



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et technologie
Génie des procédés
Génie de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Arigue Chaima

Le : samedi 6 juillet 2019

Etude expérimental de l'effet de CaCl_2 sur l'équilibre entre phases l'équilibre du système binaire eau- butanone.

Jury :

M.	HASSEINE Abdelmalek	Pr	Université de Biskra	Président
M.	LAIADI Djemoui	MCA	Université de Biskra	Examineur
M.	MERZOUGUI KARIM	MCB	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2018 - 2019

Remerciement

*Au premier lieu, nous tenons à remercier Dieu qui
Nous a donné le courage volonté pour terminer ce travail.*

Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui nous ont

Aidés à élaborer, ce travail en particulier

Dr. AbdKrim Merzouqui pour son aide et ces

Orientations précieuses.

Nous tenons également à remercier les membres du jury,

Pr. Housseine Abdelmalek et Dr. Laiadi Djemoui pour

L'honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de juger

Notre travail.

*Nous remercions aussi l'ensemble des enseignants du
Département de chimie industrielle, qui ont contribué à*

Notre formation.

Dédicace

Je dédie ce travail :

*Ma chère mère qui n'a vécu que pour me voir réussir dans ma vie
et avoir un bon statut social*

A mon père.

A mes frères et sœurs et à tous ma famille.

A tous mes amis et collègues de la promotion 2019.

A tous ceux qui m'ont aidé à finir ce mémoire.

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. Les données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire partiellement miscible Eau+ butanone + sel ont été obtenus à 25 et 30°C. Le sel utilisé est le chlorure de calcium (CaCl_2). Les systèmes ont été comparés en termes d'efficacité de 'salting-out' et de solvation. A partir des résultats expérimentaux, on peut conclure que la présence de sel modifie l'équilibre liquide-liquide en faveur de la phase extraite.

Mots clé : *l'équilibre liquide-liquide ; miscibles ; solvation, 'salting-out'.*

Abstract

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. Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) data were obtained for the ternary system of water + butanone + salts at 25 and 30°C. The salts used were calcium chloride (CaCl_2). The systems were compared in terms of salting-out efficiency and solvation effects. From the experimental results, it can be concluding that the presence of salt affected the liquid-liquid equilibrium in favor of the extracted phase.

Key words: *Liquid-liquid equilibrium; salt, solvation, salting-out.*

المخلص

يمكن أن يؤثر وجود الملح على قابلية ذوبان المركب إما بزيادته أو تقليله ، مما يؤدي إلى التمليح والتدفق ، على التوالي. إضافة الملح في محلول مائي يقدم قوى أيونية تؤثر على LLE والتي تؤثر بشكل مباشر على معامل توزيع المادة المذابة. تم الحصول على بيانات توازن السائل-السائل (LLE) للنظام الثلاثي للمياه + أملاح + البوتانون + في 25 و 30 درجة مئوية. وكانت الأملاح المستخدمة كلوريد الكالسيوم (CaCl_2). تمت مقارنة الأنظمة من حيث كفاءة التمليح وأثار الذوبان. من النتائج التجريبية ، يمكن أن نستنتج أن وجود الملح يؤثر على توازن السائل-السائل لصالح المرحلة المستخرجة.

الكلمات المفتاحية: *توازن السائل ، السائل ، الملح ، الذوبان ، التمليح.*

Liste des figures

Figure	Titer	Page
Figure I-1	Principe de l'extraction	4
Figure I-2	Presentation d'une extraction liquide-liquide	10
Figure I-3	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires	13
Figure I-4	Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E	15
Figure I-5	Représentation schématique des théories d'hydratation	16
Figure II.1	Représentation schématique des théories d'hydratation	18
Figure II.2	Représentation schématique des théories électrostatique	20
Figure II.3	Représentation schématique des théories de la pression interne	20
Figure II.4	Phénomène de la solvatation d'un solide	22
Figure II.5	Phénomène de la solvatation de l'eau avec un cation	22
Figure II.6	Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl)	23
Figure III.1	Structure de l'éthyle méthyle cétone "MEK" (Butanone)	24
Figure III.2	Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide	26
Figure IV.1	courbe d'étalonnage, Eau- butanone a 298.15 et 303.15K	28
Figure IV.2	Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-MEK-CaCl ₂ , à 25°C	30
Figure IV.3	Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-MEK-CaCl ₂ , à 30°C	30
Figure IV.4	Distribution du sel (CaCl ₂) entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau + butanone à 25 et 30°C	31
Figure IV.5	Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, Eau + butanone à 25 et 30°C.	31
Figure IV.6 :	'Salting-out' efficacité pour le système Eau +MEK, à 25 et 30°C	32
Figure IV-7	Corrélation de Setschenow.	34

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau (III.1)	Caractéristiques de solvant utilise	24
Tableau (III.2)	Caractéristiques de sel utilize	25
Tableau (IV.1)	Caractéristiques des produits utilisés	27
Tableau (IV.2)	Données d'équilibre pour le système; Eau/ butanone /CaCl ₂ à T=25°C, T=30°C	29
Tableau (IV.3)	Corrélation de Setschenow	34

Sommaire

Remerciements	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Sommaire	vi
Introduction générale.....	1
Chapitre I : GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE	3
I.1. Histoire de l'extraction	3
I.2. Introduction.....	3
I.3. Définition	4
I.3.1. Extraction	4
I.3.1.1. Principe de l'extraction	4
I.3.1.2. Différents types d'extraction liquide-liquide	5
I.3.1.3. Étapes de l'extraction.....	5
I.4. Classification des systèmes d'extraction.....	5
I.4.1 Extraction par solvataion	5
I.4.2. Extraction par échange de cations.....	6
I.4.3. Extraction par échange d'anions	7
I.4.4. Extraction par chélation	7
I.5. Avantages de l'extraction liquide –liquide	8
I.6. Terminologies	8
I.6.1.Solvant	8
I.6.1.1. Extractant.....	8
I.6.2. Diluant	9
I.7. Principe de base de l'extraction liquide – liquide.....	9
I.8. Evaluation du pouvoir d'extraction	10
I.8.1. Coefficient de partition	10
I.8.2. Coefficient de distribution	11
I.8.3. Rendement	11
I.9. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide.....	11
I.10.Economie des procédés d'extraction liquide-liquide.....	12
I.11.Des nouvelles solutions pour une extraction liquide-liquide plus efficace, plus rapide et moins coûteuse.	13
I.13. Règle des mélanges: relation barycentrique.....	14
I.14.Représentation des ternaires sur des diagrammes rectangulaires	16
Chapitre II : L'EFFET DE SEL	17
II.1. Introduction	17
II.3. Théories de l'effet de sel	18
II.3.1 la théorie d'hydratation.....	18
II.3.2 la théorie électrostatique.....	19
II.3.3.La théorie de pression interne.....	20
II.4. Application de l'effet de sel.....	21
II.5. La solvataion dans les solutions aqueuses des sels.....	21
Chapitre III : METHODES EXPERIMENTALES.....	24
III.1. Produits chimiques utilisés.....	24
III.1.1. le solvant	24
A/ Propriétés physiques.....	24
B/ Propriétés chimiques	24
C/ Utilisations.....	25
III.1.2. le sel CaCl ₂	25

III.2.2. Construction des droites de conjugaison.....	26
---	----

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION..... 27

IV.1.Procédure expérimentale.....	27
IV.1.1.Produits chimiques utilisés.....	27
IV.1.2.Mode opératoire.....	27
IV.1.2.1. Courbe d'étalonnage.....	27
IV.1.2.2. Construction des droites de conjugaison.....	28
IV.2.Discutions des résultats.....	28
IV.2.1.Equilibre liquide-liquide du system Eau-Butanone"MEK"-SEL.....	28
IV.3.Distribution de sel.....	30
IV.4.Comparaison de l'effet de sel sur ELL du système binaire Eau+ butanone.....	31
IV.5.Corrélation des données d'équilibre à l'aide de l'équation de <i>Setschenow</i>	33

Introduction générale

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.

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique.

C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré .

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

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

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 d'hydratation les molécules organiques.

Les solutions électrolytes (sels) sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé .

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'équilibre liquide -liquide des systèmes ternaires (Eau- éthyle méthyle cétone -sel)

Notre travail comporte outre l'introduction et la conclusion générale, cinq chapitres qui sont les suivants:

Le chapitre (I), généralité sur l'extraction liquide- liquide.

Le deuxième chapitre concerne l'effet de sel.

Le troisième chapitre méthodes expérimentales

Enfin, le dernier chapitre comporte les résultats obtenus et leurs discussions.

