

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences appliquées

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté Par : BEN ABDALLAH Imene

BELATRECHE Isra

TOUATI Radia

Thème:

**Étude des équilibres de phases et de l'extraction
liquide-liquide des systèmes ternaires**

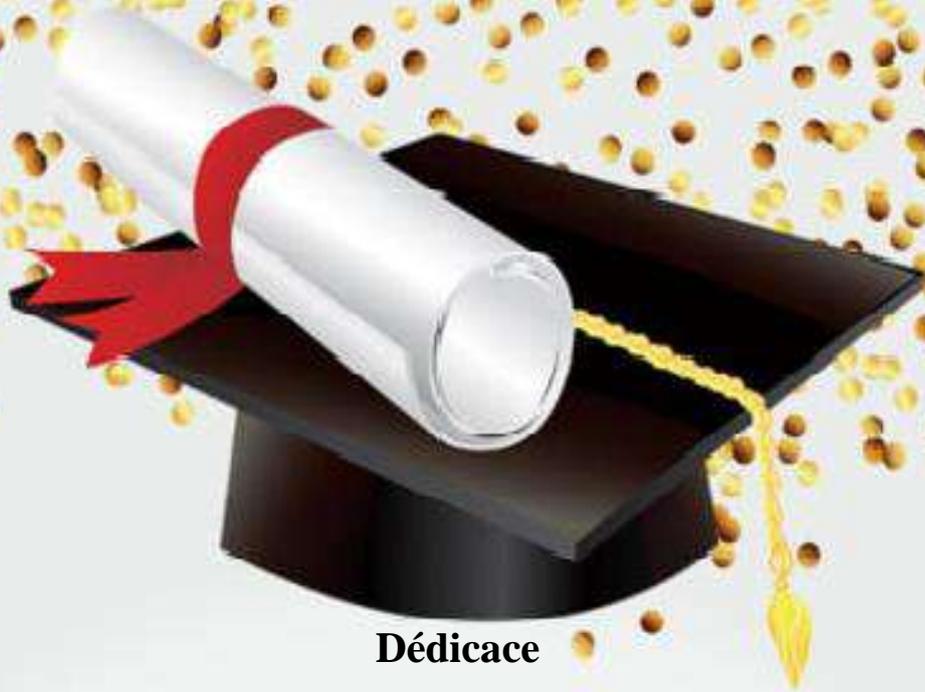
Soutenu publiquement

Le : 12/06/2022

Devant le jury composé de :

Dr	Bacha Oussama	MCA (UKM Ouargla)	Président
Dr	Mokhbi Yasmina	MCB (UKM Ouargla)	Examinatrice
Dr	Timedjehdine Mebarka	MCB (UKM Ouargla)	Promotrice
Dr	Guerdouh Amel	MCB (UKM Ouargla)	Co- Promotrice

Année Universitaire : 2021/2022



Dédicace

Je dédie ce travail à mes très chers parents.

A ma mère, qui représente la lumière de notre existence. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Que Dieu, le tout puissant, te préserve et t'accorde santé, longue vie et bonheur.

A mon père, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Ce travail est le fruit de tes sacrifices, que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mes chères sœurs ; Ahlam et Khouloud Je n'oublie jamais leurs soutiens durant cette période

A mon frère : Hamza que je lui souhaite un avenir plein de joie et de réussite.

Générosité illimitée à mes très chères amies Alloune Maria et Bouznada Imen

Et tous mes proches

A tous ceux que j'estime

Imene benabdellah





Dédicace

Tout d'abord nous remercions Dieu le Tout Puissant pour la bénédiction de la connaissance et la patience, et qu'il nous a aidé à accomplir ce travail.

*Je dédie ce modeste travail à celui qui m'a appris que le monde est une lutte, celui qui cherchait mon réconfort le grand homme dans l'univers :
mon cher papa.*

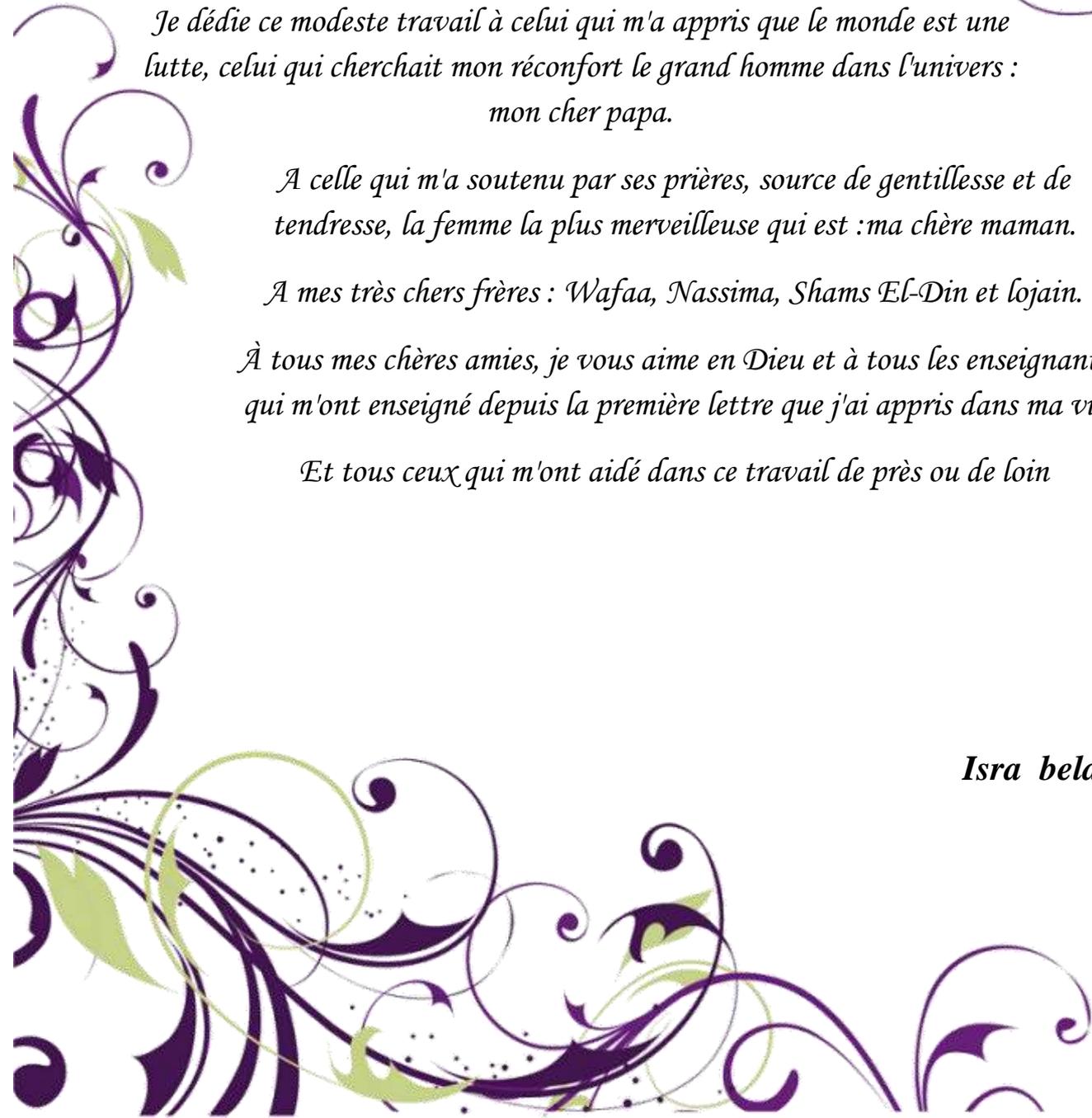
A celle qui m'a soutenu par ses prières, source de gentillesse et de tendresse, la femme la plus merveilleuse qui est : ma chère maman.

A mes très chers frères : Wafaa, Nassima, Shams El-Din et lojain.

À tous mes chères amies, je vous aime en Dieu et à tous les enseignants qui m'ont enseigné depuis la première lettre que j'ai appris dans ma vie

Et tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail de près ou de loin

Isra belatreche





Dédicace

*Au terme de ce très modeste travail, je tiens à exprimer ma gratitude
aux personnes qui m'ont soutenue durant la réalisation de cette
mémoire :*

Mes très chers parents :

*Mon père, tu mérites toute ma gratitude, car c'est grâce à toi que j'ai
atteint mon but.*

*Ma très chère maman, je te remercie pour ton soutien moral, tes
encouragements et tes conseils qui m'ont guidé durant mon parcours.*

A mes sœurs, A mes frères :

Ilhem, Zahra, abd elrahim et mohamed youssri

A mon cher Mari pour ton encouragement durant cette période

B. Youcef

A ma petite fille Misk eldjanna

A ma chère copine :

Nassira Tbd

A mes intimes

Et à toute personne qui me connaît.

Touati Radia

Remerciements

Avant tous, nous tenons à remercier Allah tout puissant de nous avoir accordé la force, le courage et les moyens pour accomplir ce travail.

*Ce travail a été réalisé au Centre de **R**echerche Scientifique et Technique en Analyses **P**hysico – **C**himiques (**CRAPC**).*

*Nous adressons le grand remerciement à notre promotrice Madame Timedjehdine **Mebarka** qui nous a proposé le thème de cette mémoire, pour sa gentillesse, ses encouragements, ses précieux conseils et son soutien quotidien qui ont permis de bien mener ce travail.*

*Nous tenons aussi à remercier Madame Guerdouh **Amel**, notre co-promotrice pour son aide précieuse et son suivi constant et ses encouragements incessants.*

Nous tenons également à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

Nous tenons à exprimer mes vifs remerciements à tous les enseignants du département de Génie des procédés, nous voudrions aussi exprimer toute nos gratitude et nos remerciements à tous nos collègues de promotion 2022.

Nous tenons à remercier aussi tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à élaborer ce modeste travail.

Résumé

L'étude des équilibres des phases sont très importantes pour l'optimisation des procédés de séparations, est indispensable dans la conception de ces derniers, où des recherches pratiques et théoriques ont été développées.

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires {eau + acide lactique + solvant ((1-butanol, 1-pentanol and 1-heptanol)} ont été déterminées expérimentalement à 22 °C et à 1 atm. L'indice de réfraction a été utilisé pour mesurer la concentration de tous les constituants dans chaque phase. Les coefficients de distributions et les facteurs de séparations ont été déterminés pour évaluer la capacité des solvants pour extraire l'acide lactique à partir de l'eau. Enfin, la fiabilité des données expérimentales obtenue a été vérifiée avec succès par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, Acide lactique, Facteur de séparation, Hand.

Abstract

The study of phase's equilibrium is very important for the optimization of the processes of separation, which in is turn essential in the conception (design) of the processes, where practical and theoretical researches were developed.

Liquid-Liquid Equilibrium data for the ternary systems {water + lactic acid + solvent (1-butanol, 1-pentanol and 1-heptanol)} have been determined experimentally at 22 °C and at 1 atm. Refractive index measurement was employed to determine the concentration of all species in each phase. The distribution coefficients and separation factors have been measured in order to evaluate the ability of the solvents to extract lactic acid from water. Finally, the reliability of the obtained experimental data was successfully verified by applying the Othmer-Tobias and Hand correlations.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium, Lactic acid, Separation factor, Hand.

ملخص

إن دراسة توازن الأطوار مهمة في عملية التحسين في عمليات الفصل و التي بدورها مهمة كذلك في تصميم طرق الفصل أين أجريت أبحاث عديدة في الجانبين التطبيقي والنظري.

ان معطيات توازن سائل – سائل لمجموعة الأنظمة الثلاثية {ماء + حمض اللبن + مذيب (بيتانول، بنتانول وهبتانول)} تم حسابها تجريبيا في 22 درجة مئوية وتحت ضغط جوي. تم استخدام معامل الانكسار لقياس تركيز جميع المكونات في كل مرحلة. تم تحديد معاملات التوزيع وعوامل الانفصال لتقييم قدرة المذيبات لاستخراج حمض اللبن من المياه. وأخيرا ، تم التأكد من مدى موثوقية المعطيات التجريبية التي حصلنا عليها بنجاح من خلال تطبيق العلاقات المتبادلة توبياس-أوتمر و هاند.

الكلمات المفتاحية : توازن سائل – سائل، حمض اللبن، عامل الانفصال، هاند.

