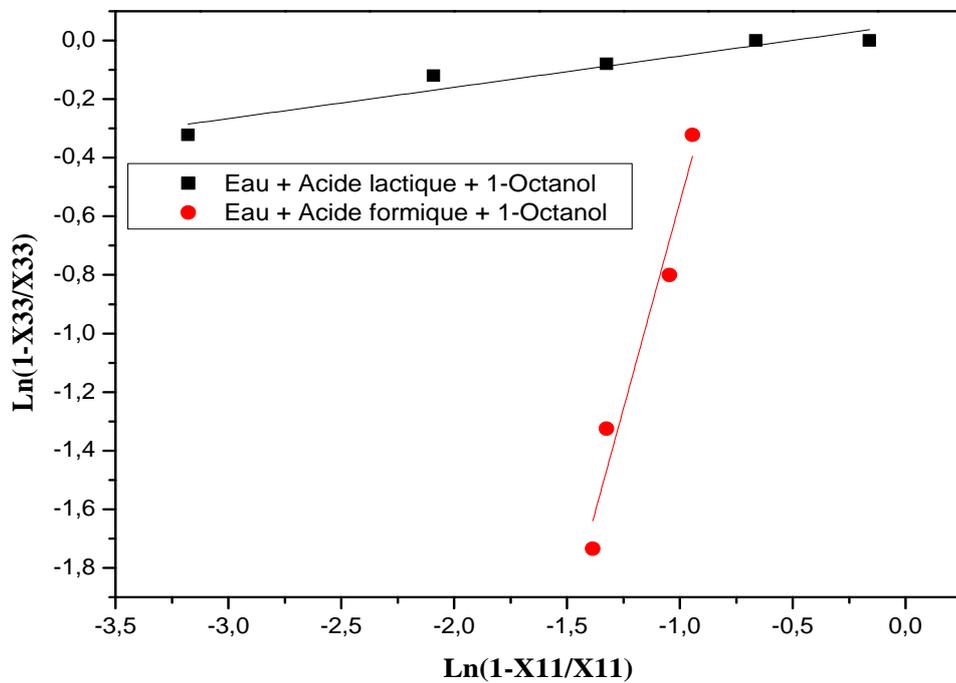
Le tableau (III.11) représenté les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de deux système à 5% de NaCl. Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales

Corrélation Système	Othmer-Tobias	Hand
Eau + Acide Lactique + 1-Octanol	5% NaCl	
	a = 0,05376	a = -0,09146
	b = 0,10674	b = 0,12974
	$R^2 = 0,89554$	$R^2 = 0,92943$
Eau + Acide Formique+1-Octanol	a = 2,26615	a = -0,95836
	b = 2,81753	b = 0,35434
	$R^2 = 0,93586$	$R^2 = 0,93056$

Les figures (III.15et16) représentent les courbes de fiabilité de corrélation de Hand et Othmer-Tobias de deux systèmes respectivement à 5% :



Figure(III.15) : Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 5% de NaCl.

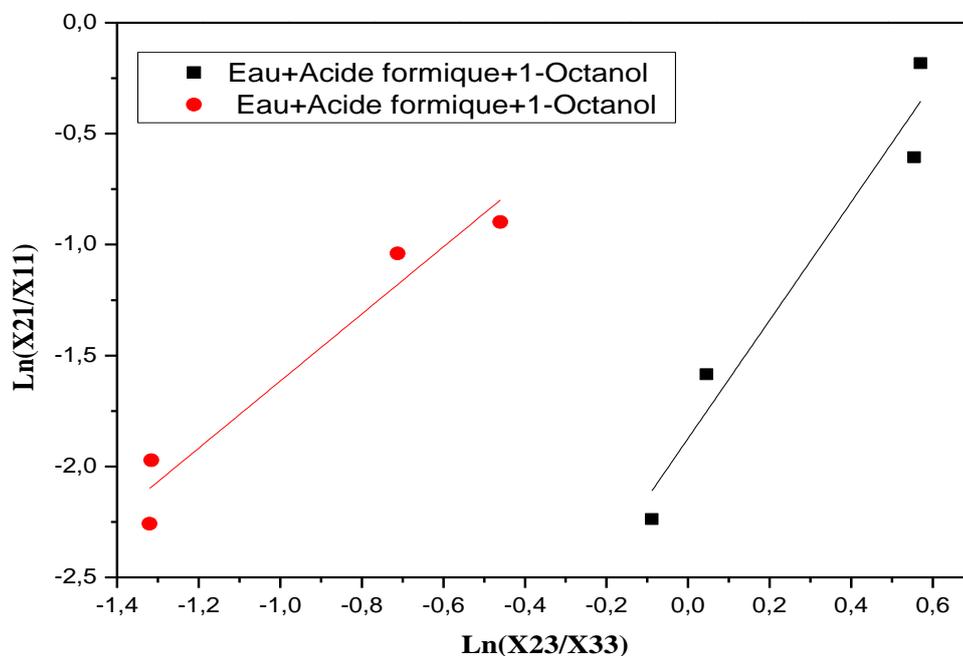


Figure(III.16) : Corrélation d'Otmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 5% de NaCl.

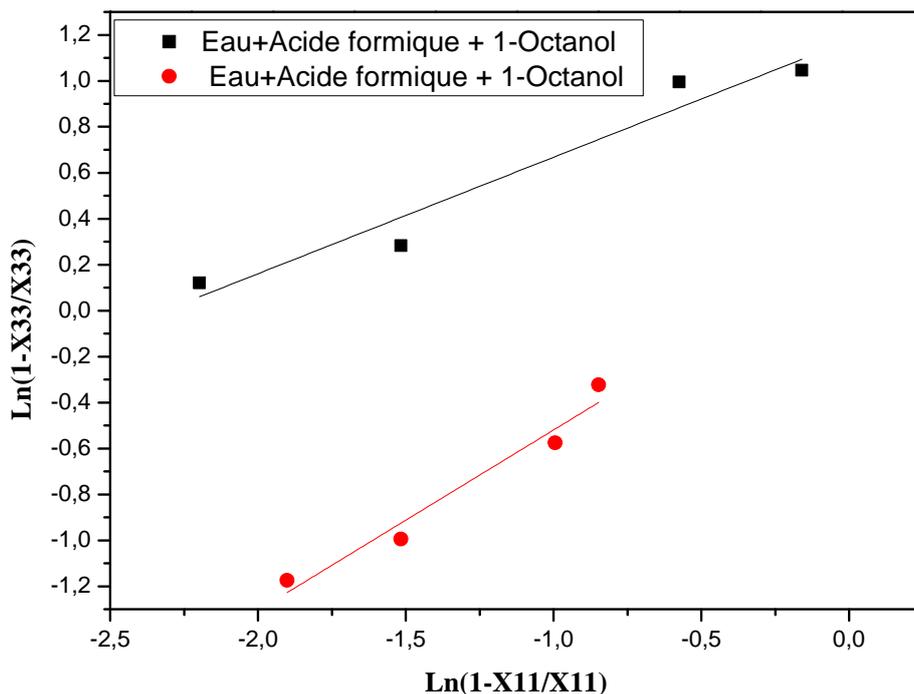
Le tableau (III.12) représenté les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de deux systèmes à 10% de NaCl. Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales

Système	Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
	10% NaCl		
Eau + Acide Lactique + 1-Octanol		$a = -2,25729$	$a = 0,68357$
		$b = 1,87501$	$b = 0,35839$
		$R^2 = 0,92641$	$R^2 = 0,93239$
Eau + Acide Formique+1-Octanol		$a = -0,37529$	$a = 0,01636$
		$b = 1,22513$	$b = 0,62776$
		$R^2 = 0,94329$	$R^2 = 0,92392$

Les figures (III.17et18) représentent les courbes de fiabilité de corrélation de Hand et Othmer-Tobias de deux systèmes à 15% respectivement



Figure(III.17) : Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 10% de NaCl.