*Chapitres I:
Généralité sur
l'extraction
liquide-liquide*

I.1. Histoire de l'extraction:

Les méthodes d'extraction ont été adoptées dès la préhistoire par les hommes qui avaient recours à la filtration de l'eau. Les Égyptiens connaissaient l'enfleurage à froid ou à chaud permettant d'extraire le parfum des fleurs. La distillation sèche ou humide, inventée par Avicenne, médecin philosophe perse du Xe siècle, était connue des alchimistes du Moyen Age afin d'obtenir l'essence de chaque substance.

Mais ce n'est qu'à la fin du XIXe siècle, avec la synthèse des solvants organiques, qu'apparaît l'extraction liquide-liquide (ELL) qui permet d'isoler de nombreuses espèces chimiques tels les corps gras ou les alcaloïdes. Ce sont les industries nucléaires et pharmaceutiques dans les années 1940–1950 qui les premières ont développé massivement ces techniques de purification. À la même période, la biologie expérimentait l'isolement d'hormones, de corps gras ou d'antibiotiques. Dans les années 1950–1960, ce sera au tour des industries pétrochimiques et pétrolières d'employer d'énormes décanteurs pour extraire les molécules d'intérêt. Aujourd'hui l'ELL reste très utilisée en pharmacologie et en toxicologie pour le prétraitement des échantillons car relativement simple à mettre en œuvre.

Nous allons aborder les principes, les solvants ainsi que les facteurs influençant l'ELL. Puis nous verrons les différents types d'ELL ainsi que leurs avantages et les inconvénients. [1]

I.2. Introduction:

L'extraction liquide – liquide est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent complexant ou une molécule extractante spécifique, dissoute dans un diluant.

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XXème un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels,... [2].

Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels,...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

I.3. Définition:

I.3.1. Extraction:

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites «soluté» entre deux phases liquides non miscibles. Le système comprend:

1- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libre, de composés chargés ou de complexes neutres.

2- Une phase organique constituée par un extractant ou un extractant dissous dans un diluant. Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées:

- Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait ».[3]

I.3.1.1. Principe de l'extraction:

L'extraction consiste à faire passer un produit d'un solvant dont il est difficile à séparer (eau) à un autre solvant dont il sera facilement isolable (solvant organique).

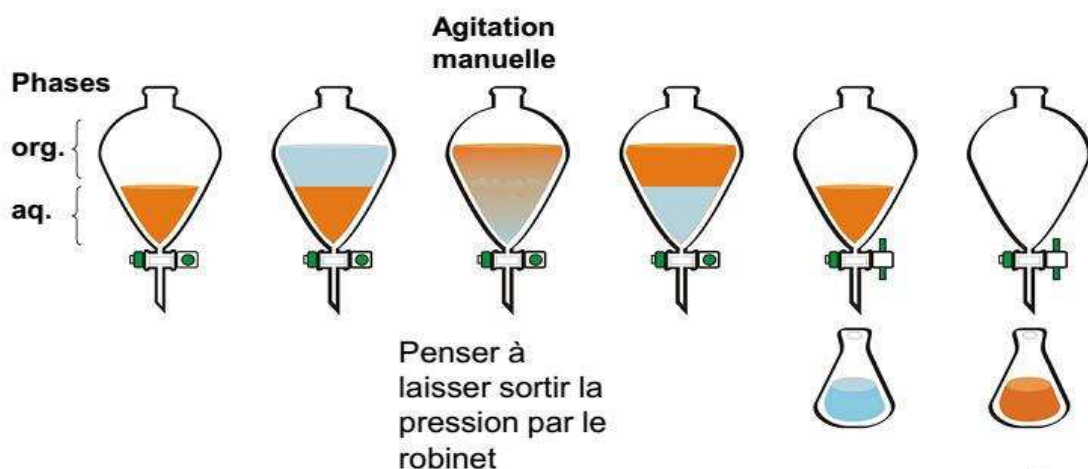


Figure I-1: Principe de l'extraction.

I.3.1.2. Différents types d'extraction liquide-liquide:

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide.

a. Simple équilibre:

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dé extraction ou un lavage.

b. Extraction multiple:

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

- ❖ Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- ❖ Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- ❖ Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

I.3.1.3. Étapes de l'extraction:

Les principales étapes sont :

- l'extraction du soluté : en hydrométallurgie, la phase d'alimentation est généralement aqueuse et le solvant organique. En pétrochimie, les deux phases sont généralement organiques.
- le lavage du solvant qui permet de retirer certaines impuretés extraites et ainsi améliorer la sélectivité du procédé. la récupération du soluté de l'extrait.
- Ceci peut être fait par distillation, évaporation ou nouvelle extraction liquide-liquide suivie d'une précipitation selon la nature et les propriétés physico-chimiques du soluté et du solvant.

I.4. Classification des systèmes d'extraction:

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction. [4]

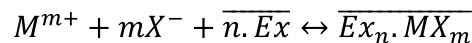
I.4.1 Extraction par solvatation:

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvate sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés savants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Où Ex: le composé organique extractant.

M^{m+} : l'ion métallique à extraire.

X^- : l'anion qui lui est associé.

___: phase organique Ex: le composé organique extractant.

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme:

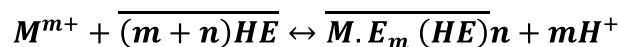
$$\log E = m \log[X^-] + e \log[Ex] + Cte$$

L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

I.4.2. Extraction par échange de cations:

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Et la relation suivante en appliquant le logarithme:

$$\log D = \log K + (m+n) \log \overline{HE} + mPH_e$$

Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction.

Si on appelle α_{MN} le coefficient de séparation de deux métaux M et N on aura:

$$\alpha_{MN} = \frac{EM}{EN}$$

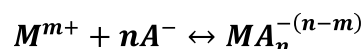
D'où : $\log \alpha_{MN} = \log(K_M/K_N) + (m-n) \log \overline{HE} + (m-n) pH$

Avec: m et n représentant les valences des deux métaux.

Pour $m = n$, la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n .

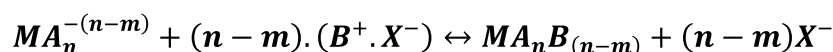
I.4.3. Extraction par échange d'anions:

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Avec : $n > m$

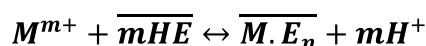
Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit :



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées.

I.4.4. Extraction par chélation:

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations 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. En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre:



Applications du procédé d'extraction liquide-liquide. Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé 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 de composés thermosensibles ou instables (obtention des 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 le cuivre, l'uranium et le vanadium).
- 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).
- Production des radionucléides; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.

1.5. Avantages de l'extraction liquide –liquide:

Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite; exemple: séparation par affinité des composés aromatiques dans l'industrie pétrolière.

Sélectivité, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie): par exemple, cas de production de Pyridine anhydre.

Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines)

Cas de produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans des effluents aqueux.

- nécessité grands volumes de solvants.
- le solvant doit être miscible avec l'eau difficile à automatiser [5].

1.6. Terminologies:

1.6.1.Solvant:

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

1.6.1.1. Extractant

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est:[6]

- Relativement pas cher,

- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse.
- Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse.
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu.
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal.
- Sa purification est facile après l'extraction.
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation.

I.6.2. Diluant

C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique. Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse; les phénomènes d'extractions peuvent être classés en quatre catégories essentielles:

- ✓ Echange d'anions: extractant basique.
- ✓ Echange de cations: extractant acide.
- ✓ Solvatation: extractant neutre.
- ✓ Chélation: agent chélatant.

Toutefois une cinquième catégorie existe, mais elle est peu utilisée dite «extraction par substitution».

I.7. Principe de base de l'extraction liquide – liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble un sel ou un acide minéral dans un solvant organique, en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides. [6] [7]

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté

en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue. L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives, donc approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans les deux phases. [8]

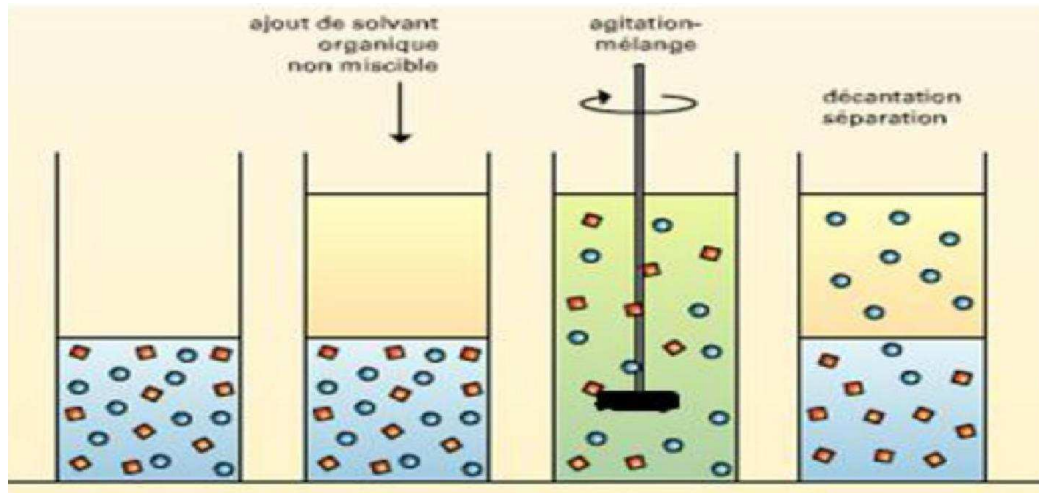


Figure I-2: Présentation d'une extraction liquide-liquide.