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Chapitre I: Etude bibliographique		
I.1	Les propriétés physico-chimiques de 1-pentanol	8
I.2	Propriétés physico-chimiques de butanol	9
I.3	Propriétés physico-chimiques de Heptanol	10
I.4	Applications de l'extraction liquide-liquide	13
Chapitre II: Etude expérimentale		
II.1	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés	23
Chapitre III : Résultats et discussions		
III.1	Données expérimentales (courbe de miscibilité) du système ternaire (eau + acide lactique + 1-pentanol) à 22°C et pression atmosphérique.	28
III.2	Données d'équilibres expérimentales (tie-line) du système (eau + acide lactique + 1-pentanol) en fraction massique	28
III.3	Données expérimentales (courbe de miscibilité) du système ternaire (eau + acide lactique + 1-butanol) à 22°C et pression atmosphérique.	29
III.4	Données d'équilibres expérimentales (tie-line) du système (eau + acide lactique + 1-butanol) en fraction massique	30
III.5	Données expérimentales (courbe de miscibilité) du système ternaire (eau + acide lactique + 1-heptanol) à 22°C et pression atmosphérique.	31
III.6	Données d'équilibres expérimentales (tie-line) du système (eau + acide lactique + 1-heptanol) en fraction massique	31
III.7	Coefficients de distribution et facteurs de séparation du système (Eau (1) + acide lactique (2) + Solvant (3)) à T= 295.15 K	34
III.8	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système	37

Liste des figures

N°	Titre	Page
Chapitre I: Etude bibliographique		
I.1	Structure du benzene	4
I.2	Schéma du processus d'extraction liquide-liquide	11
I.3	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires	13
I.4	Diagramme de type des trois mélanges binaires	16
I.5	Type de systèmes ternaires	16
I.6	L'influence de la température sur la zone de miscibilité	18
I.7	L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité	18
I.8	Schéma de l'extraction à un étage	19
I.9	Schéma de l'extraction à trois étages	19
I.10	Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant	19
I.11	Courbe de distribution ou de partage	20
Chapitre II: Etude expérimentale		
II.1	Courbe d'étalonnage du système eau - acide lactique - 1-pentanol	24
II.2	Courbe d'étalonnage du système eau - acide lactique - 1-butanol	25
II.3	Courbe d'étalonnage du système eau - acide lactique - 1-heptanol	25
II.4	Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide	26
Chapitre III: Résultats et discussions		
III.1	Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau + acide lactique + pentanol)	29
III.2	Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau + acide lactique + 1-butanol)	30
III.3	Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau + acide lactique + 1-heptanol)	32
III.4	Comparaison de la zone de miscibilité des trois systèmes : (Eau+ Acide lactique + solvants)	32
III.5	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction en acide lactique dans la phase aqueuse	33
III.6	Evolution des facteurs de séparations en fonction de la fraction en acide lactique dans la phase aqueuse	34
III.7	Corrélation de Hand pour les systèmes ternaires.	36
III.8	Corrélation d'Othmer-Tobias pour les systèmes ternaires.	36

Sommaire

Dédicace	I
Remerciements	IV
Résumé	V
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	VII
Sommaire	VIII
Introduction générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Solvants organiques	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Classification.....	4
I.1.3. Utilisations	5
I.1.4. Toxicités des solvants	6
I.1.5. Critères de choix du solvant.....	7
I.2. Solvants utilisés	8
I.2.1. Pentanol.....	8
I.2.1.1. Description et utilisation	8
I.2.1.2. Production	8
I.2.1.3. Propriétés physico-chimiques	8
I.2.2. 1-Butanol.....	9
I.2.2.1. Description et utilisation	9
I.2.2.2. Production	9
I.2.2.3. Propriétés physico-chimiques	9
I.2.3. Heptanol.....	10
I.2.3.1. Description et utilisation	10
I.2.3.2. Propriétés physico-chimiques	10
I.3. Processus d'extraction par solvant.....	10
I.3.1. Généralités	10
I.3.2. Présentation de l'extraction liquide-liquide	11
I.3.3. Mécanisme de l'extraction liquide-liquide	12
I.3.4. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide.....	12
I.3.5. Conventions et notations.....	13

I.3.5.1. Représentations des mélanges sur les diagrammes ternaires	13
I.3.5.1.1. Lecture des diagrammes ternaires.....	13
I.3.5.1.2. Règle des phases :	15
I.3.5.1.3. Types des diagrammes ternaires	15
I.3.5.1.4. Effet de la température sur les diagrammes ternaires	17
I.4. Méthodes d'extraction par solvant.....	18
I.4.1. Extraction à courant parallèle ou co-courant	18
I.4.2. Extraction à contre-courant.....	19
I.5. Évaluation du pouvoir de l'extraction par solvant.....	20
I.5.1. Coefficient de distribution	20
I.5.2. Facteur de séparation	21
I.6. Avantages et Inconvénients de l'extraction par solvant	21
I.6.1. Avantage	21
I.6.2. Inconvénients	21
Chapitre II : Etude expérimentale	
II.1. Produits utilisés.....	23
II.2. Matériels utilisés.....	23
II.3. Technique expérimentale.....	23
II.3.1. Mode opératoire.....	23
II.3.1.1. Détermination de la courbe de solubilité.....	23
II.3.1.2. Courbe d'étalonnage.....	24
II.3.1.3. Détermination des droites d'équilibres (Tie-line)	26
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Résultats expérimentaux des systèmes ternaires	28
III.1.1. Système (Eau (1) + acide lactique (2) + 1-Pentanol (3)).....	28
III.1.2. Système (Eau (1) + acide lactique (2) + 1- butanol (3)).....	29
III.1.3. Système (Eau (1) + acide lactique (2) + 1-Heptanol (3)).....	30
III.1.4. Comparaison entre les systèmes ternaires pour les trois solvants.....	32
III.2. Paramètres de suivi.....	33
III.2.1. Coefficient de distribution.....	33
III.2.2. Facteur de Séparation (S)	33
III.3. Corrélation des données d'équilibre.....	35
Conclusion générale	39
Références bibliographiques	41

Introduction Générale

Introduction générale

Les procédés de séparation (la distillation, l'extraction, l'absorption, la cristallisation, l'adsorption, les processus membranaires,...etc) ont une grande importance dans des divers secteurs industriels (chimiques, pharmaceutiques, pétrochimiques, raffinage,...) [1].

La séparation ou l'élimination des résidus organiques des flux de déchets rejetés par les industries a été importante du point de vue de la lutte contre la pollution et de la récupération des matériaux utiles. L'élimination des eaux usées contenant les acides organiques industriels les plus largement utilisés tels que l'acide acétique et l'acide lactique a été reconnue comme une dépense importante pour l'industrie et l'environnement [2].

L'acide lactique est un acide organique qui joue un rôle dans divers processus biochimiques. IL est utilisé dans l'industrie alimentaire comme additif (E270) en tant qu'antioxygène, acidifiant ou exhausteur de goût. Cet acide a gagné en importance dans l'industrie des détergents après les années 2000. C'est un bon détartrant, un dissolvant à savon et un agent antibactérien. Il est également avantageux sur le plan économique et s'inscrit dans une tendance vers des ingrédients plus sûrs et naturels pour l'environnement [1].

Plusieurs méthodes de séparation ont été employées pour récupérer les acides carboxyliques (acide lactique) à partir des solutions aqueuses et l'extraction liquide-liquide est l'un de ceux-ci.

L'extraction liquide-liquide est un processus industriel qui joue un rôle important et rentable en tant que processus de séparation et qui dépend des propriétés physiques et chimiques du solvant pour effectuer la séparation des mélanges liquides complexes, comme la récupération et la concentration des éléments métalliques, la purification des produits de valeur et l'élimination des contaminants dans les effluents. Cette technique séparative utilise la différence de concentration entre deux courants différents ou des phases différentes pour effectuer la séparation.

Ce travail s'intéresse à déterminer les données d'équilibre de l'effet du solvant sur le système ternaire {eau + acide lactique + solvant} en s'appuyant sur un travail expérimental au laboratoire. Les solvants utilisés sont le 1-butanol, 1-pentanol et 1-heptanol.

Le travail présenté dans cette mémoire sera organisé de la manière suivante :

- Une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du thème, trois chapitres et une conclusion générale.
- Le 1er chapitre intitulé Etude bibliographique : englobe tout ce qui concerne les solvants organiques et l'opération d'extraction (sa définition, ses avantages et inconvénients et ses applications...)[3].

- Une présentation des principaux produits utilisés, ainsi que le mode opératoire et les méthodes d'analyses feront l'objet du 2^{ème} chapitre.
- Dans le chapitre 3, nous serons présentés les résultats d'équilibre obtenus.
- Finalement, une conclusion générale de l'étude complètera cette mémoire de master.

Chapitre I
Etude
bibliographique

I.1. Solvants organiques

I.1.1. Définition

Les solvants organiques sont les composés chimiques ayant une structure moléculaire à base de carbone. Ceux-ci sont largement utilisés pour dissoudre des matériaux afin de créer une solution, ou même dans l'extraction d'un matériau à partir d'un autre matériau. En général, un solvant fait référence à la substance capable de dissoudre toute autre substance. Mais, étant à base de carbone, tous ces solvants ont des atomes de carbone dans la structure des composés. Prenons l'exemple du solvant organique benzène ayant six atomes de carbone présents dans le solvant organique.

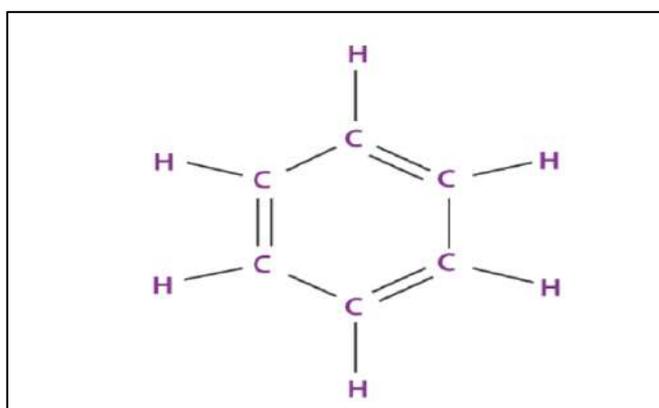


Figure I.1 : Structure du benzène.

Leur structure moléculaire d'un solvant organique contient toujours un atome de carbone et certains ont des atomes d'hydrogène. Ces solvants sont principalement classés en fonction de leurs structures moléculaires en tant que solvants naturels et synthétiques [1]. Le solvant joue un rôle transitoire en facilitant un processus ou en réalisant une tâche pour être ensuite évacué du procédé. Les solvants sont ainsi utilisés pour extraire (p. ex. industries chimique, pétrochimique, pharmaceutique et alimentaire), dissoudre (p. ex. dégraissage) et suspendre (p. ex. peintures) des substances généralement insolubles dans l'eau ou pour modifier les propriétés physiques d'un matériau (p. ex. diluant) [2].

I.1.2. Classification

Il n'existe pas de classement officiel des solvants. Ceux-ci peuvent être classés selon leurs similitudes de groupement chimiques : hydrocarbures aromatiques, alcools, esters, cétones, éthers... Mais la chimie vue précédemment semble plus intéressante classification selon les propriétés concernant l'extraction liquide-liquide.

➤ **Solvants portiques et polaires**

Ces solvants peuvent former des liaisons H, possèdent un fort moment dipolaire (μ élevé) et un fort pouvoir ionisant. Ils sont souvent miscibles à l'eau. Citons comme exemple l'acide formique ou les autres acides carboxyliques. Ce sont des solvants utilisés lors de back- extraction.

➤ **Solvants aprotiques et dipolaires**

Ce sont des solvants miscibles à l'eau le plus souvent, qui ne donnent et n'acceptent pas de liaisons H, et qui ont un fort pouvoir ionisant et un caractère dissociant. Ce sont par exemple l'acétonitrile, l'acétone ou le diméthylsulfoxyde.

➤ **Solvants aprotiques et apolaires**

Ces derniers ne forment pas de liaison H, présentent un moment dipolaire très faible et sont souvent non miscibles, toluène ou tétrachlorure de carbone.

➤ **Solvants aprotiques et peu polaires**

Ce sont des solvants intermédiaires. Ils possèdent un moment dipolaire faible et ne peuvent pas former de liaisons H.

On retrouve dans cette famille l'éther, le Thio- éther ou le tétrahydrofurane. Ces deux dernières familles de solvants seront préférentiellement utilisées en extraction liquide-liquide.

D'autres classifications sont disponibles, comme celle de Rohrschneider et Snyder qui Hildebrand selon les solubilités [3].

I.1.3. Utilisations

Un solvant organique désigne tout composé organique utiliser seul ou en association avec d'autres agents, sans subir de modification chimique, pour dissoudre des matières premières, des produits ou des déchets, ou utilisé comme agent d'extraction (extraction des principes actifs à base de plantes) et de séparation analytique ou préparative.

Au XIXe siècle, l'industrie a développé de nouveaux solvants. Avec eux, les chercheurs ont isolé des espèces chimiques de certaines plantes pour en faire le principe actif de médicaments (un anti-inflammatoire venant de la reine des prés, un anticancéreux).

Les solvants servent comme milieux réactionnels, agents de nettoyage pour dissoudre des salissures, ou comme dissolvant, disperser, correcteur de viscosité, correcteur de tension superficielle, plastifiant ou agent protecteur, adjuvants et diluants (peinture, vernis, encres, colles, pesticides), dégraissants (le perchloroéthylène qui est utilisé pour le nettoyage à sec), purifiants (parfums, médicaments), décapants (élimination des peintures, vernis, colles), support pour le conditionnement, le transport et la mise en œuvre de cosmétiques, peintures et encres [2].