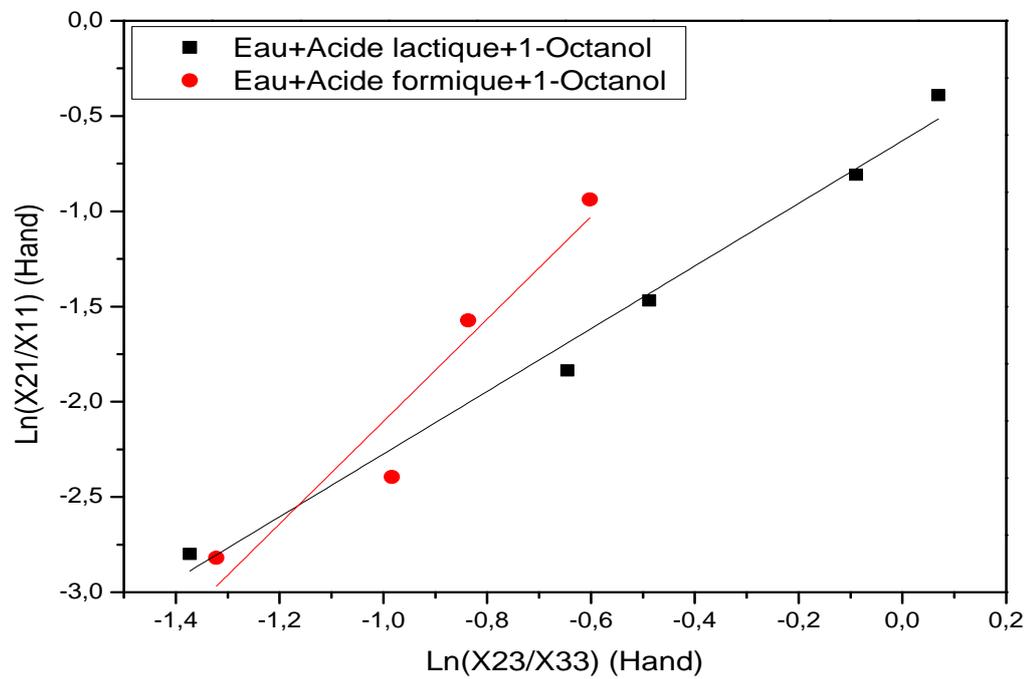


Figure(III.18) : Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 10% de NaCl.

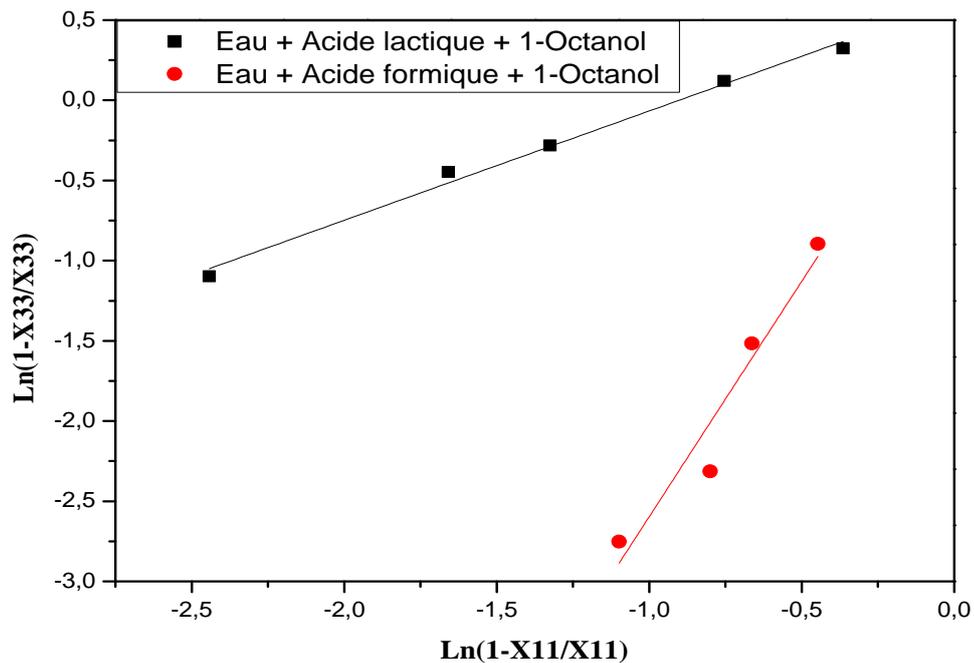
Le tableau (III.13) représenté les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de deux systèmes à 15% de NaCl. Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales

Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
Système		
	15% NaCl	
Eau + Acide Lactique + 1-Octanol	a = 0,6152	a = 0,37057
	b = 0,68175	b = 0,59965
	$R^2 = 0,98979$	$R^2 = 0,98215$
Eau + Acide Formique+1-Octanol	a = 0,33973	a = -0,26895
	b = 2,93614	b = 0,34535
	$R^2 = 0,90846$	$R^2 = 0,89289$

Les figures (III.19et20) représentent les courbes de fiabilité de corrélation de Hand et Othmer-Tobias de deux systèmes à 15% respectivement :



Figure(III.19) : Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 15% NaCl.



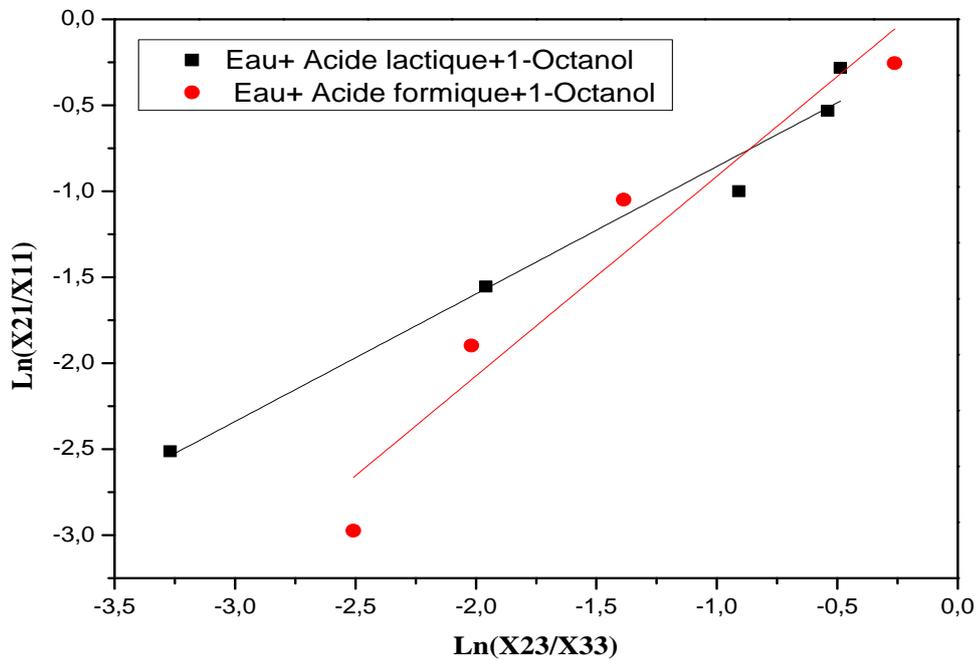
Figure(III.20) : Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 15% de NaCl.