On peut donc écrire:

$$\begin{aligned}\mu_M &= \mu_{\bar{M}} \\ \mu_M &= \mu_M^\circ + RT \ln a_M \\ \mu_M &= \mu_{\bar{M}}^\circ + RT \ln a_{\bar{M}} \\ \frac{a_{\bar{M}}}{a_M} &= \exp \left[\frac{\Delta \mu^\circ}{RT} \right] = P\end{aligned}$$

a: activité chimique de M.

$\Delta \mu^\circ_M$: enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

P: constante de partition.

I.8. Evaluation du pouvoir d'extraction:

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction « R ».

I.8.1. Coefficient de partition:

Le coefficient de partition "P" est donné par la relation suivante:

$$P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = e^{(\Delta \mu_i / RT)}$$

I.8.2. Coefficient de distribution:

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution "D" qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique "M" dans les deux phases:

$$D = \frac{C_{Maq}}{C_{Morg}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right)$$

Avec:

$$C_M = \sum n_j C_j$$

où "j" représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j coefficient stœchiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution «E» dépend de plusieurs facteurs: la température, le rapport des volumes V_{aq}/V_{org} , la concentration de l'extractant, le pH initial de la phase aqueuse, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

I.8.3. Rendement:

Le rendement d'une extraction «R» 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.

$$R = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100$$

Soit:

$$R = \frac{C_{Morg} \cdot V_{org}}{C_{Maq} \cdot V_{aq} + C_{Morg} \cdot V_{org}} \times 100$$

La relation entre D et R est donnée comme suit:

$$D = R/100 \times (m_i/m_f) (V_{aq}/V_{org}).$$

I.9. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide:

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou

de biomolécules. Actuellement, ce procédé 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 de composés thermosensibles ou instables (obtention des 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 le cuivre, l'uranium et le vanadium).
- 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).
- Production des radionucléides; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.[9] [10]

I.10.Economie des procédés d'extraction liquide-liquide

La conception d'une unité passe par des choix concernant la phase d'alimentation, la phase solvant, les contacteurs liquide-liquide, les conditions opératoires. De plus l'économie d'un procédé est influencée par les traitements subis en amont et en aval de l'unité d'extraction.

L'extraction liquide-liquide est une opération fondamentale à faible coût direct. Sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans une étude préalable d'optimisation. Les facteurs suivants sont favorables:

- une forte concentration du soluté à extraire.
- le choix dans un mélange à séparer du soluté minoritaire (coût d'extraction d'une mole constant pour un système donné)
- la récupération des sous-produits d'un autre procédé qui fournit des matières premières à bas prix (cas de l'uranium sud-africain extrait des résidus aurifères). [11]

I.11.Des nouvelles solutions pour une extraction liquide-liquide plus efficace, plus rapide et moins coûteuse.

Pour pallier ces problèmes, les industriels ont développé de nouvelles solutions permettant l'extraction liquide-liquide sur un support solide (ou SLE) constitué de terres de diatomées.

Après le dépôt de l'échantillon, l'éluant, constitué de préférence à 100% d'eau est alors absorbé sur le support solide, telle de l'encre sur un papier buvard. Au bout de quelques minutes, le solvant d'extraction est additionné à la colonne. Par gravité, l'extraction de l'éluant se réalise sans générer d'émulsion. L'extrait récupéré est dépourvu de traces d'éluant.

L'extraction devient plus rapide, plus efficace, les volumes d'extraits à évaporer sont plus faibles.[12]

I.12. Le système ternaire

I.11.1. Lecture des diagrammes ternaires

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux.

Chaque sommet représente un constituant pur A,B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure (1.2) rappelle les règles de lecture du diagramme.

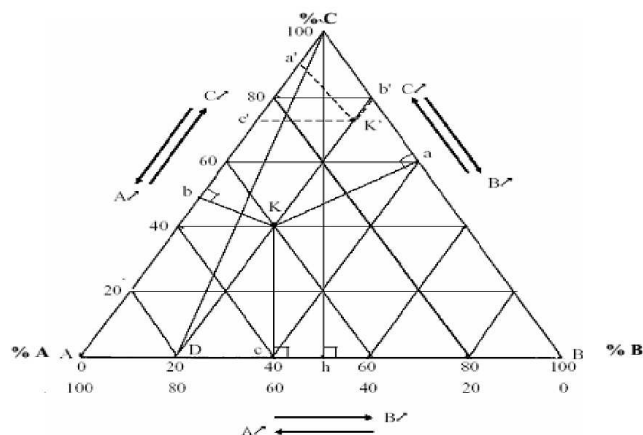


Figure I-3: Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations différentes manières (figure 1. 2):

1- Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux côtés $K_a + K_b + K_c$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\% A = K_a = 40 \% A$$

$$\% B = K_b = 20 \% B$$

$$\% C = K_c = 40 \% C$$

$$\text{Soit } Ch = 100 \% = K_a + K_b + K_c = 1$$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

2- On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Ac'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC:

$CA = Ca' + a'c' + c'A$, soit $CA = CB = AB = 100 \% = Ca' + Cb' + Ac'$ et les fractions de chaque constituant sont:

$$\% A = Ca' = 10 \% A$$

$$\% B = Cb' = 20 \% B$$

$$\% C = Ac' = 70 \% C$$

3-Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant D pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique...

I.13. Règle des mélanges: relation barycentrique

Considérons un mélange ternaire (A + B + C) de masse R_{kg} qui est mélangé à un mélange ternaire (A+B+C) de masse E_{kg} mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire (A+B+C) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en.

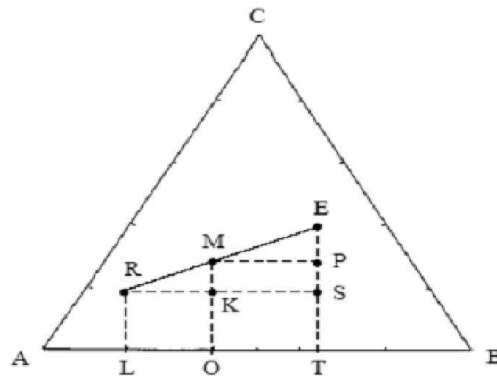


Figure I-4: Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.

Écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure (1.3).

Bilan massique global:

R + E = M R : masse (kg) du mélange R.

E: masse (kg) du mélange E.

M: masse (kg) du mélange M.

Bilan massique sur le constituant C.

$$R \cdot x_R + E \cdot x_E = M \cdot x_M \quad x_R = RL = \text{pourcentage de C dans R.}$$

$$R \cdot x_R + E \cdot x_E = (R+E) \cdot x_M \quad x_R = ET = \text{pourcentage de C dans E.}$$

$$x_M = MO = \text{pourcentage de C dans M.}$$

Soit:

$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{\overline{ER}}{\overline{PS}} \quad (*)$$

Les relations dans les triangles semblables donnent $\frac{\overline{ER}}{\overline{PS}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}}$ (**)

(*) et (**) conduit à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}} \quad (***)$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E.

Ainsi lorsque $\frac{R}{E} > 1$, le point M est plus proche de R que de E.

Si $\frac{R}{E} < 1$, le point M est plus proche de E que de R.

- Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E affectés de coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants [13].

I.14.Représentation des ternaires sur des diagrammes rectangulaires:

Les relations d'équilibre liquide-liquide sont rarement disponibles sous forme analytique de sorte qu'une opération d'extraction liquide-liquide s'effectue graphiquement.