I.1.4. Toxicités des solvants

Aucun solvant n'est inoffensif. Ils ont tous des effets sur la santé, variables selon les produits et la nature de l'exposition professionnelle, qui peuvent être locaux (picotements : sensations de piqûres, irritations) ou généraux (ou encore systémiques : vertiges, états ébriés, intoxications aiguës, coma...). Ces produits s'avèrent souvent dangereux pour l'environnement et la santé humaine. Les solvants peuvent pénétrer dans l'organisme de trois manières : voie respiratoire (grâce à leur volatilité), voie cutanée (quel que soit l'état de la peau), voie digestive (absorption accidentelle). Ils sont alors soit éliminés sous forme inchangée dans l'air expiré, soit fixés dans les tissus, soit métabolisés par le foie puis éliminés dans les selles, les urines et l'air expiré. Le foie a notamment pour rôle de transformer les substances étrangères telles que les solvants, en produits éliminables. Certaines étapes de cette transformation peuvent aboutir à des dérivés hautement toxiques. Les solvants peuvent provoquer des maladies de la peau, des lésions chroniques du cerveau et le cancer.

- Les homologues supérieurs du benzène (toluène, xylène) ont été incriminés dans la survenue d'un syndrome psycho-organique. Le toluène, le xylène et le styrène sont des narcotiques et des irritants cutanés et respiratoires. Le benzène est particulièrement toxique vis à vis de la moelle osseuse, d'où l'interdiction de son utilisation à des concentrations supérieures à 1%.
- Les hydrocarbures chlorés sont potentiellement hépto- et néphrologiques et ont une action déprimante sur le système nerveux central. Certains d'entre eux sont aussi toxiques pour le système nerveux périphérique. Certains dérivés des hydrocarbures aliphatiques (donnant naissance dans l'organisme à des époxydes) sont mutagènes et cancérigènes.
- Les alcools exercent une action narcotique et irritante. Leur inhalation peut provoquer des vertiges et des céphalées. Les vapeurs de butanol peuvent léser la cornée (membrane de l'œil).
- Bien que les cétones soient modérément toxiques, elles ont une action narcotique. Leméthyl-n-butylène provoque des neuropathies périphériques.
- Les éthers ont des propriétés anesthésiques et narcotiques. Certains sont hépatotoxiques. Les dérivés chlorés du méthyl-éther sont cancérigènes.

Des contacts répétés avec des solvants peuvent en outre avoir des effets sur le système nerveux, le sang (héma- toxicité, cancer), le foie ou les reins (insuffisances rénales ou hépatiques, cancers), le système de la reproduction (fertilité, grossesse), le système endocrinien et cardiovasculaire. Certains solvants peuvent aussi avoir des effets mutagènes, tératogènes et cancérigènes. Ces effets toxiques ou ces pathologies apparaissent parfois plusieurs années après l'exposition [2].

I.1.5. Critères de choix du solvant

Le choix du solvant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico chimiques ; cependant il est impératif que le solvant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer [4-6] :

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité dans l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique du solvant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- Une viscosité faible moins que 3 mPa.s ; la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière ;
- La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact moins efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.
- Une stabilité physico-chimique, le solvant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou de pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. Le solvant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seuls les solvants les moins volatils sont utilisés dans un appareillage ouvert.

I.2. Solvants utilisés

I.2.1. Pentanol

I.2.1.1. Description et utilisation

Le pentan-1-ol est un alcool alkylique qui est le pentane dans lequel un hydrogène de l'un des groupes méthyle est substitué par un groupe hydroxy. Il a été isolé de *Mélique ptelefolia*. Il a un rôle de métabolite végétal. C'est un alcool alkylique, un alcool primaire, un pentanol et un alcool gras primaire à chaîne courte.

Les principaux secteurs d'utilisation sont [7] :

- L'industrie pharmaceutique ;
- La fabrication des parfums et arômes ;
- La fabrication des peintures et vernis ;
- L'industrie chimique.

I.2.1.2. Production

Les pentanols, ou alcools amyliques, sont connus depuis longtemps dans l'alimentation l'industrie comme l'un des nombreux composés aromatiques produits au cours fermentation. Des études ont montré que les pentanols, ainsi que leurs aldéhydes, acides et esters apparentés, étant les plus abondants composants olfactifs et aromatiques des boissons fermentées [8]. En particulier, le 3-méthyl-1-butanol (alcool iso amylique) est souvent le principal composé d'arôme de fermentation après l'éthanol. Initialement, l'accent portait sur la façon dont ces composés affectaient le goût des aliments fermentés produits alimentaires, mais finalement, d'autres recherches ont été menées déterminer le mécanisme de leur production [9].

I.2.1.3. Propriétés physico-chimiques

Le tableau suivant résume quelques propriétés de 1-pentanol :

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques de 1-pentanol [7].

1-Pentanol	
Formule chimique	C ₅ H ₁₂ O
Masse molaire	88,1482 g/mol
Masse volumique	0,814 4 g·cm ⁻³
Température d'inflammation	300 °C
Temperature de fusion	-79 °C
Temperature d'ébullition	138 °C

I.2.2. 1-Butanol

I.2.2.1. Description et utilisation

Le butanol a pour formule chimique $C_4H_{10}O$. Il existe sous plusieurs formes appelées isomères (butanol-1, butanol-2, 2-méthylpropanol-1 et 2-méthylpropanol-2). Il entre également dans la composition de nombreux produits industriels tels que : solvants, adhésifs ou peintures... Il peut être synthétisé à partir de sucre, d'amidon ou de mélasse. Sa production à des tarifs/taux compétitifs en fait un produit industriel de premier plan.

L'alcool butylique (butanol-1) est utilisé comme solvant pour les peintures, les vernis et laques, les résines naturelles et synthétiques, les gommés, les huiles végétales, les colorants et les alcaloïdes. Il est employé comme intermédiaire dans la fabrication de produits pharmaceutiques et chimiques et dans diverses productions : cuir artificiel, textiles, verres de sécurité, colle caoutchouc, gomme-laque, imperméables, pellicules photographiques et parfums [10].

I.2.2.2. Production

Depuis les années 50, la majorité du butan-1-ol est produit par l'hydroformylation du propène (procédé oxo) pour former du butanal. Les catalyseurs habituels sont à base de cobalt ou de rhodium. Le butanal est ensuite hydrogéné pour produire le butan-1-ol. Une deuxième méthode pour produire du butan-1-ol est la carbonylation du propène avec du monoxyde de carbone et de l'eau. Autrefois, le butan-1-ol était produit à partir de crotonaldéhyde, qui peut être obtenu à partir d'éthanal. Le butan-1-ol peut aussi être produit par la fermentation de matière végétale par des bactéries. Avant les années 50, *Clostridium acetobutylicum* était utilisé en fermentation industrielle pour produire du butanol [11].

I.2.2.3. Propriétés physico-chimiques

Le tableau suivant résume quelques propriétés de 1-butanol :

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de butanol [10]

1-Butanol	
Formule chimique	C_4H_9OH
Masse Molaire	74,1216 g /mol
Masse volumique	$0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Température d'auto-inflammation	345°C
Température de fusion	-90 °C
Température d'ébullition	117 °C

I.2.3. Heptanol

I.2.3.1. Description et utilisation

L'heptan-1-ol est l'isomère de l'heptanol à chaîne carbonée linéaire (n-heptane) et dont le groupe hydroxyle est attaché au C7. C'est un liquide incolore qui est très peu soluble dans l'eau mais miscible dans l'éthanol et l'éther. Il a une odeur agréable et est utilisé en cosmétologie pour son parfum.

Ce heptanol est couramment utilisé dans des expériences d'électrophysiologie cardiaque pour bloquer les jonctions communicantes et augmenter la résistance axiale entre les myocytes. L'augmentation de la résistance axiale diminue la vitesse de conduction et augmente la sensibilité du cœur à l'excitation réentrante et l'arythmie soutenue [12].

n-Heptanol est un intermédiaire chimique utilisé dans la synthèse d'ingrédients cosmétiques d'origine végétale, tels que les émoullients et les tensioactifs. Il peut être utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication de plastifiants sans phtalate [13].

I.2.3.2. Propriétés physico-chimiques

Le tableau suivant résume quelques propriétés de 1-heptanol :

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de Heptanol [12]

1-Heptanol	
Formule chimique	C ₇ H ₁₆ O
Masse Molaire	116,2013 g /mol
Masse volumique	0,8188 g·cm ⁻³
Température inflammation	275 °C
Température de fusion	-34 °C
Température d'ébullition	175 °C

I.3. Processus d'extraction par solvant

I.3.1. Généralités

La séparation de phase implique le transfert de substances d'une phase à un autre. Lorsque deux phases sont mises en contact, elles ont tendance à échanger leurs constituants jusqu'à ce que la composition de chaque phase atteigne une valeur constante et lorsque cet état est atteint, les phases sont dites en équilibre. La composition en équilibre de deux phases est habituellement différente l'une de l'autre et cette différence permet de séparer les mélanges par distillation, extraction et autres procédés de mise en contact de phase.

Une manière de séparer efficacement un mélange de deux composés consiste à ajouter au mélange un troisième composé habituellement un composé polaire tel que l'acétate d'éthyle. La sélectivité résultante relative de l'espèce dans le mélange peut être utilisée pour concevoir des procédures de séparation via une extraction liquide-liquide. Alors que dans l'extraction liquide-liquide, des solvants sélectifs sont également requis, qui sont partiellement miscibles avec le mélange liquide à séparer [14-16].

I.3.2. Présentation de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé physique consiste à séparer un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. D'autre part, elle permet de transférer le soluté d'une phase liquide (L_0) vers une autre phase liquide non miscible (S_0), est une opération de transfert de matière sans transfert de chaleur [17].

On utilise le phénomène de la solubilité différente envers deux phases liquides, étant en général une solution aqueuse s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R) et l'autre une solution organique s'enrichit en soluté, elle est alors appelée extrait (E). Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes est différente et elles peuvent donc être séparées par décantation [18-20].

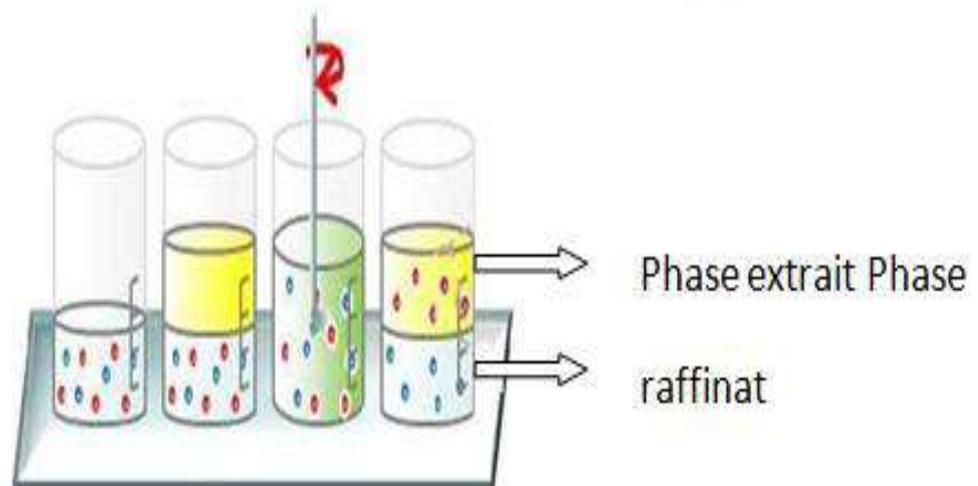


Figure I.2 : Schéma du processus d'extraction liquide-liquide [21].

I.3.3. Mécanisme de l'extraction liquide-liquide

Dans cette opération, il est essentiel que la solution d'alimentation et le solvant soient au moins partiellement si pas totalement non-miscibles et, essentiellement, trois étapes soient impliquées [22] :

- A) Mettre le mélange d'alimentation et le solvant en contact intime dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs) ;
- B) Séparation des deux phases résultantes par décantation gravimétrique ou centrifuge ;
- C) Déplacement et récupération du solvant dans chaque phase.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase [18].

La décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre [23].

I.3.4. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide

Les applications industrielles de l'extraction se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [24].

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie alimentaire, pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique, Le tableau ci-dessous donne une vue schématique des différentes applications dans les industries.

Tableau I.4: Applications de l'extraction liquide-liquide [24]

Industrie	Applications
Pétrochimique	<ul style="list-style-type: none"> ○ Production d'aromatiques ○ Purification du pétrole ○ Alkylation
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> ○ Synthèse de polymères, fibres, pesticides, herbicides ...
Alimentaire et Pharmaceutique	<ul style="list-style-type: none"> ○ Récupération des antibiotiques et vitamines ○ Purification des produits génétiques
Métallurgique	<ul style="list-style-type: none"> ○ Récupération et purification des métaux
Nucléaire	<ul style="list-style-type: none"> ○ Traitement des déchets
Environnementales	<ul style="list-style-type: none"> ○ Traitement des eaux polluées ○ Récupération et recyclage de sous-produits

I.3.5. Conventions et notations

I.3.5.1. Représentations des mélanges sur les diagrammes ternaires

I.3.5.1.1. Lecture des diagrammes ternaires

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 suivante rappelle les règles de lecture du diagramme.