❖ Avec KCl

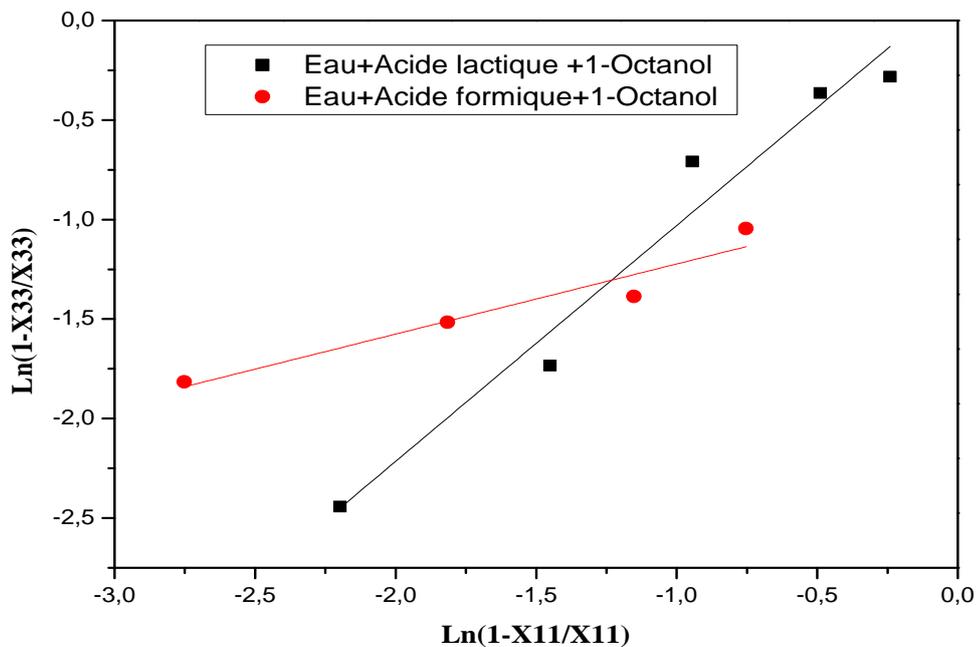
Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de moindre carré (tableau III.14) de deux systèmes à 5% de KCl. Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales :

Système	Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
	5% KCl		
Eau + Acide Lactique + 1-Octanol		$a = -0,16287$	$a = 0,11196$
		$b = 0,81506$	$b = 1,31285$
		$R^2 = 0,95461$	$R^2 = 0,96509$
Eau + Acide Formique+1-Octanol		$a = 1,97137$	$a = -0,30269$
		$b = 2,5664$	$b = 0,80373$
		$R^2 = 0,9832$	$R^2 = 0,89998$

Les figures (III.21 et 22) représentent les courbes de fiabilité de corrélation de Hand et Othmer-Tobias de deux systèmes avec KCl à chaque pourcentage massique respectivement :



Figure(III.21) : Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A.Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 5% de KCl.

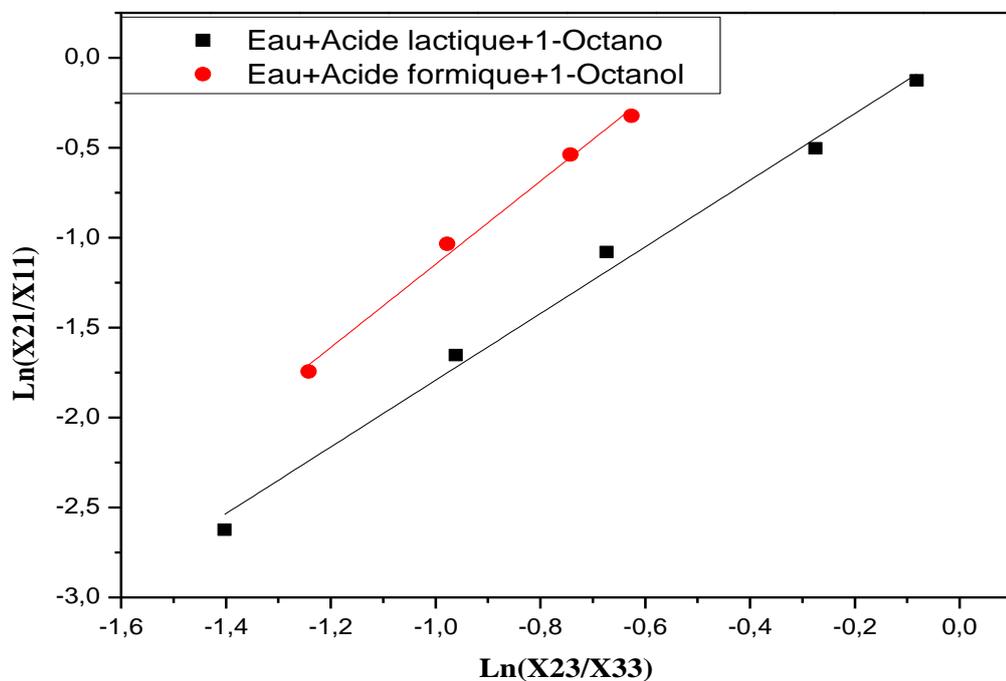


Figure(III.22) : Corrélation d'Othmer-Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 5% de KCl.