L'utilisation des triangles équilatéraux décrits précédemment impose des échelles équivalentes pour chaque binaire. Si l'on souhaite augmenter la précision d'un tracé il est nécessaire de dilater une ou deux échelles, et dans ce cas on peut utiliser soit les triangles rectangles, soit les triangles isocèles, soit des triangles rectangles-isocèles. C'est en particulier nécessaire lorsque la variation de la concentration de l'un des constituants au cours de l'extraction reste faible.

Pour les triangles isocèles les graduations de 0 à 100% sont maintenues sur chaque côté du triangle.

Dans le cas des triangles rectangles il suffit de graduer de 0 à 100 % les deux côtés de l'angle droit comme représenté sur la figure (1.4). [14]

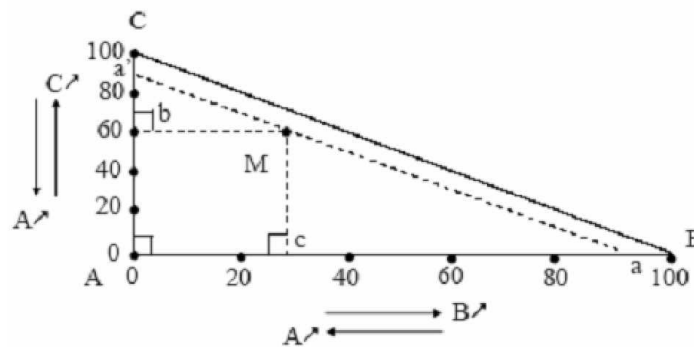


Figure I-5 : Représentation d'un mélange ternaire sur un triangle rectangle.

A partir du point M représentant le ternaire A + B + C, les parallèles aux 3 côtés donnent des segments bM et Mc dont les longueurs correspondent au pourcentage du constituant du sommet opposé soit

$$\overline{bM} = Ac = \%B = 30\%$$

$$\overline{Mc} = Ab = \%C = 60\%$$

Par différence on en déduit $\overline{Ca'} = aB = \%A = 10\%$.

Chapitrier II:
L'effet du sel

Dans ce chapitre, une revue bibliographique sur les différentes théories concernant les deux Phénomènes de «Salting-out» et «Salting-in» ainsi que la caractérisation mathématique de Ces phénomènes et leurs exploitations dans divers secteurs est rapportée.

À travers cette Revue, les modèles thermodynamiques les plus utilisés sont cités tout en insistant sur les Idées fondamentales qui ont été à la base de leur développement.

Différents travaux concernant ces phénomènes sont aussi décrits.

II.1. Introduction:

L'effet de sel sur les solubilités des non électrolytes dans l'eau a été intensivement étudié. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer ce phénomène complexe. Cependant sa caractérisation mathématique a été semi- quantitative, en raison des limitations des théories et simplifications faites lors de la dérivation des équations.

Ce chapitre présente une revue générale sur les théories concernant le phénomène de l'effet de sel sur les équilibres thermodynamiques ainsi que les modèles thermodynamiques les plus utilisés concernant les électrolytes, tout en décrivant leurs fondements.

En effet, un grand nombre de modèles concernant ce type de système, existe, où seulement les plus importants et les plus couramment utilisés, sont rapportés dans cette revue.

Les différentes applications de l'effet de sel sur les équilibres thermodynamiques liquide-liquide pour les systèmes binaires et les systèmes ternaires ainsi que leurs discussions, sont aussi présentées dans ce chapitre.

II.2. L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide:

II.2.1 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 de la 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.2.2. Signification générale de l'effet « salting-out »

Le phénomène «salting-out» est d'intérêt fondamental, son étude peut fournir plusieurs d'information d'importance théorique à comprendre la nature complexe de l'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 industrielle. Par exemple, il

employé pour la purification des produits chimiques (synthétiques et semi-synthétiques), pharmaceutiques, pétrolière et la purification des enzymes. [18]

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. [19]

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 [18] obtenus 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 [20].

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 [21].

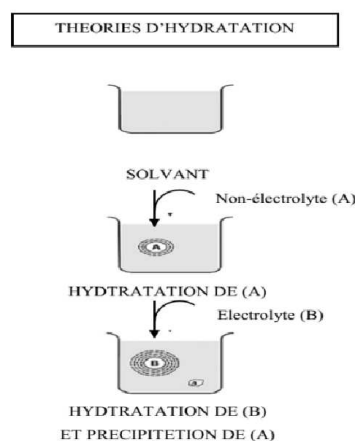


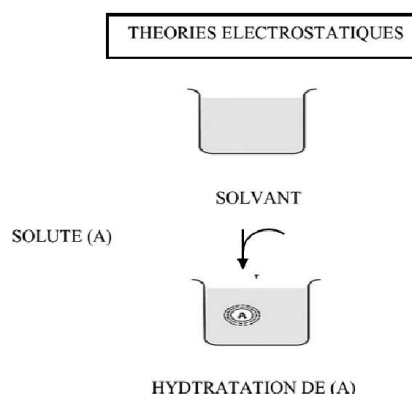
Figure II.1: Représentation schématique des théories d'hydratation.

II.3.2 la théorie électrostatique:

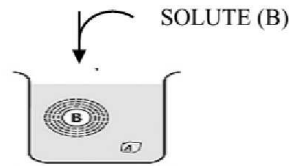
La théorie électrostatique qui considère seulement l'action des forces coulombiennes et omet d'autres facteurs, a été utilisée par Debye et McAulay [22] pour calculer l'énergie libre partielle d'une molécule relativement au solvant pur. En raison de la simplification et des approximations faites dans sa dérivation, l'équation de Debye – McAulay est limitée et peut être considérée seulement comme première approximation. Butler [23] ont utilisé un modèle similairement simplifié et ont obtenu une équation pratiquement identique à celle de Debye et McAulay. De plus Debye et Harned [24-25] 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. [26]

La théorie électrostatique explique les effets de sel sur la base du changement du constant diélectrique de la solution. Debye et Mc Aulay, Butler et Debye [22-23-24] 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.



(La solution saturée en A un constant diélectrique plus élevée que celle de l'eau, le salting -in)



HYDRATATION DE (B)
ET PRECIPITATION DE (A)

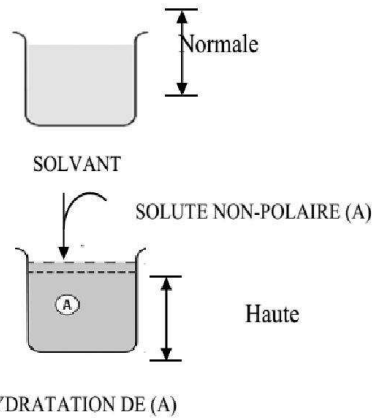
(La solution saturée en B a une constante diélectrique plus élevée que celle de l'eau, le salting-out)

Figure II.2: Représentation schématique des théories électrostatiques.

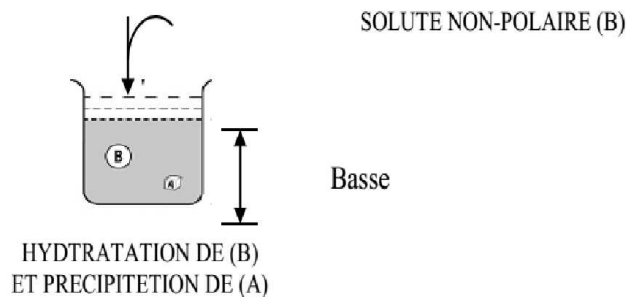
II.3.3. La théorie de pression interne:

Selon le concept de pression interne proposé par Tammann [27] et appliqué par McDevit et Long [28] 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".

THEORIES DE LA PRESSION INTERNE



(Basse pression interne des molécules du solvant provoque le salting -in)



(Haute pression interne des molécules du solvant provoque le salting -out)

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.

II.5. La solvation dans les solutions aqueuses des sels:

Les solides se dissolvent dans un solvant lorsque leurs molécules ou leurs ions sont attirées par les molécules du solvant et se séparent du cristal. Les interactions existant en solution entre les molécules ou les ions séparés du solide et les molécules du solvant stabilisent le soluté en entourant chaque particule d'une sphère de molécules de solvant. Ce processus est appelé solvation.