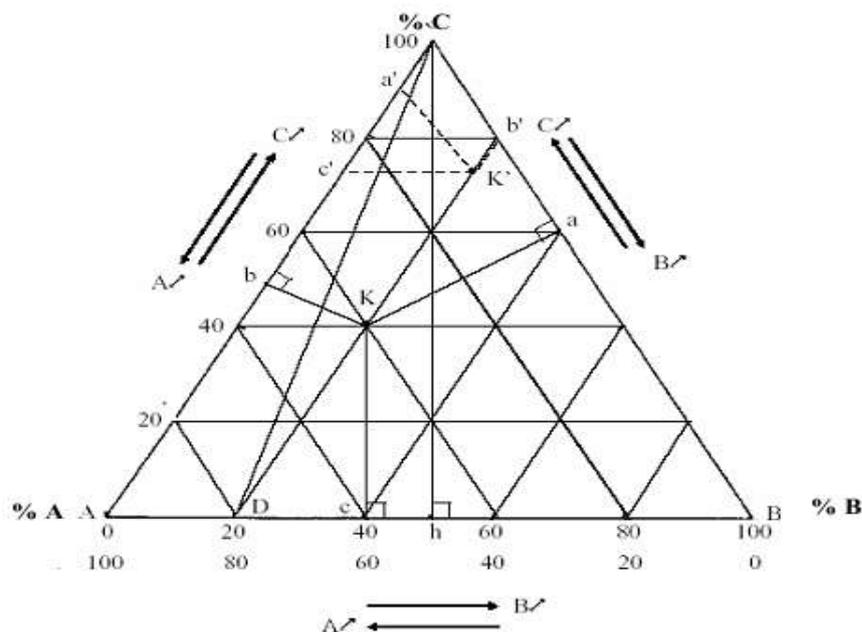


Figure I.3 : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations de différentes manières :

- Représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100% de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.
- Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations de différentes manières :

1- Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux cotés $K_a + K_b + K_c$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur 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 côté un 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 côtes du triangle $Ca' + Cb' + Cc'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC :

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

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

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

$$\% C = Cc' = 70\% C$$

3- Le point D représente un binaire contenant 80% de A et 20% de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C 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 AB restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique [25].

I.3.5.1.2. Règle des phases :

L'équilibre des phases est régi par une loi très importante due à W. GIBBS (1878) et que l'on connaît sous le nom de règle des phases. Cette règle se rapporte à l'équilibre des différentes masses homogènes constituant le système physique :

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

V : Le nombre de degrés de liberté.

C : Le nombre de constituants indépendants.

φ : Le nombre des phases.

Dans le cas typique de l'extraction liquide-liquide on a deux phases liquides et trois constituants (solvant, soluté, diluant), aussi, selon la règle des phases les systèmes ternaires présentent donc, trois degrés de liberté. C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la composition des constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par une seule variable c'est la composition (concentration) de l'un de ses constituants.

Le diagramme triangulaire équilatéral est le plus souvent employé pour la représentation des équilibres des systèmes ternaires [26].

I.3.5.1.3. Types des diagrammes ternaires

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 types de mélange suivant (figure (I.5)) :

- les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions.
- l'un des mélanges binaires présente une lacune (solubilité partielle) de miscibilité (Diagramme de 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).

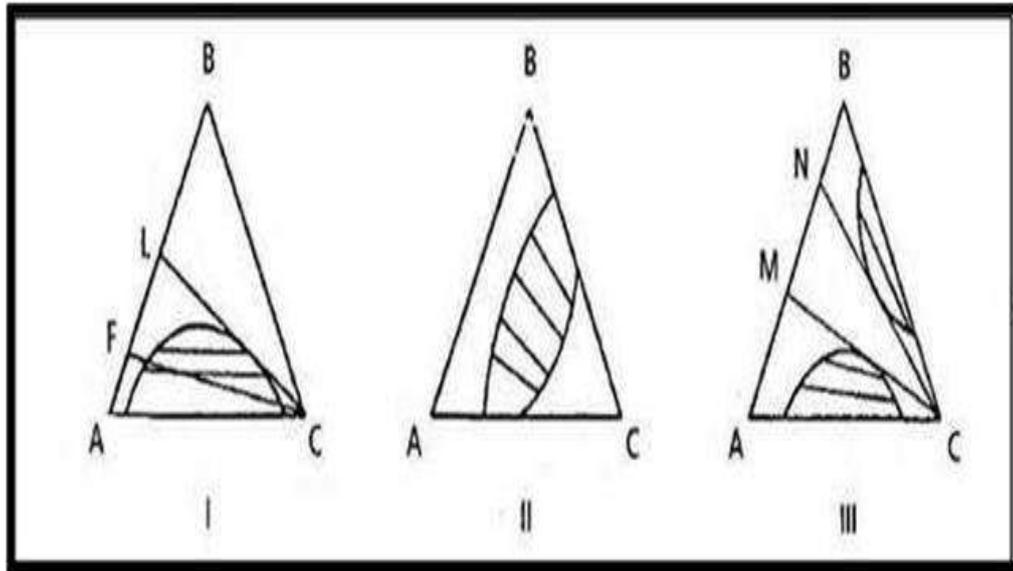


Figure I.4 : Diagramme de type des trois mélanges binaires.

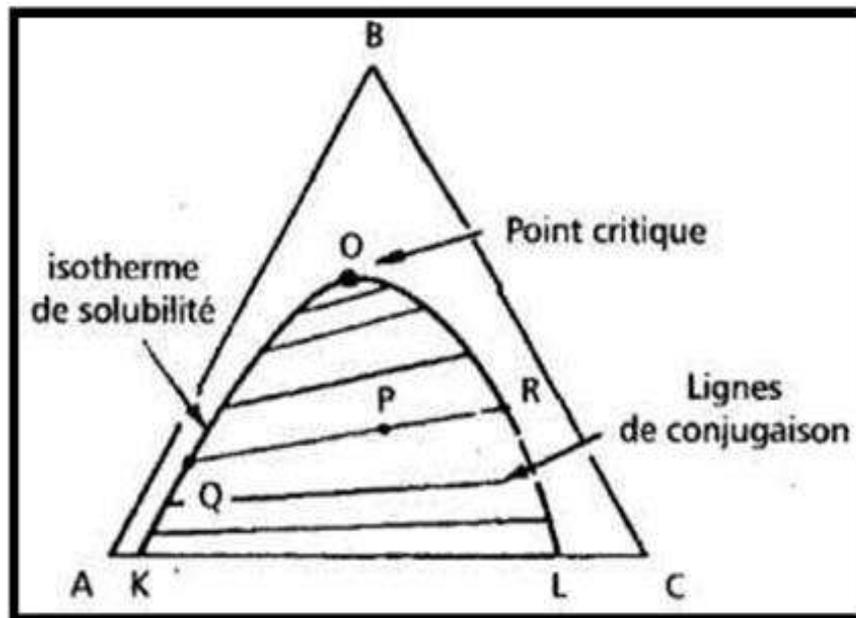


Figure I.5 : Type de systèmes ternaires.

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 (6), B est miscible en toutes proportions avec A et C mais A et C ne sont pas totalement miscibles.

La courbe binodale (ou l'isotherme de solubilité) partage le diagramme en deux régions ; en dessus 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 ternaires [27-28].

1.3.5.1.4. Effet de la température sur les diagrammes ternaires

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 $v=c+1-\phi$, 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 [29].

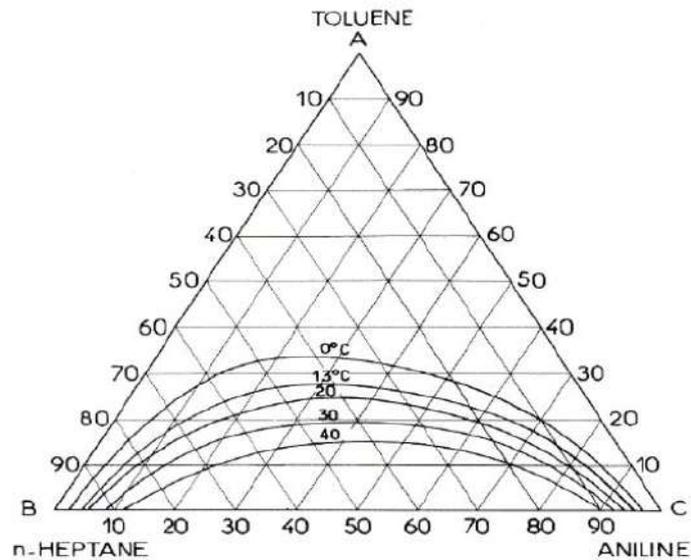


Figure I.6 : L'influence de la température sur la zone de miscibilité.

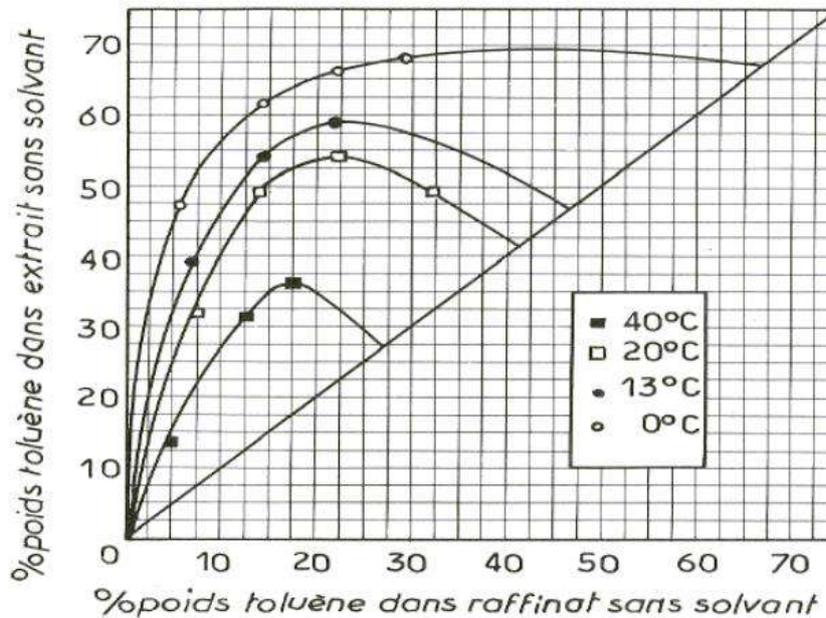


Figure I.7 : L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité.

I.4. Méthodes d'extraction par solvant

Il existe deux méthodes d'extraction d'un solvant :

I.4.1. Extraction à courant parallèle ou co-courant

Cette technique à son tour se divise en deux techniques ; extraction simple contact (un étage) ou à contact multiple (n étages) :

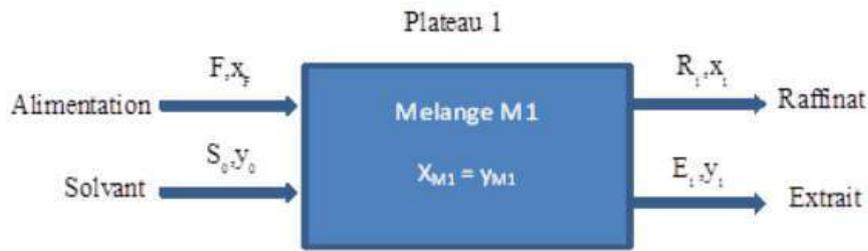


Figure I.8 : Schéma de l'extraction à un étage.

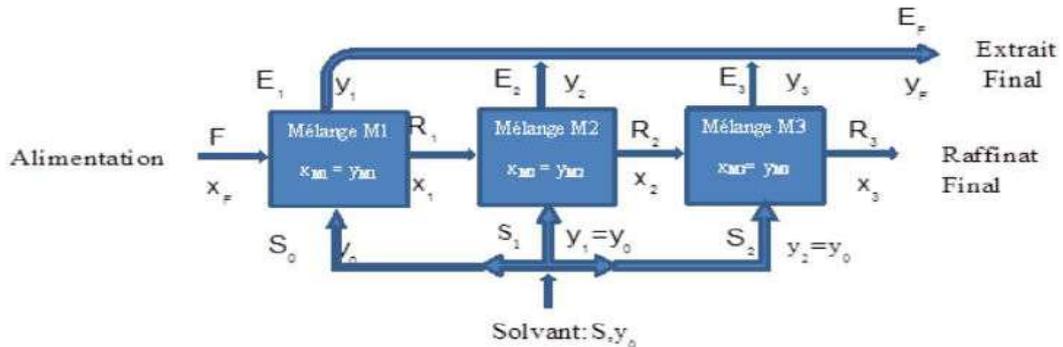


Figure I.9 : Schéma de l'extraction à trois étages.