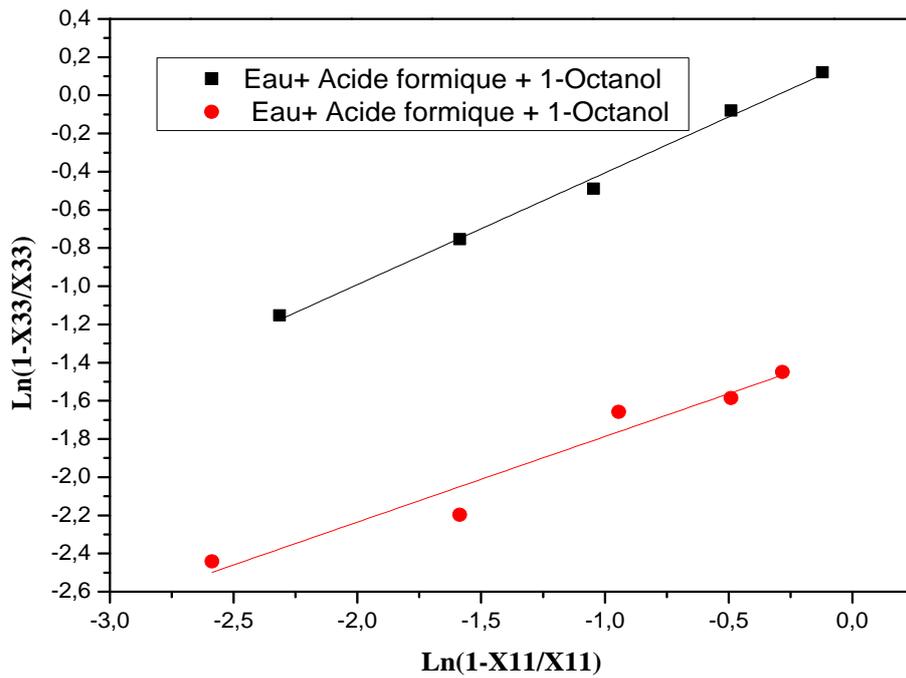
Le tableau (III.15) représente les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de deux systèmes à 10% de KCl. Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
Système		
	10% KCl	
Eau + Acide Lactique + 1-Octanol	a = -0,30947	a = -0,03755
	b = 1,70107	b = 0,53564
	$R^2 = 0,99416$	$R^2 = 0,99049$
Eau + Acide Formique+1-Octanol	a = 2,77828	a = -0,50582
	b = 2,11922	b = 0,43004
	$R^2 = 0,93355$	$R^2 = 0,99124$

Les figures (III.23 et 24) représentent les courbes de fiabilité de corrélation de Hand de deux systèmes avec KCl à chaque pourcentage massique respectivement :



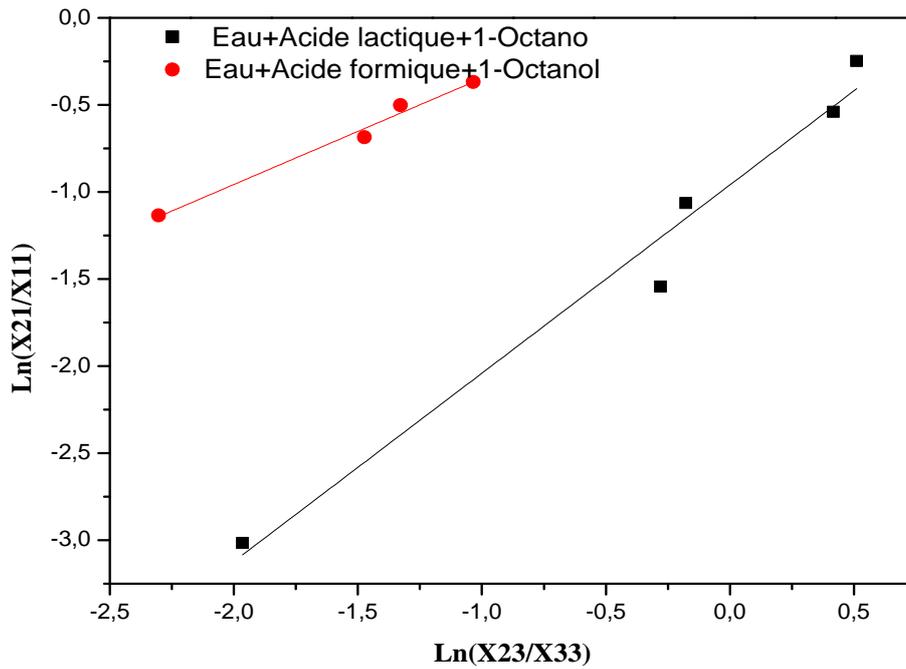
Figure(III.23) : Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 10% de KCl.



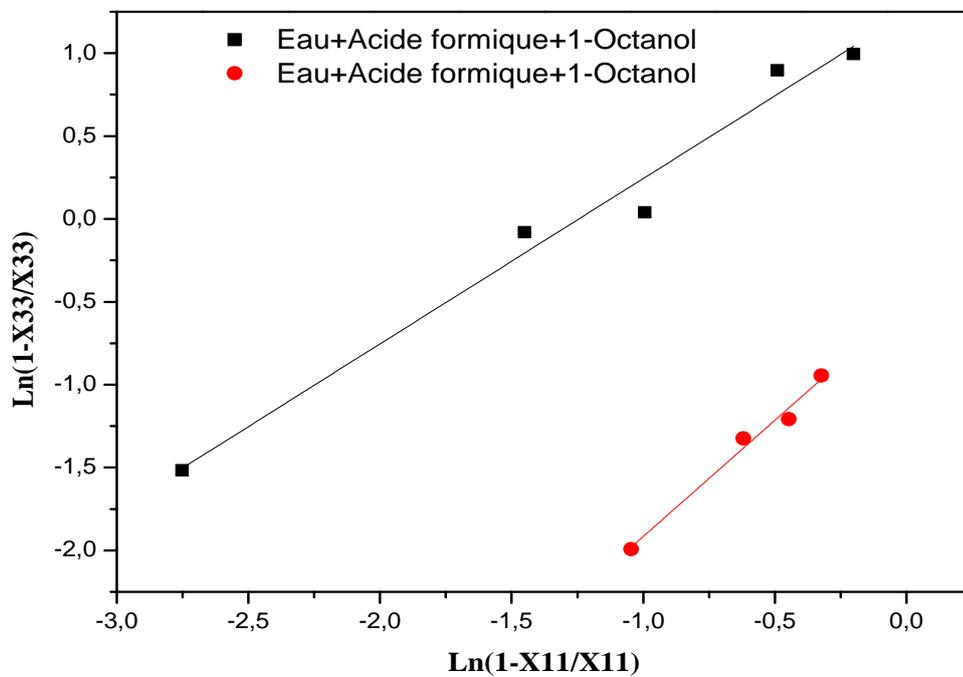
Figure(III.24) : Corrélation d’Othmer-Tobias de deux systemes (Eau+A.Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 10% de KCl.

Le tableau (III.16) représenté les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de deux systèmes à 15%de KCl. Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d’uniformité des données expérimentales

Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
Système		
	15% KCl	
Eau + Acide Lactique + 1-Octanol	a = -1,24281	a = 0,85782
	b = 0,98218	b = 0,90179
	$R^2 = 0,97318$	$R^2 = 0,96693$
Eau + Acide Formique+1-Octanol	a = 0,35266	a = -0,44606
	b = 0,70304	b = 1,6168
	$R^2 = 0,97891$	$R^2 = 0,97911$



Figure(III.26) : Corrélation de Hand de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 15% de KCl



Figure(III.26) : Corrélation d'Othmer- Tobias de deux systèmes (Eau+A. Lactique et A. Formique+1-Octanol) à 15% de KCl.

CONCLUSION

Dans ce chapitre on a étudié l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide de système (Eau+ Acide Lactique ou Formique+1-Octanol) en absence et présence du sel chlorure de sodium et chlorure potassium sur l'équilibre de chaque système.