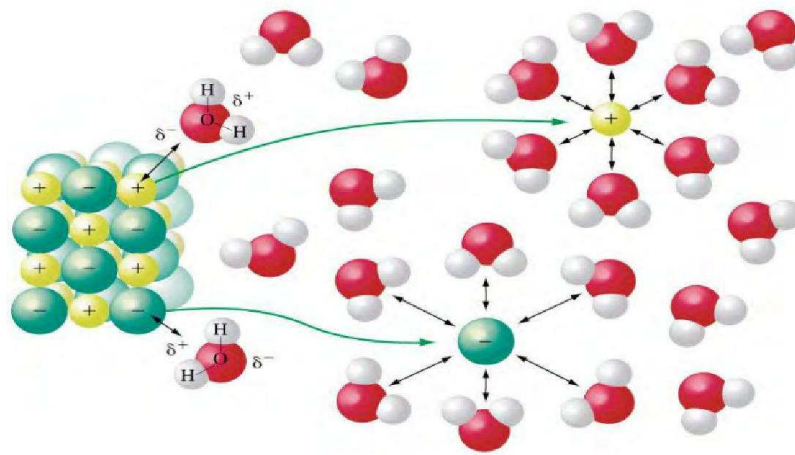


Figure II.4: Phénomène de la solvation d'un solide.

Grâce à sa polarité, l'eau est un excellent solvant. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau faite que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs.

L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques et dissocie donc facilement les ions. Les figures (2.1 et 2.2) est un schéma explicite du phénomène de la solvation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogènes créés entre les molécules du solvant. Les cavités d'hydratation sont également représentées et qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvation.

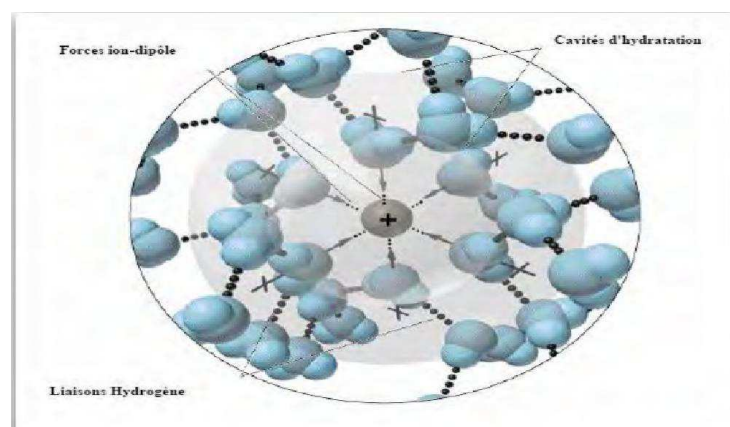


Figure II.5. Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion. Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), tandis que l'anion les attire par leur partie positive (c'est à dire hydrogène).

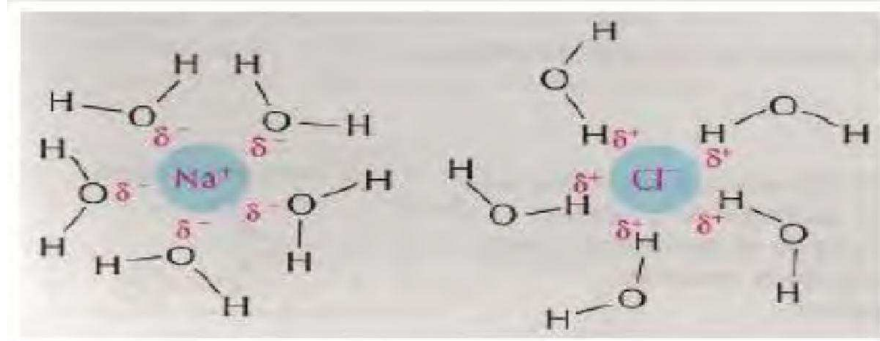


Figure II.6: Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène. 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 [29]. Hribar et al [30] ont pu obtenir des résultats qui sont 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 autour d'eux.

Chapitres III:
Méthode
Expérimentales

III.1. Produits chimiques utilisés:

III.1.1. le solvant:

La butanone est un liquide limpide, incolore, volatil, dont l'odeur forte et plutôt sucrée rappelle celle de l'acétone et peut être détectée dès 5,4 ppm. Elle est très soluble dans l'eau et miscible à de nombreux solvants organiques usuels, éthanol et éther diéthylique notamment. Une des voies de synthèse de la butanone est l'oxydation du butan-2-ol en utilisant un catalyseur basé sur le cuivre, le zinc ou le bronze.

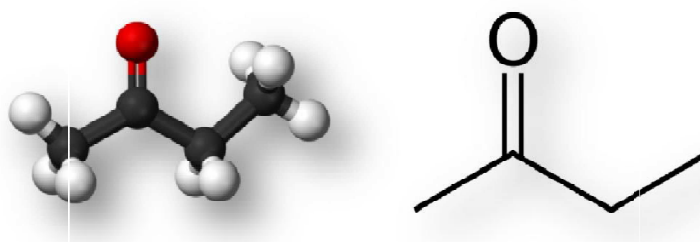
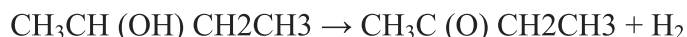


Figure III.1: Structure de l'éthyle méthyle cétone "MEK" (Butanone).

A/ Propriétés physiques:

Tableau (III.1) : Caractéristiques de solvant utilisé.

caractéristiques	Valeurs
Formule	C ₄ H ₈ O
Etat Physique	Liquide
Masse molaire	72,1 g/mol
Densité	0,805
Solubilité	275 g/L
Point de fusion	- 86 °C
Point d'ébullition	79,6 °C
Indice de réfraction η_D^{25}	1,3769

B/ Propriétés chimiques:

Dans les conditions normales d'emploi, la butanone est un produit chimiquement stable. Elle peut cependant réagir avec les oxydants puissants, comme les acides chromique et nitrique, ou les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. L'oxydation de la butanone peut conduire à la formation de peroxydes en cas de stockage prolongé. La réaction du t-butoxyde de potassium solide avec une petite quantité de butanone liquide ou sous forme

vapeur peut donner lieu à une inflammation en moins d'une minute. La substance peut également réagir violemment avec les hydrocarbures halogénés (par exemple le chloroforme) en présence d'une base forte (comme la soude ou l'hydroxyde de potassium). La butanone n'est pas corrosive pour les métaux mais attaque le cuivre en présence d'acétylène et de certaines matières plastiques.

C/ Utilisations:

La butanone est principalement utilisée comme:

- ✓ solvant dans la fabrication d'adhésifs et de revêtements (en particulier vinyliques, nitrocellulosiques et acryliques.
- ✓ agent de déparaffinage des huiles minérales.
- ✓ agent d'extraction de produits alimentaires.
- ✓ intermédiaire de synthèse. [31]

III.1.2. le sel CaCl₂:

Le chlorure de calcium est un sel de calcium. C'est un produit anhydre recherché pour ses qualités exothermiques.

Sa formule chimique est CaCl₂, Il est déliquescent et très soluble dans l'eau. C'est un sel solide à la température ambiante, qui se comporte comme un sel d'halogénure typique, avec notamment une bonne conductivité électrique à l'état liquide et des liaisons chimiques ioniques. Il est notamment utilisé dans des unités de réfrigération, pour le salage des routes par grands froids, ou dans les ciments. Il peut être obtenu directement à partir de la craie, mais il est également produit en grandes quantités comme produit secondaire de réactions mises en œuvre dans le procédé Solvay. C'est un matériau très hygroscopique qui doit donc être conservé dans des récipients bien fermés.

Tableau III.2: Caractéristiques de sel utilisé.

Masse molaire	110,98 g/mol
Formule	CaCl ₂
Classe cristalline ou groupe d'espace	Pnnm (n°58)
Nom UICPA	chlorure de calcium(II)
T° ébullition	1 935 °C

III.1.3. Construction des droites de conjugaison:

Des quantités connues de solvant (butanone "MEK"), de l'eau et du sel sont bien déterminée et mélangées dans un bécher à une température constante de (25,30°C). Le mélange est agité pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète du sel sur un agitateur magnétique (Nahita Modèle 690/1) et après 20 heures au repos dans des ampoules à décanter (Nahita d'une capacité de 250ml), les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées.

On peut déterminer la composition de chaque phase sans sel à partir de la mesure de l'indice de réfraction du mélange binaire (eau+butanone "MEK") après élimination de sel (par l'évaporation), en se référant à la courbe d'étalonnage tracée auparavant.