I.4.2. Extraction à contre-courant

Selon le mode d'écoulement des liquides, deux types de contre-courant sont à considérer

- Le contre-courant à contact discontinu qui correspond au fonctionnement d'une suite discontinue d'étages de contact.
- Le contre-courant à contact continu qui est obtenu dans les appareils de remplissage type colonne, les deux phases s'écoulent en restant toujours en contact [30-31].

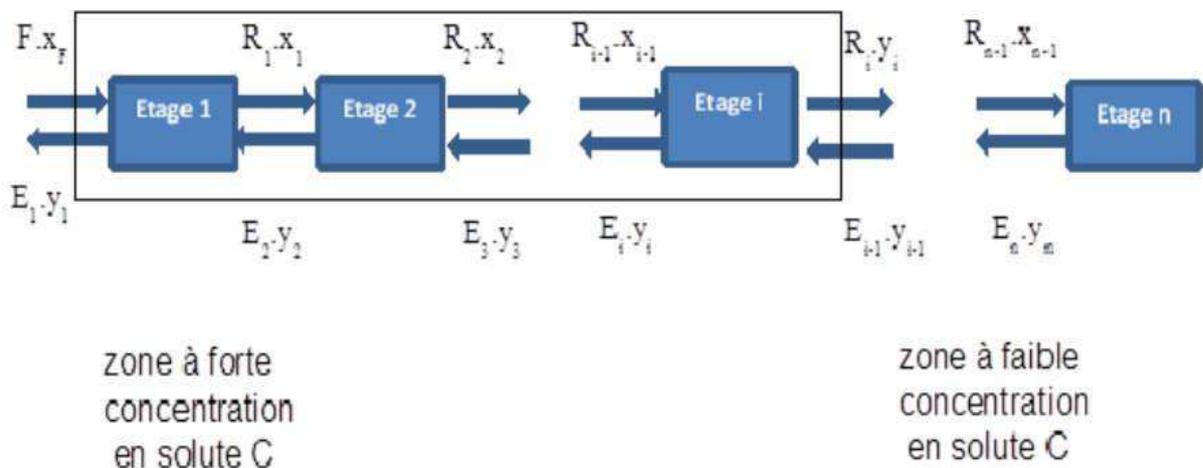


Figure I.10 : Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant.

I.5. Évaluation du pouvoir de l'extraction par solvant

I.5.1. Coefficient de distribution

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. Le partage d'un soluté entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution D_i qui se définit comme le ratio de la concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre [32]. Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence, leurs concentrations et la température

$$D_i = \frac{y_B}{x_B}$$

Où :

y_B et x_B : sont les titres en soluté dans les deux phases extrait et raffinat respectivement.

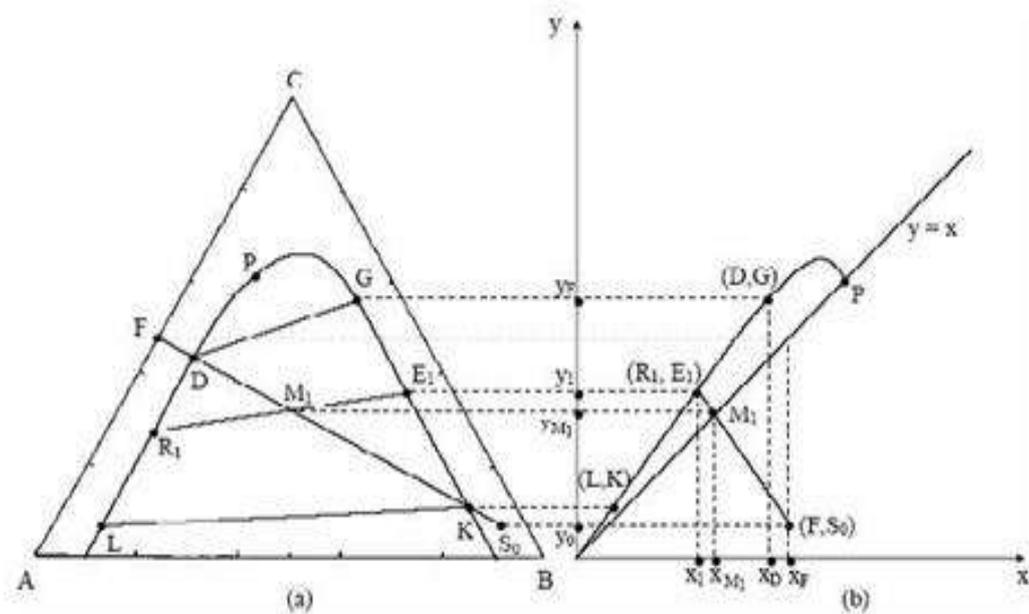


Figure I.11 : Courbe de distribution ou de partage.

On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre. La relation $y = f(x)$ est représentée par une courbe appelée *courbe de distribution* mentionnée dans la figure (I.12)

La courbe de distribution traduit la relation entre la teneur en soluté de l'extrait et celle du raffinat en équilibre. Il peut arriver que la courbe de distribution coupe la première bissectrice, on dit alors qu'il y a une solutropie.

Chaque point de la courbe représente un équilibre et se déduit de la position des droites d'équilibre sur le diagramme triangulaire [33].

I.5.2. 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 S :

$$S = \frac{D_2}{D_1}$$

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 autres par des facteurs de séparation satisfaisants [34].

I.6. Avantages et Inconvénients de l'extraction par solvant

I.6.1. Avantage

L'extraction présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.
- La concentration des échantillons : l'utilisation de solvant organique volatile permet la concentration du soluté par évaporation du solvant.
- La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes. La possibilité de travailler sur des matrices très variées.
- La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications.

I.6.2. Inconvénients

- La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples
- La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de par les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE.
- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel [35].

Chapitre II
Étude
expérimentale

Dans ce chapitre nous avons étudié expérimentalement l'effet de certains solvants (1-pentanol, 1-butanol et 1-heptanol) sur l'extraction de l'acide lactique.

A une température constante 22 °C et une pression atmosphérique. Toutes les expériences sont réalisées au niveau du laboratoire de CRAPC.

II.1. Produits utilisés

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

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés

Caractéristique Substance	Pureté (%)	Poids moléculaire "M" (g/mol)	Masse volumique (kg /m ³)
Pentanol (C₅H₁₂O)	98%	88,15	814
Butanol (C₄H₁₀O)	99.5%	74,12	810
Heptanol (C₇H₁₆O)	99%	116.2	819
Acide lactique (C₃H₆O₃)	98%	84.9	1326.6
Eau (H₂O)	99.99%	18	1000

II.2. Matériels utilisés

- ✓ Balance électrique (EMB 6002)
- ✓ Agitateur
- ✓ Réfractomètre
- ✓ Bécher
- ✓ Pipette
- ✓ Ampoule à décanter

II.3. Technique expérimentale

II.3.1. Mode opératoire

II.3.1.1. Détermination de la courbe de solubilité

Dans ce travail, la méthode du point de trouble a été appliquée pour obtenir les données de la courbe de solubilité. Les points de cette courbe ont été obtenus de la manière suivante :

Des mélanges binaires de concentration connue de deux composants miscibles (soluté + diluant) (1) ou (soluté + solvant) (2), sont préparés et pesés et on note ces poids (mi). Le troisième constituant soit le solvant (1) ou le diluant (2), est ajouté progressivement au mélange binaire à l'aide d'une pipette. Ce mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à l'apparition

d'un trouble, on pèse les nouveaux mélanges et on note ces poids (m_T). Toutes les pesées sont faites à l'aide d'une balance électrique (EMB 6002), avec une précision de $\pm 0,0001$ g). Et on mesure l'indice de réfraction (n_d) de ces nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

À partir de ces masses on calcule les fractions massiques de chaque constituant du mélange ternaire obtenu par la relation suivante :

$$x_i = \frac{m_i}{m_t}$$

Où

x_i : La fraction massique du constituant (i) ;

m_i : La masse initiale en (g) du constituant (i) ;

m_t : La masse totale en (g) du nouveau mélange (après titrage).

II.3.1.2. Courbe d'étalonnage

A partir des données expérimentales, on construit la courbe d'étalonnage qui permet de déterminer les compositions des mélanges, correspondant aux conodales.

Les figures suivantes représentent la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau, d'acide lactique et du solvant pour les trois systèmes étudiés.

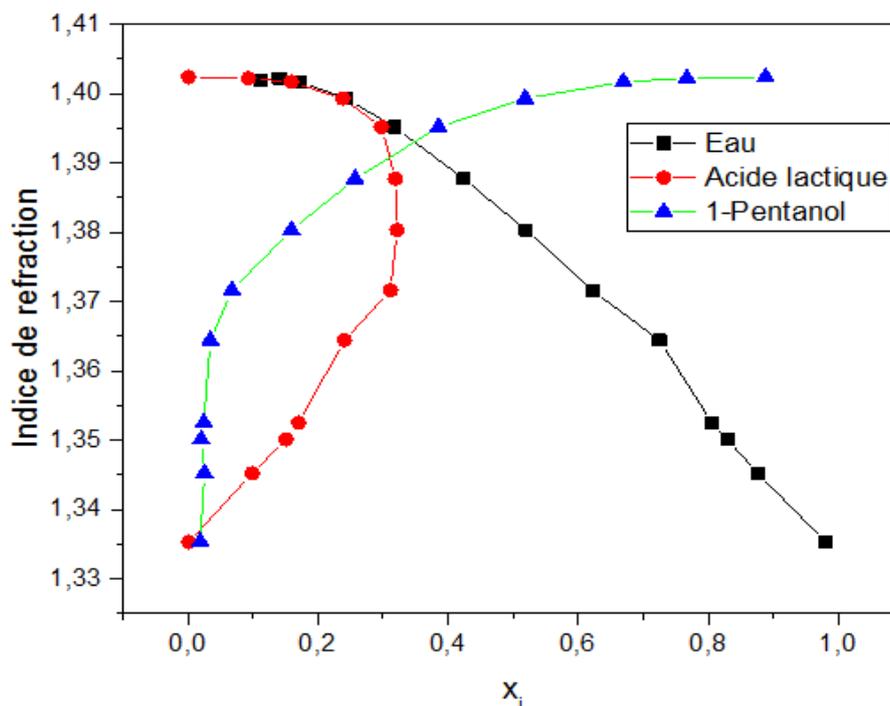


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du système eau - acide lactique - 1-pentanol.

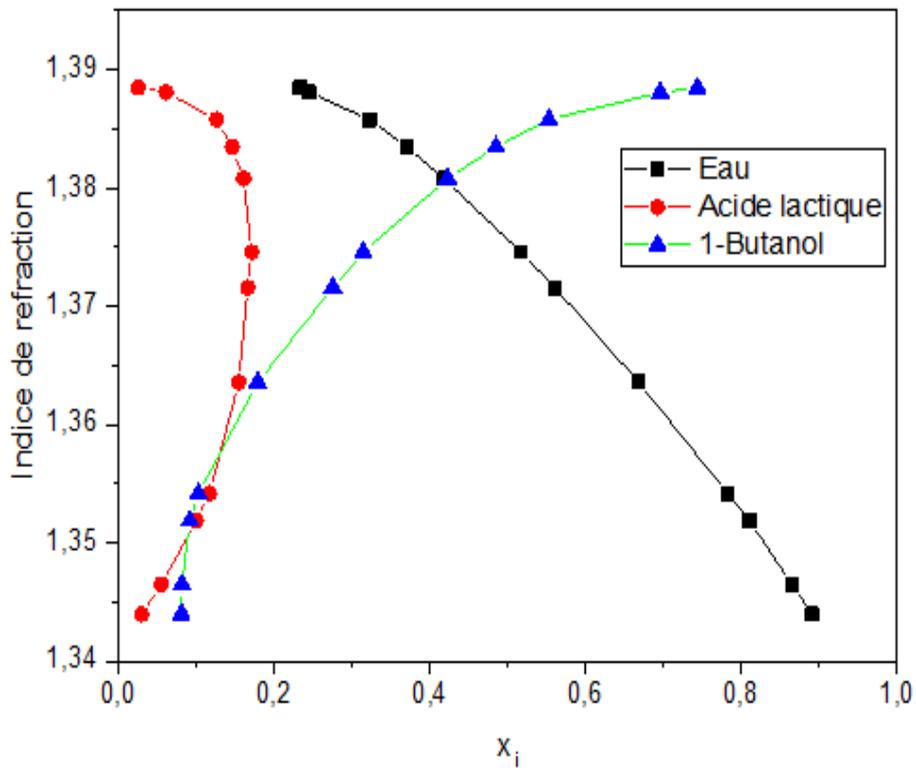


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du système eau - acide lactique - 1-butanol.