L'effet «Salting-out» est présente dans le cas des deux sels NaCl et KCl, mais l'effet de sel KCl est meilleur par apport au sel NaCl.

La corrélation de Hand donne des coefficients proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (eau + acide lactique + 1-octanol), (eau + acide formique + 1-octanol), en absence et présence des sels tels que de chlorure de sodium et potassium.

Nous avons étudié deux systèmes (Eau+ Acide Lactique+1-Octanol) en présence des sels tels que le chlorure de sodium et potassium. Ces derniers ont affecté l'équilibre où le système est séparé en deux phases différentes. L'augmentation des pourcentages massiques des deux sels diminue la concentration du soluté (Acide lactique) dans la phase aqueuse et l'a augmentée dans la phase organique.

On conclue l'influence de chlorure de sodium et potassium sur l'équilibre du système (Eau +Acide formique+1-Octanol). Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'effet «Salting-out» dans le cas des deux sels NaCl et KCl. Dans ce cas, l'effet du KCl est plus prononcé que celui du NaCl parce que le rayon ionique de KCl supérieur que NaCl .

Finalement, les données d'équilibre de tie-line pour les systèmes ternaires et quaternaires satisfaisants sont corrélées par les deux méthodes Othmer-Tobias et Hand. La corrélation de Hand donne des coefficients proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

Références bibliographiques

- [1] Mokrani Nour El-houda et Atia Nabila, Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaire (Eau + Acide Acétique + Acide Lactique + Alcool isoamylique ou acétate d'éthyle) thèse de Master, Université Biskra, juin 2012.p.1.
- [2] Guerfi Henda et Hachemi Houda, Etude expérimentale et modélisation de l'équilibre liquide-liquide de système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol) thèse de Master, Université Biskra, juin 2013.p.2
- [3] Aidaoui Ahlam, Etude expérimentale l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau+Acide Acétique+Dichloromethane) et (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) thèse de Magister, Université Biskra.2012 .p1.
- [4] Emilian Koller; Aide mémoire Génie chimique, Edition DUNOD, 2eme Édition, 2004. p 202.
- [5] Azeddine Bouraqad Idrissi «Extraction par solvant ; Etude et modélisation du système Tributylphosphate- acides monocarboxyliques». Thèse de doctorat, institut national polytechnique de TOULOUSE. France, 2006.p 45.
- [6] Pierre Wuithier. Raffinage et Génie Chimique, Tome II. Edition TECHNIP, Paris, 1972.p 939
- [7] Jacques Schwartzenruber. Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, EMAC. Couverture géographique, France, 26 juillet 2010.
- [8] J.P.WAUQUIER; Le raffinage du pétrole, procédé de séparation; Edition Technip, Paris, 1998.p 65.
- [9] Crover.P. K, Ryall. R. L, (Critical Appraisal of Salting-out and its implications for chemical and biological sciences) Chemical Reviews, Vol. 105, No. 1.2005.p10.
- [10] Hribar, B.; Southall, N.T.; Vlachy, V.; Dill, K.A, How Ions Affect the structure of Water.Am.Chem.Soc., 124.2002
- [11] Lee, S.H.Rasaiah, J.C.; Molecular dynamics simulation of ion mobility.J.Phys.Chem, p.100.1996.
- [12] Rothmund, V.Z.Phys.Chem. stoichiom.Verwandtschaftsl.1900, 33,401, Cf,

- Glasstone, S.; Pound, A.J.Chem .Soc. 1925, 127, 2660.
- [13] Debye, P.; McAulay, J.Phys.Chem., 26, 22, 1925.
- [14] Butter, J.A.V.J.Phys.Chem.Soc.1929, 33, 1015.
- [15] Debye, P.Z. Phys.Chem., Stoechion.Verwandtschaftsl.1927, 130, p56.
- [16] Harned,Cf.H.S.Owen,B.B.The Physical Chemistry of Electrolytic Solution.Reinhold: New YORK, 1950.
- [17] Prausnitz, J.M., Molecular Thermodynamics of fluid Phase Equilibria .Prentice-Hall 1969.
- [18] Tammann G.Z . Anorg.Allg. Chem. 13 ,1926, 158,p 25.
- [19] McDevit, W.F.; Long, F. A. J. Am. Chem. Soc. 1952,p74, 1773.
- [20] Albright, P.S.; Williams, J.W., Trans.Faraday Soc., 33,p247,1937
- [21] Othmer,D.f.and P.E.Tobias,The tie correlation.Ind .Eng .Chem;34:690;1942
- [22] Hand,D.B;Dynamic distribution,J.Phy.Chem;34:1961;1930.
- [23] N.Bonnard et all, Fiche établie par les services techniques et médicaux de INRS, FT 149, édition 2011. p 1-2.

Tableau.1 : Données expérimentale de la courbe de solubilité pour le système ternaire (Eau(A) + Acide Lactique(B) + 1-Octanol(C)).

X_A	X_B	X_C	n_D
0,95793	0,02677	0,0153	1,338
0,94162	0,04708	0,0113	1,3395
0,89445	0,09213	0,01342	1,3435
0,81967	0,16393	0,0164	1,3505
0,76354	0,22883	0,00763	1,356
0,70863	0,28359	0,00778	1,361
0,66468	0,33267	0,00265	1,3655
0,62005	0,37191	0,00804	1,3695
0,58426	0,40816	0,00758	1,373
0,55116	0,44004	0,0088	1,376
0,52383	0,47197	0,0042	1,379
0,50838	0,484	0,00762	1,381
0,09524	0,45079	0,45397	1,422
0,09497	0,42972	0,47531	1,423
0,08371	0,40791	0,50838	1,4235
0,07533	0,34905	0,57562	1,425
0,06308	0,30981	0,62711	1,4255
0,06287	0,26756	0,66957	1,4265
0,05236	0,21891	0,72873	1,427
0,03592	0,01512	0,94896	1,4295

Tableau.2 : Données expérimentale de la courbe de solubilité pour le système ternaire (Eau(A) + Acide Formique(B) + 1-Octanol(C)).

X_A	X_B	X_C	n_D
0,94162	0,01977	0,03861	1,338
0,92173	0,04788	0,03039	1,3395
0,89686	0,09238	0,01076	1,3405
0,82523	0,16735	0,00742	1,3445
0,76314	0,22696	0,0099	1,3475

0,71174	0,2847	0,00356	1,351
0,66094	0,33245	0,00661	1,353
0,62368	0,37383	0,00249	1,3545
0,55188	0,4415	0,00662	1,3565
0,52219	0,47206	0,00575	1,3575
0,51046	0,48545	0,00409	1,3595
0,50735	0,48657	0,00608	1,36
0,08213	0,4343	0,48357	1,403
0,07301	0,41234	0,51465	1,406
0,07659	0,37968	0,54373	1,407
0,06798	0,3498	0,58222	1,409
0,07103	0,31069	0,61828	1,412
0,06915	0,26596	0,66489	1,4145
0,06124	0,2183	0,72046	1,418
0,05933	0,16003	0,78064	1,423
0,05403	0,08662	0,85935	1,4265
0,04887	0,04434	0,90679	1,429
0,0381	0,02974	0,93216	1,4295
0,02852	0,02091	0,95057	1,4305