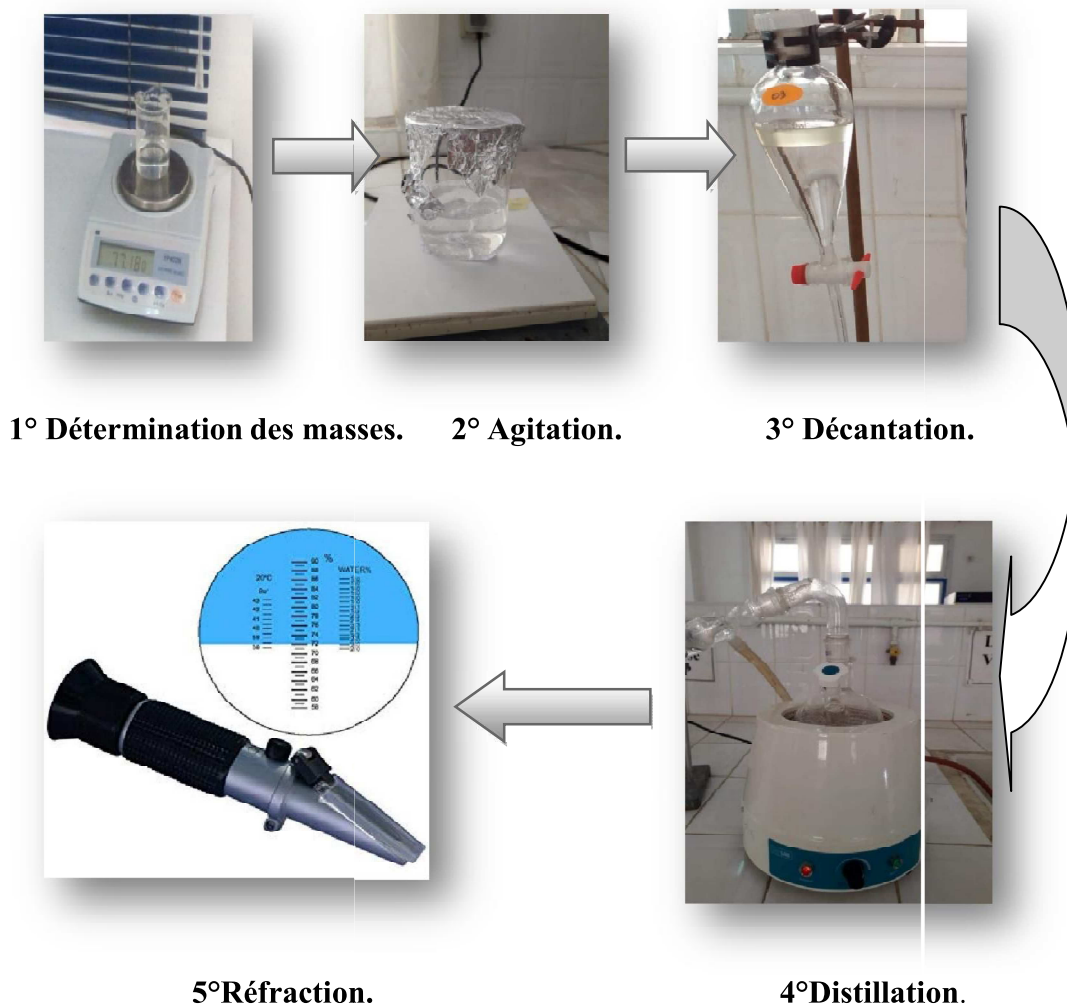


Figure III.2: Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

Chapitres IV:
Résultats et
discussion

Ce chapitre présente tous les résultats d'équilibre liquide-liquide obtenus expérimentalement pour le système binaire (Eau+ butanone +sel) utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions.

IV.1.Procédure expérimentale

IV.1.1.Produits chimiques utilisés

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude ainsi que leur source, leur degré de pureté, certaines de leurs propriétés physiques telles que le poids moléculaire, la densité, et l'indice de réfraction sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 Caractéristiques des produits utilisés

Caractéristique Substance	Provenance	Pureté (%)	Poids moléculaire "M" (g/mole)	Densité (d)	Indice de réfraction $20n_D$
Chlorure de calcium (CaCl₂)	Prolabo (MERK Eurolab)	99.99%	110,98	/	/
Eau (H₂O)	Prolabo (MERK Eurolab)	99.99%	18	0,998205	1,3333
La butanone C₄H₈O	Prolabo (MERK Eurolab)	99.99%	72,1	0,805	1,3769

IV.1.2.Mode opératoire

IV.1.2.1. Courbe d'étalonnage:

A l'aide d'une pipette on a réalisé des mélanges binaires d'eau distillée et de butanone de composition bien déterminée, et on mesure l'indice de réfraction (n_D) de chaque mélange.

On note pour chaque fois la composition et l'indice qui correspondent.

L'ensemble des résultats sont représentés sur la figure ci-dessous.

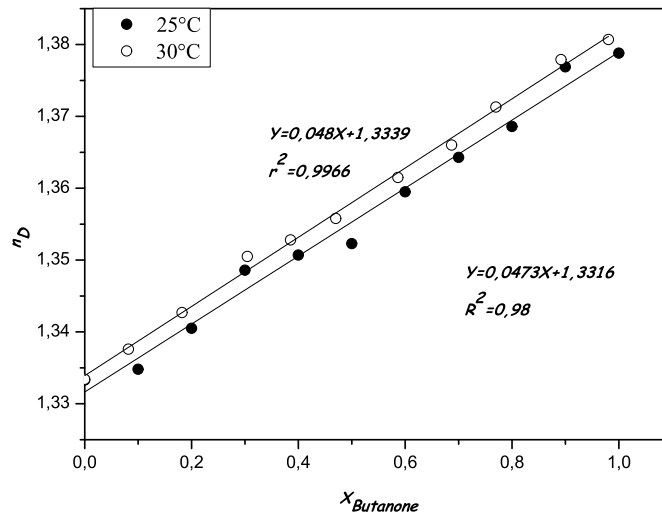


Figure IV.1: courbe d'étalonnage, Eau- butanone a 298.15 et 303.15K

IV.1.2.2. Construction des droites de conjugaison

Des quantités connues de solvant (*butanone*), de l'*eau* et du *sel* sont bien déterminée et mélangées dans un bécher à une température constante. Le mélange est agité pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète du sel sur un agitateur magnétique (*Nahita Modèle 690/1*) et après 20 heures au repos dans des ampoules à décanter (*Nahita* d'une capacité de 250ml), les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées.

On peut déterminer la composition de chaque phase sans sel à partir de la mesure de l'indice de réfraction du mélange binaire (*eau+butanone*) après élimination de sel (par l'évaporation), en se référant à la courbe d'étalonnage tracée auparavant.

IV.2. Discussions des résultats

IV.2.1. Equilibre liquide-liquide du system Eau-Butanone"MEK"-SEL

Les résultats sont montrés dans le tableau (IV.2) et représentés dans les diagrammes d'équilibre (IV.2) et (IV.3).

Tableau (IV.2) : Données expérimentales pour le système (Eau+ éthylméthylcétone + CaCl₂) à 25°C et 30°C.

Cacl2	Water-rich phase			Butanone-rich phase		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
25°C	74.40	25.6	0.00	11.80	88.20	0.00
	82.87	15.69	1.44	7.70	92.27	0.03
	85.29	11.17	3.54	6.60	93.34	0.06
	85.15	8.63	6.22	5.50	94.41	0.09
	85.41	6.16	8.43	4.58	95.30	0.12
	83.78	2.90	13.32	4.03	95.81	0.16
	80.67	1.07	18.26	3.92	95.90	0.18
	76.03	0.12	23.85	3.85	95.95	0.20
	73.94	0.05	26.01	3.70	96.08	0.22
	75.20	24.8	0.00	11.91	88.09	0.00
	83.57	14.98	1.45	7.49	92.47	0.04
	86.10	10.30	3.60	6.35	93.6	0.05
30°C	85.50	7.99	6.51	5.17	94.75	0.08
	85.99	5.52	8.49	4.47	95.42	0.11
	84.19	2.19	13.62	3.98	95.88	0.14
	80.87	0.68	18.45	3.93	95.91	0.16
	75.97	0.05	23.98	3.98	95.83	0.19
	73.81	0.05	26.14	3.81	95.98	0.21

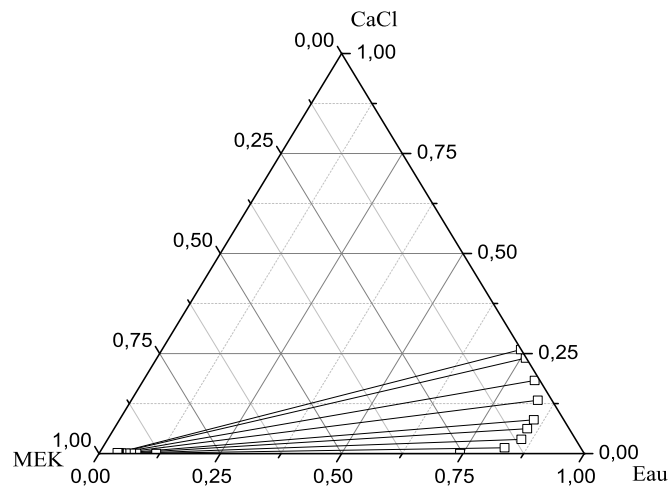


Figure (IV.2): Les données d'équilibres (conodales) du système *Eau-MEK-CaCl₂*, à 25°C