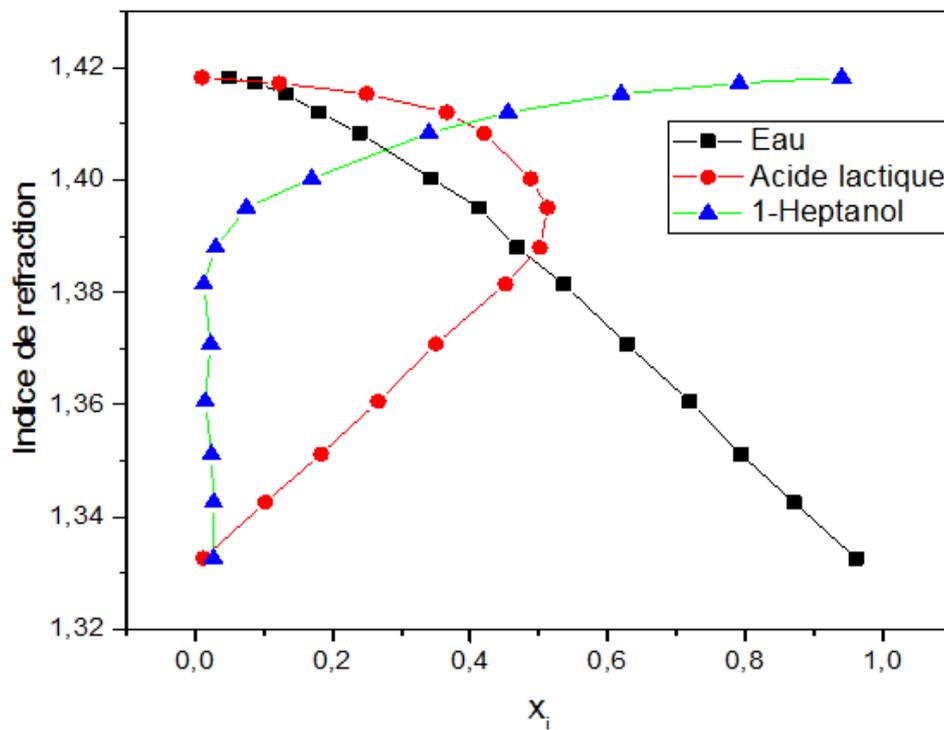


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du système eau - acide lactique - 1-heptanol.

II.3.1.3. Détermination des droites d'équilibres (Tie-line)

Des quantités connues de diluant, soluté et solvant de différentes concentrations sont mélangées dans un bécher. A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases et après 24 heures au repos dans des ampoules à décanter (d'une capacité de 250ml), les deux phases sont alors séparées par décantation.

Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

Les différentes étapes précédentes sont rassemblées dans la figure suivante :

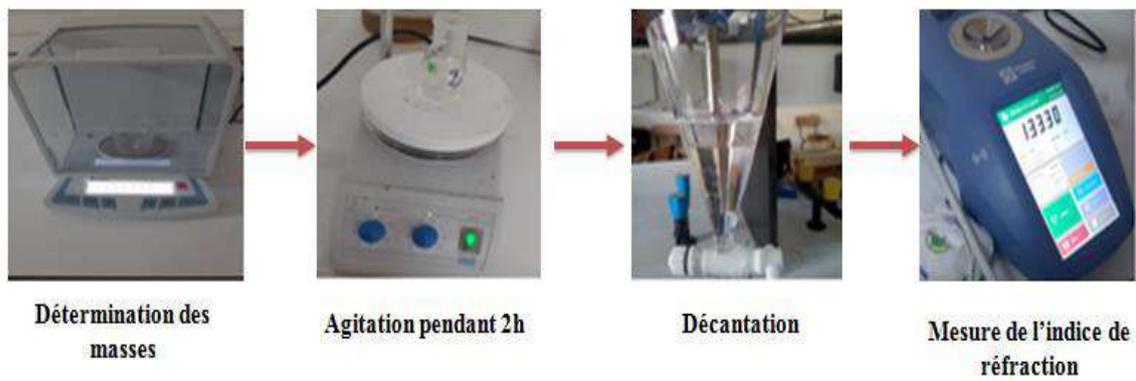


Figure II.4 : Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

Chapitre III
Résultats et
discussions

III.1. Résultats expérimentaux des systèmes ternaires

Les principaux résultats expérimentaux de l'extraction de l'acide lactique à partir d'une solution aqueuse par différents solvant (1-Pentanol, 1-Butanol et 1-Heptanol) seront présentés à 295.15 K et 1 atm puis discutés.

III.1.1. Système (Eau (1) + acide lactique (2) + 1-Pentanol (3))

Les résultats expérimentaux d'équilibre obtenus pour ce système sont présentés dans les tableaux et la figure montrés ci-dessus :

Tableau III.1 : Données expérimentales (courbe de miscibilité) du système ternaire (eau + acide lactique + 1-pentanol) à 22°C et pression atmosphérique.

x ₁	x ₂	x ₃	nd
0,9799	0,0011	0,019	1,3353
0,8757	0,0991	0,0252	1,3452
0,8291	0,1507	0,0202	1,3501
0,8055	0,17	0,0245	1,3525
0,725	0,2407	0,0343	1,3644
0,6212	0,3111	0,0677	1,3716
0,5198	0,3213	0,1589	1,3803
0,4241	0,3189	0,257	1,3877
0,3171	0,2976	0,3853	1,3952
0,2434	0,2383	0,5183	1,3993
0,1722	0,1586	0,6692	1,4017
0,1402	0,0929	0,7669	1,4022
0,1113	0,0009	0,8878	1,402

Tableau III.2 : Données d'équilibres expérimentales (tie-line) du système (eau + acide lactique + 1-pentanol) en fraction massique.

Raffinat			Extrait		
x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
0,9256	0,0547	0,0197	0,1193	0,0296	0,8511
0,8148	0,1608	0,0244	0,1402	0,0929	0,7669
0,7798	0,1934	0,0268	0,1704	0,1419	0,6877
0,7478	0,2218	0,0304	0,1917	0,1811	0,6272
0,7407	0,2254	0,0339	0,2037	0,1966	0,5997
0,6879	0,265	0,0471	0,2494	0,2423	0,5083

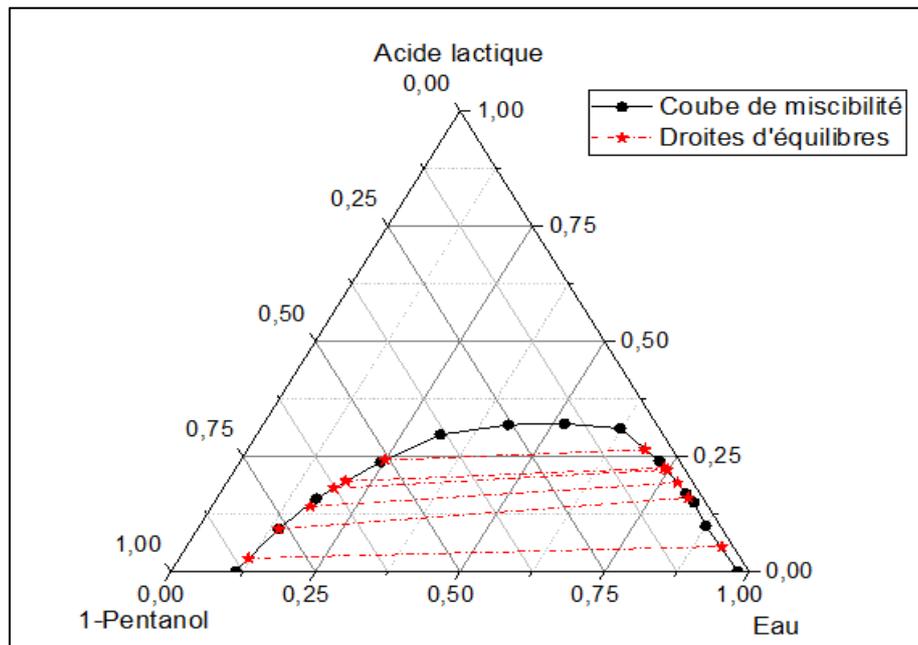


Figure III.1 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau + acide lactique + pentanol).

III.1.2. Système (Eau (1) + acide lactique (2) + 1- butanol (3))

Les résultats expérimentaux d'équilibre obtenus pour ce système sont présentés dans les tableaux et figures montrés ci-dessus :

Tableau III.3 : Données expérimentales (courbe de miscibilité) du système ternaire (eau + acide lactique + 1-butanol) à 22°C et pression atmosphérique.

x_1	x_2	x_3	nd
0,8905	0,0291	0,0804	1,344
0,8647	0,0544	0,0809	1,3465
0,8101	0,0991	0,0908	1,3519
0,7818	0,1161	0,1021	1,3542
0,6679	0,1537	0,1784	1,3636
0,5599	0,1653	0,2748	1,3716
0,5162	0,1701	0,3137	1,3746
0,4175	0,1602	0,4223	1,3808
0,3702	0,1454	0,4844	1,3835
0,322	0,1256	0,5524	1,3858
0,2441	0,0603	0,6956	1,3881
0,2325	0,0245	0,743	1,3885

Tableau III.4 : Données d'équilibres expérimentales (tie-line) du système (eau + acide lactique + 1-butanol) en fraction massique.

Raffinat			Extrait		
X1	X2	X3	X1	X2	X3
0,8905	0,0291	0,0804	0,2325	0,0245	0,743
0,8473	0,0684	0,0843	0,2442	0,0636	0,6922
0,825	0,0875	0,0875	0,2841	0,0946	0,6213
0,7913	0,113	0,0957	0,3083	0,1157	0,576
0,7232	0,1337	0,1431	0,3825	0,1486	0,4689

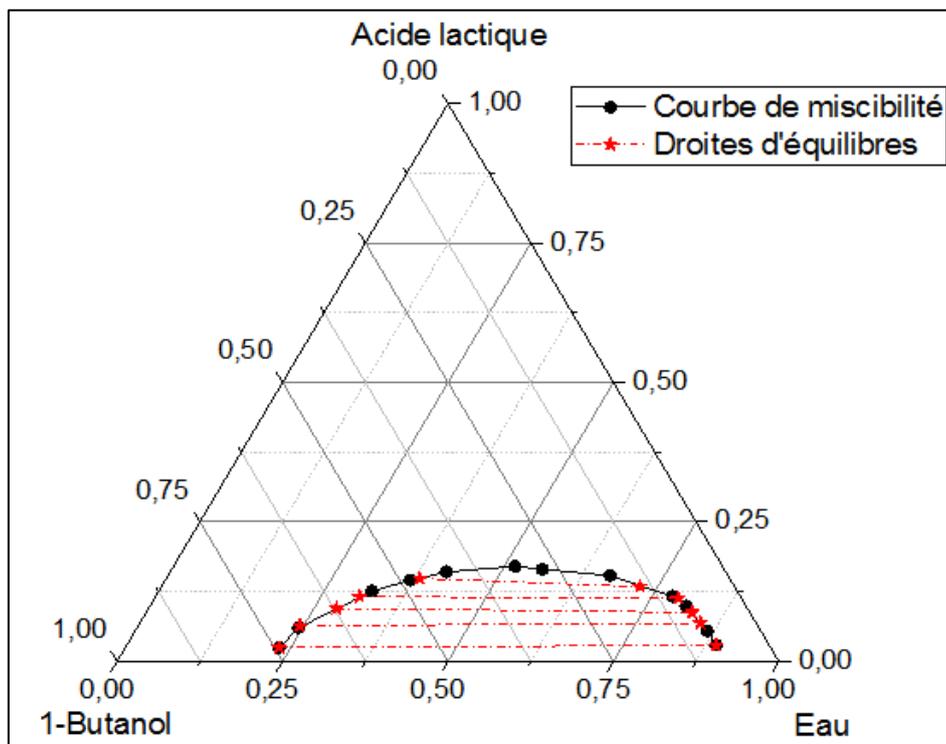


Figure III.2 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau + acide lactique + 1-butanol).