Tableau.3 : Données expérimentale de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (Eau(A) + Acide Lactique(B) + 1-Octanol(C)+NaCl) à chaque pourcentage massique 5%, 10% et15%

X_A	X_B	X_C	n_D
5% NaCl			
0,96169	0,01628	0,02203	1,345
0,93129	0,04828	0,02043	1,3475
0,89634	0,08758	0,01608	1,351
0,82893	0,16364	0,00743	1,358
0,75967	0,22745	0,01288	1,363
0,70833	0,28037	0,0113	1,3675
0,65619	0,32744	0,01637	1,3625

0,61472	0,37178	0,0135	1,376
0,58246	0,40593	0,01161	1,379
0,55323	0,44126	0,00551	1,3815
0,52326	0,47256	0,00418	1,385
0,50606	0,47879	0,01515	1,386
0,08751	0,44361	0,46888	1,4235
0,09217	0,43028	0,47755	1,424
0,08291	0,40692	0,51017	1,425
0,08176	0,37924	0,539	1,4255
0,07243	0,3482	0,57937	1,426
0,07001	0,30855	0,62144	1,4265
0,0683	0,2679	0,6638	1,427
0,04382	0,15777	0,79841	1,4285
0,03506	0,08764	0,8773	1,4295
0,02673	0,05069	0,92258	1,43
10% NaCl			
0,94618	0,01889	0,03493	1,3515
0,92173	0,04604	0,03223	1,3545
0,82116	0,16653	0,01231	1,3655
0,76471	0,22918	0,00611	1,37
0,71013	0,28278	0,00709	1,3745
0,65621	0,33464	0,00915	1,3785
0,6237	0,3703	0,006	1,3815
0,58401	0,41074	0,00525	1,3845
0,55121	0,44053	0,00826	1,387
0,52324	0,46997	0,00679	1,3895
0,51096	0,48344	0,0056	1,39
0,0988	0,43721	0,46399	1,424
0,08675	0,40589	0,50736	1,425
0,07238	0,34627	0,58135	1,427
0,06351	0,3132	0,62329	1,4275
0,05525	0,27022	0,67453	1,428
0,03764	0,2214	0,74096	1,429

0,0306	0,16264	0,80676	1,43
0,03497	0,09003	0,875	1,4305
0,02778	0,04352	0,9287	1,431
0,03039	0,01994	0,94967	1,4325
15%NaCl			
0,95057	0,02186	0,02757	1,36
0,92599	0,04903	0,02498	1,3635
0,82348	0,16174	0,01478	1,372
0,70225	0,28301	0,01474	1,381
0,65814	0,32612	0,01574	1,384
0,62028	0,37106	0,00866	1,387
0,58401	0,4084	0,00759	1,3905
0,54466	0,44118	0,01416	1,3925
0,51307	0,46489	0,02204	1,3945
0,50276	0,47518	0,02206	1,3955
0,10345	0,43586	0,46069	1,424
0,10335	0,42378	0,47287	1,425
0,09004	0,40644	0,50352	1,4255
0,09125	0,3746	0,53415	1,426
0,0944	0,33918	0,56642	1,4265
0,08007	0,30868	0,61125	1,427
0,06263	0,21527	0,7221	1,4285
0,05878	0,15752	0,7837	1,429
0,04427	0,08594	0,86979	1,43
0,0322	0,04416	0,92364	1,433

Tableau.4 : Données expérimentale de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (Eau(A) + Acide Formique(B) + 1-Octanol(C)+NaCl) à chaque pourcentage massique 5%, 10% et15%

X_A	X_B	X_C	n_D
5% NaCl			
0,96432	0,02218	0,0135	1,3445

0,93309	0,04275	0,02416	1,3455
0,89464	0,0875	0,01786	1,3475
0,81692	0,16111	0,02197	1,3505
0,70295	0,2823	0,01475	1,356
0,65402	0,32767	0,01831	1,3575
0,6151	0,3671	0,0178	1,359
0,57487	0,40046	0,02467	1,36
0,54526	0,43621	0,01853	1,3615
0,51969	0,46477	0,01554	1,363
0,5058	0,47806	0,01614	1,3635
0,06382	0,45489	0,48129	1,403
0,06262	0,44379	0,49359	1,4045
0,05129	0,3913	0,55741	1,407
0,04517	0,31679	0,63804	1,41
0,03843	0,22173	0,73984	1,416
0,03917	0,16147	0,79936	1,42
0,03927	0,08813	0,8726	1,4245
10% NaCl			
0,94444	0,01884	0,03672	1,3495
0,92187	0,04596	0,03217	1,325
0,82713	0,16625	0,00662	1,359
0,76489	0,22824	0,00687	1,3605
0,70613	0,28189	0,01198	1,362
0,66205	0,33135	0,0066	1,3645
0,6253	0,37	0,0047	1,365
0,58212	0,40569	0,01219	1,367
0,55237	0,44157	0,00606	1,368
0,52192	0,47025	0,00783	1,369
0,061	0,45773	0,48127	1,376
0,05655	0,44742	0,49603	1,405
0,04955	0,42225	0,5282	1,406
0,05493	0,35263	0,59244	1,411
0,05893	0,31348	0,62759	1,4125

0,03315	0,27555	0,6913	1,415
0,03985	0,21919	0,74096	1,4175
0,0291	0,08907	0,88183	1,426
0,03036	0,04968	0,91996	1,4285
0,04131	0,01784	0,94085	1,43
15% NaCl			
0,94429	0,02172	0,03399	1,36
0,81648	0,16395	0,01957	1,365
0,76198	0,22662	0,0114	1,367
0,70934	0,28076	0,0099	1,3675
0,6177	0,3657	0,0166	1,37
0,58348	0,40838	0,00814	1,3705
0,55146	0,43919	0,00935	1,371
0,52056	0,46903	0,01041	1,3715
0,05976	0,46083	0,05561	1,404
0,0552	0,45735	0,48289	1,405
0,05561	0,44753	0,49727	1,407
0,05654	0,41868	0,52571	1,4085
0,05474	0,38747	0,55599	1,409
0,05535	0,31572	0,62893	1,413
0,05206	0,27181	0,67613	1,4155
0,06052	0,21902	0,72046	1,418
0,04988	0,15756	0,79256	1,422
0,04529	0,08312	0,85947	1,4255
0,04939	0,04529	0,90942	1,4285

Tableau.5 : Données expérimentale de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (Eau(A) + Acide Lactique(B) + 1-Octanol(C)+KCl) à chaque pourcentage massique 5%, 10% et 15%