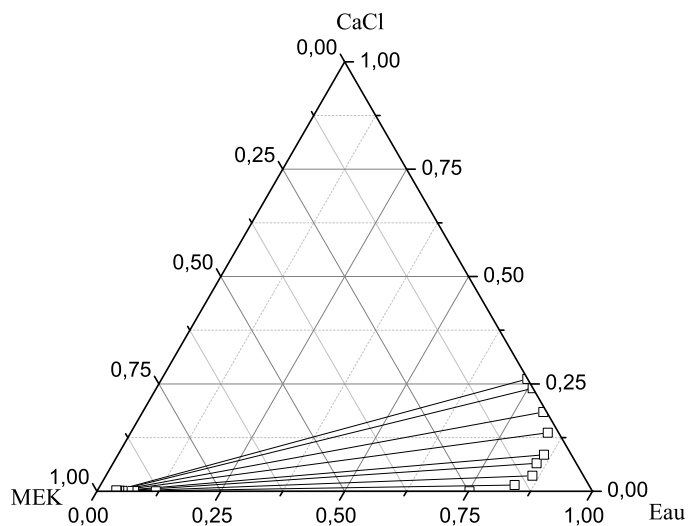


Figure (IV.3): Les données d'équilibres (conodales) du système *Eau-MEK-CaCl₂*, à 30°C

VI.3. Distribution de sel

La figure IV.4, montre la distribution de sel (CaCl_2), il peut être remarqué que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité de sel dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique.

Il est bien clair d'après cette figure la distribution de sel CaCl_2 pour le aqueuse et organique.

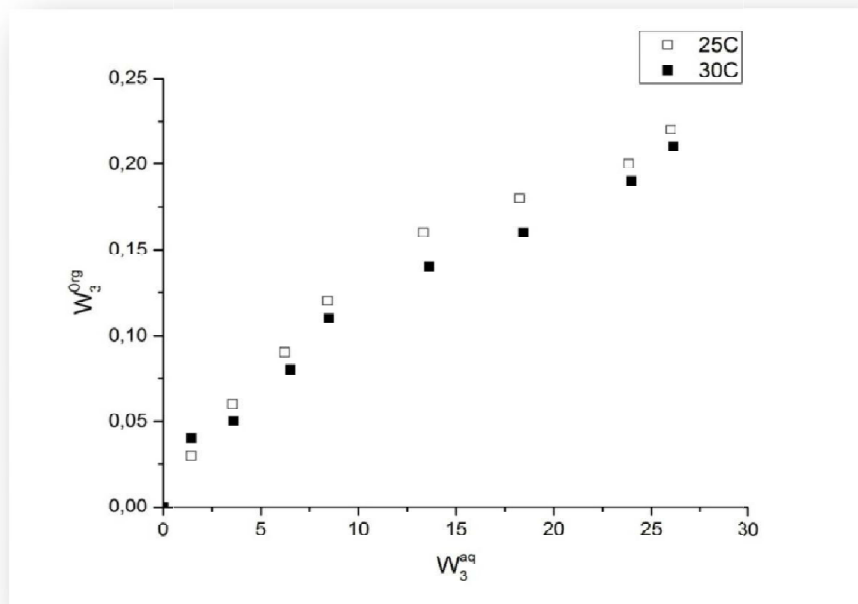


Figure IV.4: Distribution du sel (CaCl_2) entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau + butanone à 25 et 30°C

IV.4.Comparaison de l'effet de sel sur ELL du système binaire Eau+ butanone

Dans cette section, les effets de sel résultants sont comparés, comme indiqué dans les figures suivantes:

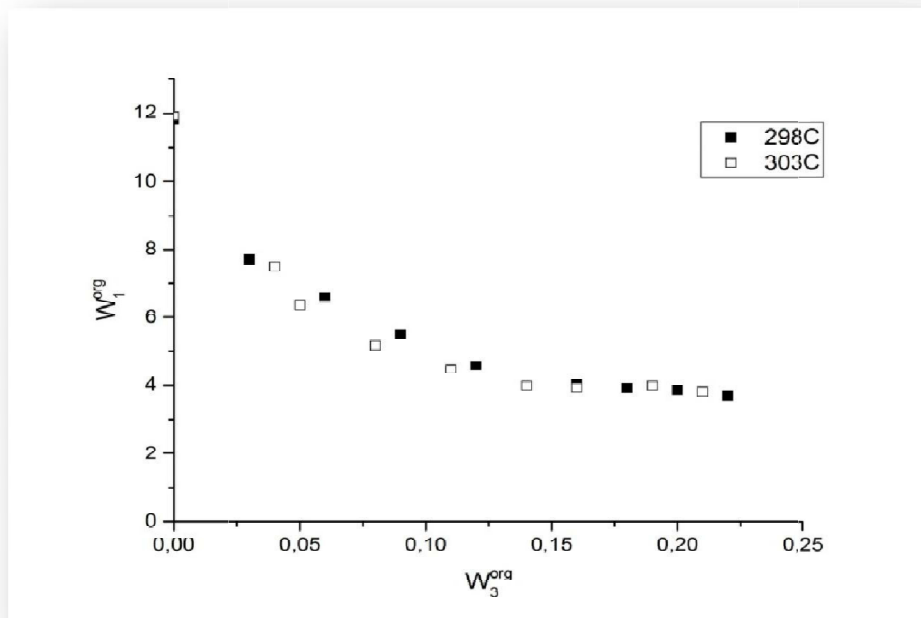


Figure IV.5: Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, Eau + butanone à 25 et 30°C.

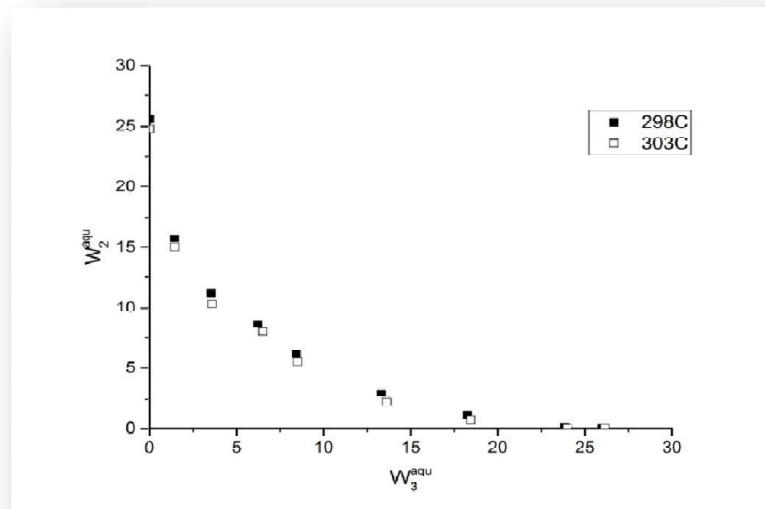


Figure IV.6 : ‘Salting-out’ efficacité pour le système Eau +MEK, à 25 et 30°C.

Les courbes de distributions représentées dans les figures IV.5 et IV.6 concernant le chlorure calcium (CaCl_2), respectivement, confirment que l’addition de sel a effectivement altéré la distribution éthyle méthyle cétone (solvant) entre les deux phases liquides (engendré la diminution des solubilités mutuelles de l’eau et de éthyle méthyle cétone).

La figure IV.5, montre bien que la quantité d’eau diminue dans la phase organique avec l’augmentation de la concentration de sel.

La figure IV.6, montre bien que la quantité de MEK diminué dans la phase aqueuse et par conséquent augmenté dans la phase organique. Ces résultats confirment que l’addition de sel (CaCl_2) a provoqué le ‘Salting-out’ de MEK de la phase aqueuse vers la phase organique.

Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécule d’eau autour des molécules organiques causée par les espèces ioniques du sel. Les molécules d’eau se rassemblent autour des ions du sel encourageant ainsi la migration des molécules d’éthyle méthyle cétone vers la phase organique.

Cependant le ‘Salting-out’ de MEK par CaCl_2 est plus prononcé, Ceci peut être expliqué par les faibles solubilités des deux sels dans la phase organique.

Selon nos résultats, on a remarqué que la meilleure température pour la solubilité est de 25°C.