III.1.3. Système (Eau (1) + acide lactique (2) + 1-Heptanol (3))

Les résultats expérimentaux d'équilibre obtenus pour ce système sont présentés dans les tableaux et figures montrés ci-dessus :

Tableau III.5 : Données expérimentales (courbe de miscibilité) du système ternaire (eau + acide lactique + 1-heptanol) à 22°C et pression atmosphérique.

x ₁	x ₂	x ₃	nd
0,9611	0,0121	0,0268	1,3326
0,8704	0,1024	0,0272	1,3426
0,7931	0,183	0,0239	1,3512
0,7189	0,2663	0,0148	1,3606
0,6275	0,3499	0,0226	1,3708
0,5361	0,4511	0,0128	1,3815
0,4687	0,5011	0,0302	1,388
0,4131	0,5123	0,0746	1,3951
0,3428	0,4877	0,1695	1,4003
0,2397	0,4201	0,3402	1,4084
0,1795	0,3656	0,4549	1,4121
0,1313	0,2493	0,6194	1,4154
0,0866	0,1223	0,7911	1,4173
0,0501	0,0098	0,9401	1,4183

Tableau III.6 : Données d'équilibres expérimentales (tie-line) du système (eau + acide lactique + 1-heptanol) en fraction massique

Raffinat			Extrait		
x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
0,9105	0,061	0,0285	0,0496	0,0176	0,9328
0,7834	0,1969	0,0197	0,0712	0,0712	0,8576
0,6885	0,2939	0,0176	0,0878	0,1359	0,7763
0,5781	0,4075	0,0144	0,1165	0,2161	0,6674
0,5133	0,4671	0,0196	0,145	0,2871	0,5679

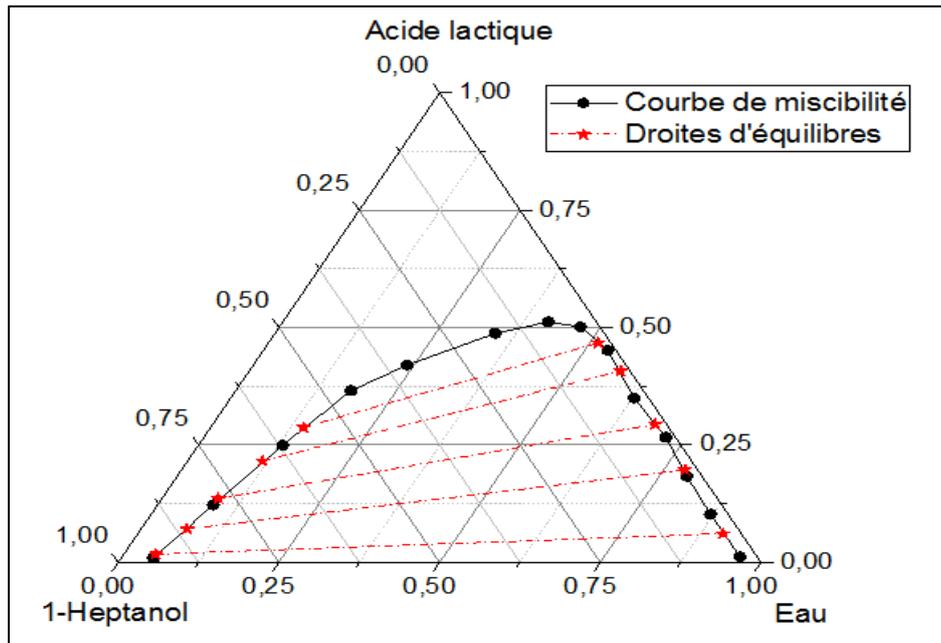


Figure III.3 : Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau + acide lactique + 1-heptanol).

Comme le montre les Figures III.1, III.2 et III.3, seulement l'un des mélanges binaires présente une lacune de miscibilité, ce qui les caractérise comme diagrammes du type I selon Treybal.

III.1.4. Comparaison entre les systèmes ternaires pour les trois solvants

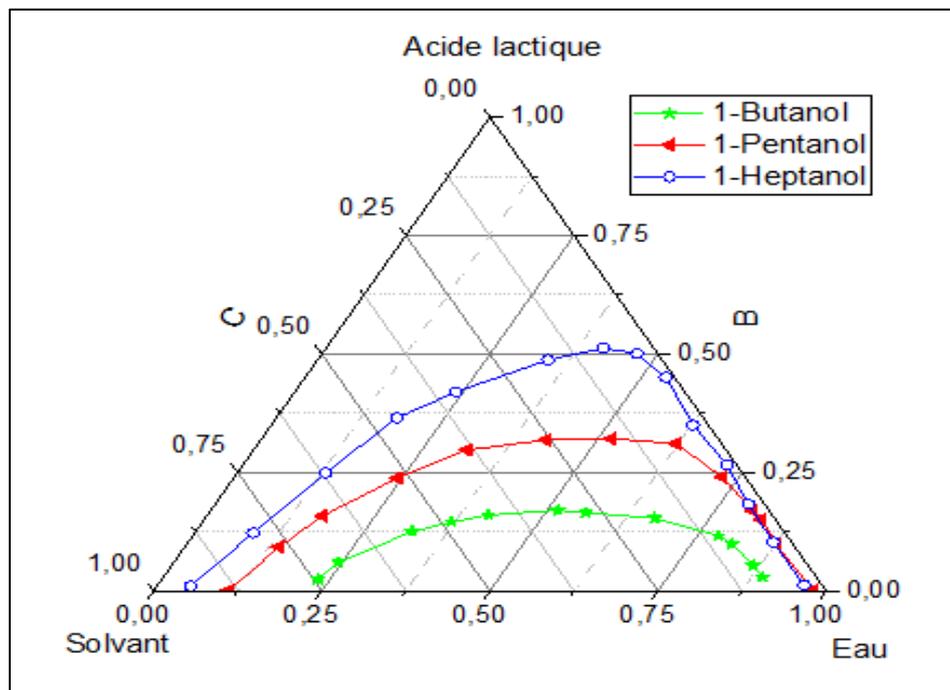


Figure III.4 : Comparaison de la zone de miscibilité des trois systèmes : (Eau+ Acide lactique + solvants).

Les diagrammes de phase de l'équilibre liquide-liquide de ces trois systèmes (figure III.4) montre que la zone d'immiscibilité dépend de la solubilité mutuelle de l'eau et des solvants organiques. Dans ces systèmes ternaires, l'eau est le plus soluble dans le système contenant le 1-butanol que dans les autres solvants. La zone d'immiscibilité augmente pour les systèmes étudiés suivant l'ordre 1-butanol <1-pentanol <1-heptanol.

III.2. Paramètres de suivi

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction. On définit alors les différents paramètres : le coefficient de distribution(D) et la sélectivité(S).

III.2.1. Coefficient de distribution

L'évolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en acide lactique dans la phase aqueuse pour les trois systèmes ternaires étudiés est tracée sur la figure.

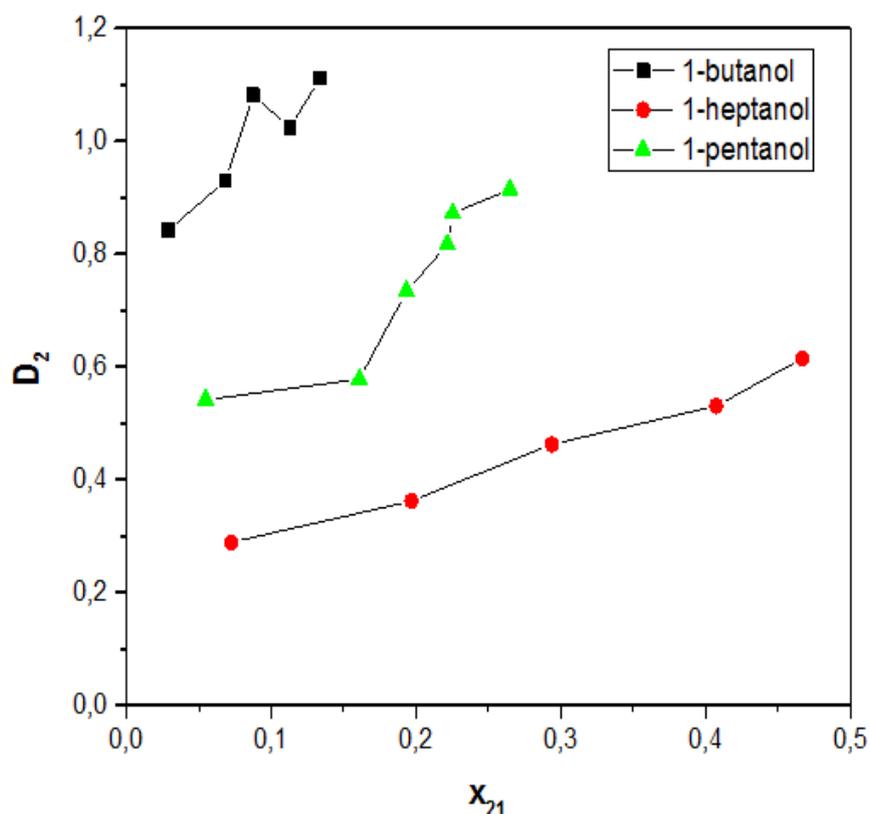


Figure III.5 : Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction en acide lactique dans la phase aqueuse.

III.2.2. Facteur de Séparation (S)

L'efficacité ou le pouvoir de l'extraction de l'acide lactique par solvant est donné par le facteur de séparation. Les valeurs de ce facteur doivent être supérieures à 1 et la séparation est d'autant plus complète que ce facteur de séparation est élevé.

Ces valeurs sont présentées dans le Tableau III.7 et sont également représentés dans la Figure III.6.

Tableau III.7 : Coefficients de distribution et facteurs de séparation du système (Eau (1) + acide lactique (2) + Solvant (3)) à T= 295.15 K

Systèmes ternaires	D ₁	D ₂	S
Eau + acide lactique + 1-butanol	0,2611	0,8419	3,2247
	0,2882	0,9298	3,2262
	0,3444	1,0811	3,1395
	0,3896	1,0239	2,6279
	0,5289	1,1114	2,1014
Eau + acide lactique + 1-pentanol	0,1289	0,5411	4,1984
	0,1721	0,5777	3,3576
	0,2185	0,7337	3,3577
	0,2564	0,8165	3,1851
	0,2750	0,8722	3,1716
Eau + acide lactique + 1-heptanol	0,0545	0,2885	5,2964
	0,0909	0,3616	3,9787
	0,1275	0,4624	3,6260
	0,2015	0,5303	2,6315
	0,2825	0,6146	2,1758

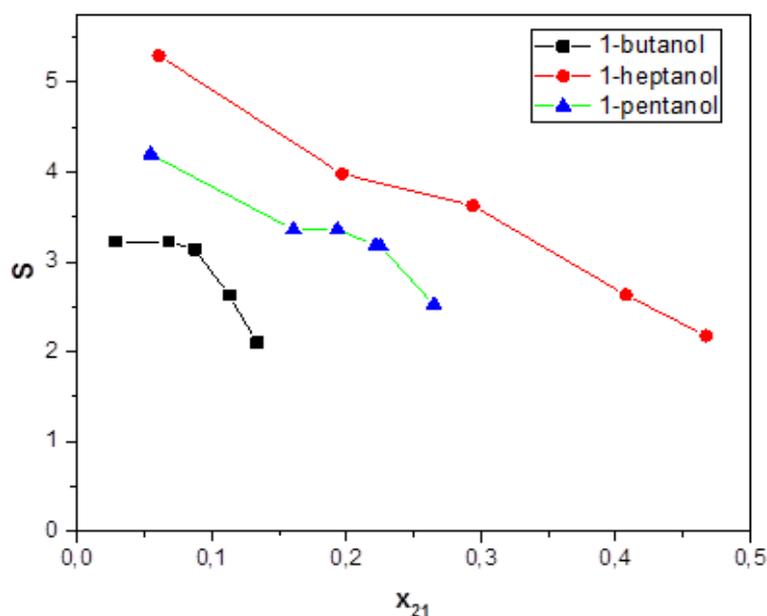


Figure III.6 : Evolution des facteurs de séparation en fonction de la fraction en acide lactique dans la phase aqueuse.

D'après les résultats du tableau (III.7) et la figure (III.6), on remarque que les valeurs du facteur de séparation sont supérieures à 1 ce qui confirme que l'extraction de l'acide lactique par ces trois solvants (1-pentanol, 1-butanol et 1-heptanol) est possible. Ces valeurs sont pour le 1-pentanol varie de 2,5219 et 4,1984, pour le 1-butanol varie entre 2,1014 et 3,2247 et pour le 1-heptanol varie entre 2,1758 et 5,2964. Le 1-heptanol a un facteur de séparation le plus élevé que les autres solvants ($S=5,2964$), c'est-à-dire il peut servir comme un solvant approprié pour la récupération de l'acide lactique à partir des solutions aqueuses.

III.3. Corrélation des données d'équilibre

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, Hand [36] (Eq.III.1) et Othmer-Tobias [37] (Eq.III.2). Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes :

$$\ln \left[\frac{x_{21}}{x_{11}} \right] = A + B \ln \left[\frac{x_{23}}{x_{33}} \right] \quad (\text{III.1})$$

$$\ln \left[\frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right] = C + D \ln \left[\frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right] \quad (\text{III.2})$$

Avec x_{i1} et x_{i3} les fractions du composé i (soit l'eau ou l'acide lactique) dans la phase aqueuse et organique, respectivement. A , B , C et D sont les paramètres des corrélations de Hand et d'Othmer-Tobias et respectivement.

Les corrélations sont montrées sur les figures (III.7) à (III.8). Les coefficients de corrélation et les valeurs du facteur de corrélation (R^2) ont été déterminés par la méthode des moindres carrés où déterminé directement par l'ORIGINE 15.