X_A	X_B	X_C	n_D
5% KCl			
0,94429	0,02172	0,03399	1,3415

0,93371	0,04855	0,01774	1,344
0,88771	0,08488	0,02741	1,348
0,81114	0,15981	0,02905	1,3555
0,75586	0,22902	0,01512	1,3595
0,70663	0,28138	0,01199	1,3645
0,66074	0,33136	0,0079	1,3669
0,6151	0,36832	0,01658	1,373
0,58256	0,40814	0,0093	1,377
0,51414	0,4653	0,02056	1,381
0,50429	0,47958	0,01613	1,3835
0,1	0,43779	0,46221	1,421
0,09394	0,42823	0,47783	1,422
0,09538	0,40211	0,50251	1,4225
0,08145	0,37702	0,54153	1,423
0,07616	0,34507	0,57877	1,4245
0,07332	0,30992	0,61676	1,4255
0,05839	0,27047	0,67114	1,426
0,05102	0,21793	0,73105	1,4265
0,04077	0,15907	0,80016	1,427
0,04581	0,08902	0,86517	1,428
0,04701	0,04702	0,90597	1,4285
0,05556	0,01481	0,92963	1,429
10% KCl			
0,95152	0,01806	0,03042	1,3495
0,88997	0,08873	0,0213	1,3545
0,76198	0,22966	0,00836	1,366
0,70934	0,28289	0,00777	1,371
0,66314	0,32893	0,00793	1,375
0,62337	0,37104	0,00559	1,3785
0,58173	0,4078	0,01047	1,3815
0,55464	0,43929	0,00607	1,383
0,52217	0,47053	0,0073	1,3865
0,50251	0,47691	0,02058	1,3875

0,10454	0,43696	0,45851	1,4225
0,1041	0,42487	0,47103	1,4235
0,08935	0,40434	0,50631	1,424
0,08877	0,3738	0,53743	1,425
0,07666	0,34582	0,57752	1,4255
0,06526	0,312	0,62275	1,426
0,05597	0,2677	0,67633	1,4265
0,05592	0,21496	0,72912	1,4275
0,05284	0,15852	0,78864	1,4285
0,04098	0,08718	0,87184	1,4295
0,04537	0,04537	0,90926	1,43
15% KCl			
0,96718	0,01931	0,01351	1,3555
0,93116	0,0493	0,01954	1,3575
0,89244	0,09067	0,01689	1,361
0,81997	0,16448	0,01555	1,366
0,74701	0,22463	0,02836	1,3715
0,70133	0,27565	0,02302	1,376
0,65596	0,32765	0,01639	1,38
0,61538	0,37169	0,01293	1,383
0,57801	0,40127	0,02072	1,386
0,54526	0,43784	0,0169	1,389
0,5205	0,46549	0,01401	1,3905
0,501	0,47255	0,02645	1,3915
0,11874	0,42844	0,45282	1,414
0,11746	0,41783	0,46471	1,4225
0,09945	0,4008	0,49975	1,423
0,11446	0,36472	0,52082	1,4255
0,1116	0,33204	0,55636	1,426
0,10415	0,25687	0,63898	1,427
0,11066	0,2056	0,68374	1,4275
0,07951	0,15291	0,76758	1,428
0,05899	0,01843	0,92258	1,4295

Tableau.6 : Données expérimentale de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (Eau(A) + Acide Formique(B) + 1-Octanol(C)+KCl) à chaque pourcentage massique 5%, 10% et15%.

X_A	X_B	X_C	n_D
5% KCl			
0,96165	0,01726	0,02109	1,342
0,93897	0,04976	0,01127	1,343
0,90027	0,09164	0,00809	1,345
0,819	0,16544	0,01556	1,3585
0,76372	0,2279	0,00838	1,351
0,70663	0,28138	0,01199	1,3535
0,66007	0,33201	0,00792	1,355
0,61767	0,3706	0,01173	1,3565
0,58416	0,40769	0,00815	1,358
0,55334	0,44168	0,00498	1,359
0,51781	0,46464	0,01755	1,3595
0,50681	0,47705	0,01614	1,36
0,09213	0,44491	0,46296	1,402
0,08422	0,43359	0,48219	1,4025
0,08537	0,40396	0,51067	1,406
0,07282	0,3837	0,54348	1,407
0,0878	0,34207	0,57013	1,4095
0,06939	0,30793	0,62268	1,41
0,07332	0,2642	0,66248	1,413
0,07599	0,21023	0,71378	1,4165
0,07533	0,15296	0,77171	1,418
0,08077	0,08493	0,8343	1,422
0,06239	0,04278	0,89483	1,425
0,06837	0,02005	0,91158	1,4285
10% KCl			
0,95611	0,01813	0,02576	1,346
0,9287	0,04444	0,02686	1,35
0,88988	0,08703	0,02309	1,3545

0,81744	0,16218	0,02038	1,356
0,75527	0,22515	0,01958	1,358
0,70337	0,28121	0,01542	1,3595
0,65405	0,32507	0,02088	1,361
0,61294	0,3663	0,02076	1,362
0,56892	0,40215	0,02893	1,364
0,54402	0,43424	0,02174	1,3665
0,50605	0,47881	0,01514	1,406
0,09478	0,42986	0,47536	1,407
0,09031	0,40515	0,50454	1,409
0,09425	0,37274	0,53301	1,411
0,07001	0,30793	0,62206	1,413
0,06853	0,26547	0,666	1,415
0,06205	0,21573	0,72222	1,4285
0,05438	0,1576	0,78802	1,425
0,02571	0,0219	0,95238	1,4265
15% KCl			
0,94967	0,01994	0,03039	1,353
0,92692	0,04625	0,02683	1,355
0,87982	0,08684	0,03334	1,357
0,81509	0,16058	0,02433	1,359
0,74296	0,22296	0,03408	1,361
0,68493	0,27397	0,0411	1,3625
0,64812	0,32277	0,02911	1,364
0,61308	0,36614	0,02078	1,3655
0,57233	0,39966	0,02801	1,366
0,54373	0,434	0,02227	1,3685
0,07715	0,4477	0,47515	1,405
0,05047	0,44828	0,50125	1,407
0,04757	0,42283	0,5296	1,4085
0,04061	0,39312	0,56627	1,4095
0,03724	0,35938	0,60338	1,41
0,03346	0,32046	0,64608	1,411

0,04626	0,27143	0,68231	1,416
0,03051	0,2247	0,74479	1,4175
0,02912	0,15939	0,81149	1,4215
0,0307	0,09123	0,87807	1,425
0,03404	0,04508	0,92088	1,429
0,03033	0,01896	0,95071	1,4305

Coefficient de distribution et la sélectivité des systèmes suivants :

D_{acide}	D_{eau}	S	D_{acide}	D_{eau}	S
Eau+Acide lactique + 1-Octanol			Eau+ Acide formique + 1-Octanol		
0.0286	13.7143	0.0021	1.4	17.6923	0.0791
0.025	12.7142	0.0019	2.2374	16.7347	0.1336
0.5	9.875	0.0506	1.8656	13.2143	0.1411
0.8049	7.3333	0.1098	1.7391	11.5	0.1512
1	5.4	0.1851	2.0809	10.7142	0.1942

Les sels :