IV.5. Corrélation des données d'équilibre à l'aide de l'équation de Setschenow

Les données expérimentales de l'ELL ont été analysées à l'aide de l'équation de Setschenow [41]. L'équation de Setschenow basée sur la solubilité du solvant organique dans l'eau en fonction de la concentration en sel. Pour la phase riche en eau, cette équation est donnée par:

$$\ln \left\{ \frac{w_2^0}{w_2 / (1 - w_3)} \right\} = k_{S1} w_3$$

et pour la phase riche en MEK, L'équation est défini comme suite :

$$\ln \left\{ \frac{w_1^0}{w_1 / (1 - w_3)} \right\} = k_{S1} w_3$$

Où w_1^0 et w_2^0 sont les solubilités de l'eau dans la phase riche en solvant et du solvant dans la phase riche en eau, respectivement, en absence du sel. Certains chercheurs ont suggéré qu'un terme quadratique pourrait être nécessaire, dans certains cas, pour la modélisation de la phase riche en solvants [28]. Ce terme peut être défini comme

$$\ln \left\{ \frac{w_1^0}{w_1 / (1 - w_3)} \right\} = k_{S1} w_3 + k_{S2} (w_3)^2$$

Où w_1 et w_3 représentent les solubilités de l'eau dans la phase riche en solvant et de solvant dans la phase riche en eau, respectivement, en présence du sel. On note que x_3 et k_{S1} sont la fraction massique du sel et le paramètre de Setschenow, respectivement.

Les tracés de Setschenow (c.-à-d. $\ln \left\{ \frac{w_2^0}{w_2 / (1 - w_3)} \right\}$ vs. w_3) Sont donnés au figure (IV-7) pour

le système étudié. Les valeurs calculées du coefficient de Setschenow (k_{S1}) et coefficient de corrélation (R^2) sont figurent dans le tableau (IV.3).

Le coefficient de corrélation (R^2) pour toutes les corrélations était approximativement à l'unité et la linéarité des tracés indiquait le degré de cohérence thermodynamique des valeurs ELL mesurées pour le système ternaire.

Tableau (IV.3) : Corrélation de Setschenow

T(K)	le système	phase riche en eau; k_{S1} (R^2)	phase riche en MEK, k_{S1} , k_{S2} (R^2)
298.15	Eau + CaCl ₂ + Butanone	3.70 (0.9928)	3.30,-6.22 (0.9681)
303.15	Eau + CaCl ₂ + Butanone	5.60 (0.9834)	3.28,-6.31 (0.9560)

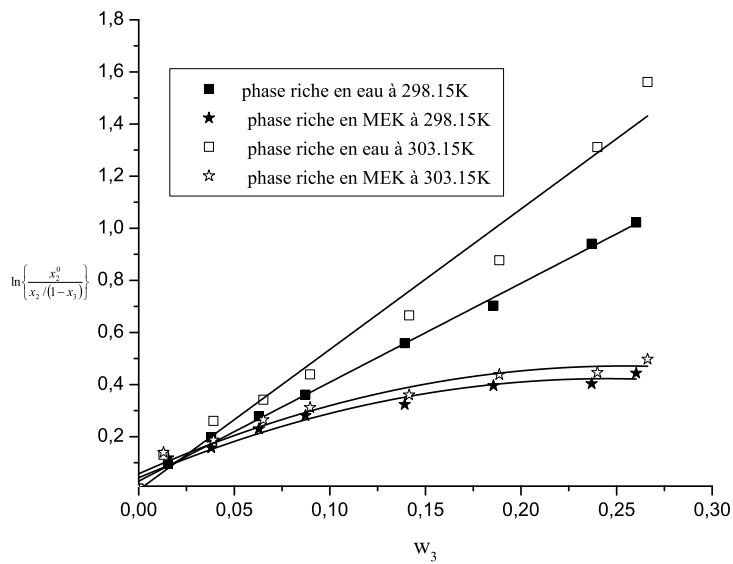


Figure IV-7 : Corrélation de Setschenow.

Conclusion générale

L'effet de sel et de la température sur l'équilibre liquide-liquide constitue un phénomène très important vis-à-vis des procédés de séparation, ce en raison du fait que la présence d'un sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système.

Notre étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de sel dans le cas de système binaire partiellement miscibles Eau/butanone, en présence de sel tel que le chlorure calcium (CaCl_2) à 25 et 30°C.

Pour cela, nous avons pu remarquer, que l'augmentation de pourcentage de sel (CaCl_2) a bien favorisé le transfert du solvant (MEK) de la phase aqueuse vers la phase organique dont le « Salting-out ».

Les résultats obtenus sur l'effet de la température avaient une influence non significative sur le salting-out.

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 liquideliquide des systèmes (Eau+Acide Acétique+Dichloromethane) et (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) thèse de Magister, Université Biskra.2012 .p1.
- 4- Ann Toxicol Anal. 2010; 22(2): 51-59 c Société Française de Toxicologie Analytique 2010 DOI:10.1051/ata/2010018 Extraction liquide-liquide: théorie, applications, difficultés Liquid-liquid extraction: theory, applications and difficulties
- 5- S. Azzoug, O.Arous, H.Kerdjoudj. J. Soc. Alger. Chim., 20 (2), 73-82,(2010).
- 6- MrEl HABIRI Sid Ahmed, Extraction liquide Extraction liqui -liquide de Samarium liquide de Samarium liquide de Samarium(III) (III)par le D2EHPA; TBP; TOP; D2EHPA/TBP& D2EHPA /TOP EHPA/TOP et du Cuivre (II) par le D2EHPA, UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID DE TLEMCEN, FACULTE DES SCIENCES Département de Chimie, 2013-2014
- 7- J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).]:
- 8- Gerard Cote physico _chimique des procédés J2760, F, S.
- 9- A. Hamdi, Thèse de magister. Université Houari Boumèdiene, Alger, (1985).]:[D. S Flett, D .R. Spink. Hydrométallurgies, 1, 207,(1974).
- 10- A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, (1983).
- 11- W. W. Schulz, J. D. Navratil, Ed. CRC Press, Vol. 1, P. 3, Florida, USA, (1984).
- 12- D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran,Algérie, (2001).
- 13- F. habaschi, Gordon and Breach, New york, (1970).
- 14- WWW.emse.fr
- 15- G. M. Ritcey, A.W. Ashbook, Part I ;(1984).
- 16- http://www.interchim.com/blog_fr/extraction-liquide-liquide-preparation_echantillon/
- 17- Robert E. Treybal; LIQUIDE EXTRACTION, First edition (1951), MCGRAW-HILL ENGINEERING SERIES.

- 18- Poling, Bruce E.; Prausnitz, John M.; O'Connell, John P, Properties of Gases and Liquids (5th Edition, chapter 8: Fluid phase equilibria in multicomponent systems), McGraw-Hill 2001.
- 19- 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.
- 20- Albright, P.S.; Williams, J.W., Trans.Faraday Soc., 33,p247,1937
- 21- Hribar, B.; Southall, N.T.; Vlachy, V.; Dill, K.A, How Ions Affect the structure of Water.Am.Chem.Soc., 124.2002
- 22- Lee, S.H.Rasaiah, J.C.; Molecular dynamics simulation of ion mobility.J.Phys.Chem, p.100.1996.
- 23- Rothmund, V.Z.Phys.Chem. stoichiometrie. Verwandtschaftsl.1900, 33,401, Cf, Glasstone, S.; Pound, A.J.Chem .Soc. 1925, 127, 2660.
- 24- Debye, P.; McAulay, J.Phys.Chem., 26, 22, 1925.
- 25- Butter, J.A.V.J.Phys.Chem.Soc.1929, 33, 1015.
- 26- Debye, P.Z. Phys.Chem., Stoechiometrie. Verwandtschaftsl.1927, 130, p56.
- 27- Harned,Cf.H.S.Owen,B.B.The Physical Chemistry of Electrolytic
- 28- Prausnitz, J.M., Molecular Thermodynamics of fluid Phase Equilibria .PrenticeHall 1969.
- 29- Tammann G.Z . Anorg.Allg. Chem. 13 ,1926, 158,p 25.
- 30- McDevit, W.F.; Long, F. A. J. Am. Chem. Soc. 1952,p74, 1773.
- 31- ROUANE Ali thèse doctorat UNIVERSITAIRE ECHAHID HAMMA LAKHDAR d'el-oued2018.
- 32- Lee, S.H., Rasaiah, J. C.; Molecular dynamics simulation of ion mobility. J. Phys.Chem, 100.1996.
- 33- Hribar, B.; Southall, N.T.; Vlachy, V.; Dill, K.A. How Ions Affect the Structure of Water. Am. Chem. Soc. 2002, 124.