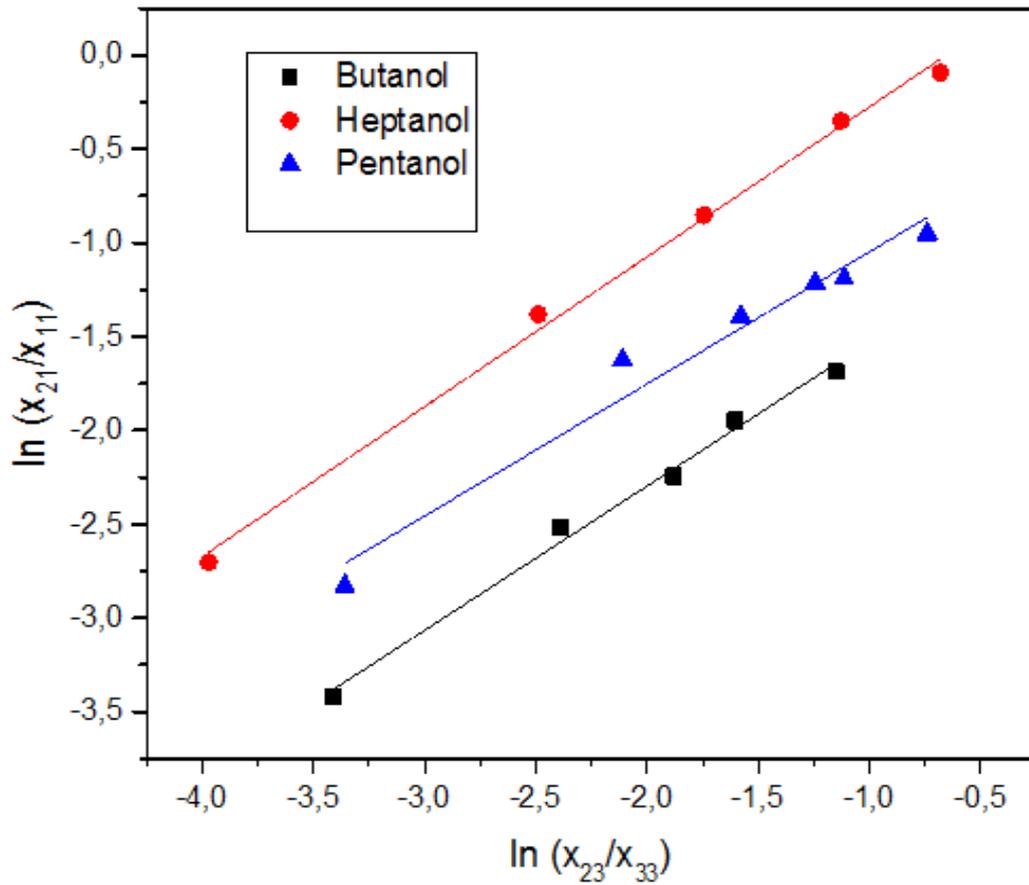


Figure III.7 : Corrélation de Hand pour les systèmes ternaires.

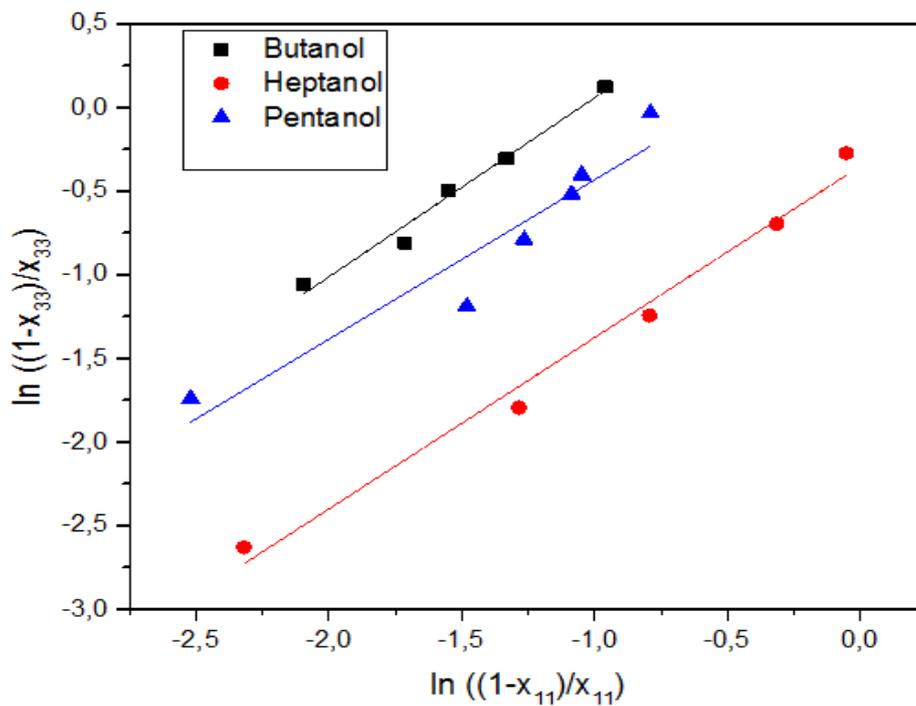


Figure III.8 : Corrélation d'Othmer-Tobias pour les systèmes ternaires.

Le tableau (III.8) présente la fiabilité de notre résultat expérimentale. Ces résultats ont été confirmés par deux corrélations Othmer-Tobias et Hand.

Tableau III.8 : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système

Corrélations Systèmes	Hand	Othmer-Tobias
Eau + acide lactique + 1-butanol	A= -0.7585 B= 0.7689 R ² = 0.9901	C= 1.1294 D= 1.071 R ² = 0.9749
Eau + acide lactique + 1-pentanol	A= -0.3426 B= 0.7046 R ² =0.96	C= 0.5221 D= 0.9536 R ² = 0.9011
Eau + acide lactique + 1-heptanol	A= 0.5236 B= 0.7988 R ² = 0.9949	C= -0.3509 D= 1.0249 R ² = 0.9805

Un facteur de corrélation (R²) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales. D'après le tableau (III.8) (les valeurs de coefficient de corrélation R²), la corrélation des données d'équilibre par Hand est donner des valeurs de facteur de corrélation (R²) plus élevés par rapport Othmer-Tobias.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Dans ce travail, des mesures expérimentales ont été effectuées pour étudier et comprendre le comportement des équilibres de phase des systèmes (eau + acide lactique + 1-butanol), (eau + acide lactique + 1-pentanol) et (eau + acide lactique + 1-heptanol), l'étude de ces systèmes a été faite pour un but d'examiner l'efficacité de chaque solvant pour la séparation de l'acide lactique à partir des solutions aqueuses.

Le calcul de coefficient de distribution et le facteur de séparation montre que la séparation de l'acide lactique est possible. Le solvant 1-Heptanol donne un meilleur facteur de séparation que les autres solvants ; c-à-d que le solvant 1-Heptanol est plus efficace pour extraire l'acide lactique.

Finalement, les données d'équilibre de tie-line pour les systèmes ternaires 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*

Références bibliographiques

- [1] P. A. Schweitzer, “Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers”, McGraw Hill, USA, 1979.
- [2] D. Bégin , M. Gérin, “Solvants industriels. Les grandes familles de solvants organiques”. Chp.2 Utilisation et aspects physico-chimiques. Ed.Masson ,2002 :13-38.
- [3] INRS, “Les solvants organiques, Fiches solvants ” , Institut national de recherches et sécurité. In: 4220 E (ed.) 2009.
- [4] E. Sabolova , S. Schlosser, J. Martak ,“ Liquid-liquid equilibria of butyric acid in water plus solvent systems with trioctylamine as extractant”, J. Chem. Eng. Data., 46, (2001), 735- 745.
- [5] T. Kirsch, G. Maurer, “Distribution of citric, acetic and oxalic acids between water an organic solution of tri-n-octylamine, Fluid Phase Equilibria ”, 129, (1998), 235-266.
- [6] R.W. Cusack, “Apply liquid-liquid Extraction to today’s Problems”, Chem. Eng. Prog., April (1996), 94-103.
- [7] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Pentanol>
- [8] C.R. Soccol, A.B.P .Medeiros, L.P.S. Vandenberghe, A.L. Woiciechowski, “Flavor compounds produce by fungi, yeast, and bacteria”, In: Hui YH, Chandan RC, Clark S, Cross N, Dobbs J, Hurst WJ, Nollet LML, Shimoni E, Sinha N, Smith EB, Surapat S, Titchenal A, Toldra F (eds) Handbook of food products manufacturing. Wiley-Interscience, Hoboken, 2007, pp 179–191
- [9] J. Sikkema, J.A. De bont B. Poolman, “Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons. Microbiol”, 1995, Rev 59:201–222.
- [10] N. Bonnard, M. T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, O. Schneider et P. Serre , “base de données fiches toxicologiques ”, n°80 PDF www.inrs.fr/fichetoxbutanol ,2011,page 1-8.
- [11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Butan-1-ol#:~:text=4%20R%C3%A9f%C3%A9rences_Production,le%20butan%2D1%2Dol. Dernier accès : 10/05/2022.
- [12] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Heptan-1-ol>. Dernier accès : 10/05/2022.

- [13] <https://www.arkema.com/global/fr/products/productfinder/product/technicalpolymers/oleris/oleris-n-heptanol/> Dernier accès : 10/05/2022.
- [14] H. Renon et J.M. Prausnitz, “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures”. *AIChE J.*, 14: 135-144, 1968.
- [15] R. Rappel, L. M. Nelson de Góis et S. Mattedi, “Liquid–liquid equilibria data for systems containing aromatic+ nonaromatic+ sulfolane at 308.15 and 323.15 K”. *Fluid Phase Equilibria*, 202-263, 2002.
- [16] M. Mohsen-Nia, H. Modaress, F.S. Doulabi F. et H. Bagheri. *J. Chem. Thermodynamics*, 37:1111-1118, 2005.
- [17] S. M. Waals, “Chemical Process Equipments-Selection and Design”, Ed. Elsevier, p.483-485, 1990.
- [18] A . Aidaoui, “Etude Expérimentale et Modélisation de l’effet du sel sur l’équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau + Acide Acétique + Solvant). Thèse de Doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra, 2018.
- [19] J. L. Humphrey et G. E. Keller II, “Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement ”, Ed. Dunod, p.105-114, 2001.
- [20] J. F. Richardson, J. H. Harker et J.R Backhurst , *Chemical Engineering*, Volume 2, 5th edition, Ed. Butterworth-Heinemann, p. 721-728, 2002.
- [21] http://www.icsm.fr/index.php?pagendx=app_140&p=2945. Dernier Accès: 12/05/2022.
- [22] J. P. Wauquier, “Le raffinage de pétrole: procédés de séparation”, tome 2, Ed. Technip, p.65-67, 1998.
- [23] T.M. Letcher,” *Thermodynamics solubility and environmental issues*”. Elsevier, p.88- 91, 2007.
- [24] A. Bouraqadi idrissi, “Extraction par solvant : Étude et modélisation du Système Tributylphosphate-Acides Monocarboxyliques”,Thèse de Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [25] A. Aidaoui, “Etude expérimentale de l’effet de sel sur l’équilibre liquide-liquide des

- systèmes (Eau+Acide Acétique +Dichlorométhane)”, thèse de Magistère, Université Mohamed Khider – Biskra,2012.
- [26] N. Labeled , “ Expérimentation et modélisation des équilibres entre les phases liquides (Application de l’équation NRTL)” ,Thèse de Doctorat en sciences en chimie industrielle , Université Mohamed Khider – Biskra, 2018.
- [27] S. Belfar et D.M. Bida , “ Étude expérimentales et corrélation des systems Ternaire”, Mémoire de Master,Université Kasdi Merbah – Ouargla, 2017.
- [28] E. Koller, “ Aide-mémoire, Génie chimique”, 3e édition, DUNOD, Paris ,page 202,2002.
- [29] J. Schwartzenuber ,“ Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, EMAC. Couverture géographique, France, 2010.
- [30] P. Wuithier, “ Raffinage et Génie Chimique ,Tome 1”,Deuxième Edition Technique, Paris. France,1972.
- [31] J.P. MOULIN, Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.
- [32] A. Merzougui, “Etude expérimentale et prédictive de l’équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline ”, Mémoire de Magistère, Université Mohamed Khider – Biskra, 2010.
- [33] S. Ismail Kilbaslar, S. Sahin et M. Bilgin, “Liquid-liquid equilibrium of (water + propionic acid + alcohol) ternary systems”. J. Chem. Thermodynamics, 38:1503-1509, 2006.
- [34] M. Timedjehdine, A. Hasseine, H. Binous, O. Bacha et M. Attarakih, “Liquid-liquid equilibrium data for water + formic acid + solvent (butyl acetate, ethyl acetate, and isoamyl alcohol) at T = 291.15 K”. Fluid Phase Equilibria, 415 : 51-57, 2016.
- [35] M. Timedjehdine, ” Etude expérimentale et modélisation des systèmes (eau + acide carboxylique +solvants) ”, Thèse de Doctorat en chimie industrielle,Université Mohamed Khider – Biskra, 2016.
- [36] D.B. Hand, “Dimeric distribution“, J. Phys. Chem. 34: 1961-2000, 1930.
- [37] D.F. Othmer, P.E. Tobias. “Liquid -liquid extraction data -toluene and acetaldehyde

Systems”, Ind. Eng. Chem. 346: 90-692, 1942.