I-NaCl

D_{acide}	D_{eau}	S	D_{acide}	D_{eau}	S
NaCl à 5%					
Eau + Acide lactique + 1-Octanol			Eau + Acide formique + 1-Octanol		
0.1181	24.3589	0.0048	0.2597	26.1111	0.0099
0.2616	11.0126	0.0237	0.7826	21.7948	0.03590
0.5055	8.7356	0.0578	1.1	19.75	0.0557
0.7734	6.9230	0.1117	1.3242	16.8292	0.0787
0.9611	5.6701	0.1695	1.6455	13.4883	0.1219
NaCl à 10%					
0.2232	9	0.0248	0.4630	24.3243	0.0190
0.3733	6.8333	0.0546	0.5902	24.8571	0.0237
0.5222	5.7692	0.0905	0.7609	20.5	0.0371
0.7425	2.4615	0.3016	0.8217	15.8695	0.0518

0.9782	1.9285	0.5072	0.7787	12.9629	0.0600
NaCl à 15%					
0.2947	15.3333	0.0192	0.28	18.8	0.0149
0.4188	12	0.0349	0.3217	17.5	0.0184
0.52	9.875	0.0527	0.5944	15.1851	0.0391
0.7047	6.8	0.1036	0.8323	12.6786	0.0656
0.8866	4.5385	0.1954	0.6705	11.5	0.0583

II – KCl

D_{acide}	D_{eau}	S	D_{acide}	D_{eau}	S
KCl à 5%					
Eau + Acide lactique + 1-Octanol			Eau + Acide formique + 1-Octanol		
2.0857	20	0.1042	0.6857	13.4285	0.0510
1.425	16.2	0.0879	1.1834	12.1126	0.0977
0.9815	12	0.0817	1.8110	10.4109	0.1739
1.0581	9.3939	0.113	1.2865	9.0666	0.1419
1.2057	7	0.1722	1.085	7	0.155
KCl à 10%					
0,3529	17,1698	0,0205	1,5926	17,5471	0,0907
0,6115	13,8333	0,0442	3,2222	15,0909	0,2135
0,7943	11,5625	0,0687	2,4854	12,6315	0,1968
0,9495	7,2941	0,1301	3,2909	10,3333	0,3185
1,0785	5,4639	0,1974	3,2015	9,3442	0,3426
KCl à 15%					
0,4	14,4615	0,0276	1,4643	26,1764	0,0559
0,4402	9,3103	0,0473	2,7045	23,125	0,1169
0,6146	7,3	0,0842	1,8066	22,4138	0,0806
0,8205	2,2963	0,3573	1,8088	23,4615	0,0771
0,9533	1,9643	0,4853	1,5664	24,1666	0,0648

Données des droites d'équilibre

Tableaux : données de droit d'équilibre de système (Eau(A) + acide Lactique(B) +1-Octanol(C)) avec sel.

➤ **NaCl**

Phase raffinat			Phase extrait		
5%NaCl					
X_A	X_B	X_C	X_A	X_B	X_C
0,95	0,032	0,018	0,039	0,271	0,69
0,87	0,118	0,012	0,079	0,451	0,47
0,76	0,229	0,011	0,087	0,453	0,46
0,63	0,355	0,015	0,091	0,459	0,45
0,55	0,445	0,0045	0,097	0,463	0,44
10%NaCl					
0,9	0,096	0,004	0,1	0,43	0,47
0,82	0,168	0,012	0,12	0,45	0,43
0,75	0,235	0,015	0,13	0,45	0,42
0,64	0,349	0,011	0,26	0,47	0,27
0,54	0,45	0,01	0,28	0,46	0,26
15%NaCl					
0,92	0,056	0,024	0,06	0,19	0,75
0,84	0,134	0,026	0,07	0,32	0,61
0,79	0,182	0,028	0,08	0,35	0,57
0,68	0,303	0,017	0,1	0,43	0,47
0,59	0,399	0,011	0,13	0,45	0,42

Tableaux : données de droit d'équilibre de système (Eau(A) + acide Formique(B) +1-Octanol(C)) avec sel

Phase raffinat			Phase extrait		
5%NaCl					
X_A	X_B	X_C	X_A	X_B	X_C
0,94	0,04	0,02	0,036	0,154	0,81
0,85	0,126	0,024	0,039	0,161	0,8

0,79	0,187	0,023	0,04	0,17	0,79
0,69	0,29	0,022	0,041	0,219	0,74
0,58	0,39	0,03	0,043	0,237	0,72
10%NaCl					
0,9	0,094	0,006	0,037	0,203	0,76
0,87	0,121	0,0082	0,035	0,205	0,764
0,82	0,175	0,009	0,04	0,23	0,73
0,73	0,258	0,0124	0,046	0,314	0,64
0,7	0,285	0,0151	0,054	0,366	0,58
15%NaCl					
0,94	0,056	0,004	0,05	0,2	0,75
0,91	0,083	0,007	0,052	0,258	0,69
0,82	0,17	0,01	0,054	0,286	0,66
0,71	0,278	0,012	0,056	0,334	0,61
0,69	0,295	0,015	0,06	0,44	0,5

➤ **KCl**

Tableaux : donnees de droit d'équilibre de système (Eau(A) + acide Lactique(B) +1-Octanol(C)) avec sel.

Phase raffinat			Phase extrait		
5%KCl					
X_A	X_B	X_C	X_A	X_B	X_C
0,9	0,073	0,027	0,045	0,035	0,92
0,81	0,171	0,019	0,05	0,12	0,85
0,72	0,265	0,015	0,06	0,27	0,67
0,62	0,364	0,016	0,066	0,344	0,59
0,56	0,422	0,018	0,08	0,35	0,57
10%KCl					
0,91	0,066	0,024	0,053	0,187	0,76
0,83	0,159	0,014	0,06	0,26	0,68
0,74	0,251	0,009	0,064	0,316	0,62
0,62	0,375	0,005	0,085	0,395	0,52
0,53	0,467	0,003	0,097	0,433	0,47

15%KCl					
0,94	0,046	0,014	0,065	0,115	0,82
0,81	0,173	0,017	0,087	0,393	0,52
0,73	0,252	0,018	0,1	0,41	0,49
0,62	0,361	0,019	0,27	0,44	0,29
0,55	0,429	0,021	0,28	0,45	0,27

Tableaux : données de droit d'équilibre de système (Eau(A) + acide Formique(B) +1-Octanol(C)) avec sel

Phase raffinat			Phase extrait		
5%KCl					
X_A	X_B	X_C	X_A	X_B	X_C
0,94	0,048	0,012	0,07	0,07	0,86
0,86	0,129	0,011	0,071	0,109	0,82
0,76	0,23	0,01	0,073	0,127	0,8
0,68	0,238	0,0082	0,075	0,185	0,74
0,56	0,434	0,0055	0,08	0,4	0,52
10%KCl					
0,93	0,043	0,027	0,053	0,027	0,92
0,83	0,145	0,025	0,055	0,045	0,9
0,72	0,256	0,024	0,057	0,103	0,84
0,62	0,362	0,018	0,06	0,11	0,83
0,57	0,413	0,017	0,061	0,129	0,81
15%KCl					
0,89	0,082	0,028	0,034	0,056	0,91
0,74	0,238	0,022	0,032	0,088	0,88
0,65	0,327	0,023	0,029	0,181	0,79
0,61	0,369	0,021	0,026	0,204	0,77
0,58	0,401	0,019	0,024	0,256	0,72