



N° d'ordre
N° de série

**FACULTE DES SCIENCES
ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie organique physico-chimie et moléculaire

Par : HADJ SEYD Abdelkader

Thème

Simulation du rendement et du coefficient de distribution dans une extraction liquide-liquide

Soutenu publiquement le : 02 / 07 /2007

Devant le jury composé de :

Mr. L.SEGNI	Maître de conférence	Université de Ouargla	Président
Mr. M.LAHRACH	Maître de conférence	Centre Universitaire Djelfa	Examineur
Mr. M.SAIDI	Professeur	Université de Ouargla	Examineur
Mr. M.KORICHI	Maître assistant	Université de Ouargla	Invité
Mr. T.LANEZ	Professeur	Université de Ouargla	Rapporteur

Juillet 2007

ملخص

تطرقنا في هذا العمل إلى وضع برنامج معلوماتي يسمح بحساب نسب التوزيع و مردودية عملية الإستخلاص سائل-سائل لأجل التكهّن مسبقا للظروف المناسبة أو غير المناسبة لإجراء هذه العملية، مع دراسة تغيرات القيم المذكورة بدلالة أهم العوامل المؤثرة في عملية الإستخلاص، و هذا في حالة الإستخلاص البسيط (إستخلاص المواد المحايدة كيميائيا) أو في حالة الإستخلاص المتفاعل (إستخلاص المعقدات، الأحماض و الأوسن)، سواء بالنسبة لمادة واحدة أو لخليط من هذه المواد. يمكن أيضا بواسطة البرنامج حساب ثابت توزيع المواد بين المذيب و الماء، إما بطريقة "ريكر" أو بدلالة ذوبانية المادة المستخلصة. كما يمكن البحث عن هذه القيمة في قاعدة بيانات أعدت لهذا الغرض، تحتوي على أكثر من 2000 قيمة معامل توزيع للمواد الأكثر استعمالا في المخبر في مذيبات مختلفة. قاعدة البيانات سهلة الولوج و قابلة للتغيير و الإثراء بالنسبة للمواد أو المذيبات عل حد السواء. لغة البرمجة المستعملة ، "دلفي".

الكلمات الدالة

إستخلاص سائل-سائل، توزيع، مردودية، بسيط، متفاعل، معامل التوزيع، مذيب، ذوبانية، دلفي.

Résumé

Dans ce travail on propose d'élaborer un logiciel permettant de calculer le(s) rendement(s) et le(s) taux de partage dans une extraction liquide-liquide afin de prévoir dans quelles conditions cette opération est favorable, défavorable ou impossible en étudiant la variation de ces entités en fonction des paramètres influençant sur l'extraction, dans le cas d'une extraction simple (extraction de produits neutres) ou lorsque celle-ci est réactive (extraction de complexes, acides ou bases), pour un ou plusieurs constituants. On peut aussi calculer à l'aide du logiciel, le coefficient de partage d'une substance entre deux solvants, soit par la méthode de fragmentation de Rekker, ou en fonction des solubilités. La valeur de celle-ci peut aussi être cherchée dans une base de donnée élaborée à cet effet, comportant plus de 2000 valeurs du coefficient de partage des substances courantes en laboratoire, dans différents solvants. Cette base de donnée est facilement accessible et peut être modifiée ou enrichie par d'autres nouvelles substances ou de nouveaux solvants. Le langage de programmation utilisé est "Delphi".

Mots clés

Extraction liquide-liquide, partage, rendement, simple, réactive, coefficient de partage, solvant, solubilité, Delphi.

Abstract

In this work we suggest elaborating a software allowing to calculate the yield and the partitioning rate in a liquid-liquid extraction, and predict in which conditions this operation is favourable, unfavourable or impossible by studying the variation of these entities according to the parameters influencing on the extraction, in the case of a simple extraction (extraction of neutral products) or when this one is reactive (extraction of complexes, acids or bases), for one or many constituents. We can also calculate by the software, the coefficient partition of a substance between two solvents, that is by the fragmentally method of Rekker or according to the solubility. We can also search its value in a data base elaborated for this purpose, containing more than 2000 values of coefficient partition for common substances in laboratory, in various solvents. The data base is easily accessible and can be modified or enriched by new substances or new solvents. The used programming language is "Delphi".

Keywords

Liquid-liquid extraction, partitioning, yield, simple, reactive, coefficient partition, solvent, solubility, Delphi.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à l'esprit de mon défunt père, ma mère, ma femme, mes frères et sœurs chacun par son nom, à toute ma famille et à tous mes amis.

Abdelkader Hadj Seyd

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur LANEZ.T, Professeur à l'université de Ouargla, de m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche et d'avoir été mon directeur de mémoire, ainsi pour sa plus grande disposition et ses conseils qui m'ont permis de progresser dans les meilleures conditions pendant ce mémoire. Qu'il soit ici vivement remercié.

Je remercie vivement Monsieur le Dr LADJEL.S Maître de conférence à l'université de Ouargla qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je suis également très reconnaissant envers les membres de jury, Monsieur SAIDI.M, Professeur à l'université de Ouargla, Mr le Dr LAHRACH.M, Maître de conférence au centre universitaire de Djelfa qui m'ont fait le plaisir d'examiner ce travail et participer à la soutenance de thèse.

Je tiens à remercier en particulier monsieur KORICHI.M Maître assistant à l'université de Ouargla pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer mon logiciel, ainsi que pour sa participation au jury.

Mes remerciements vont encore à ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail en particulier mon collègue de travail Mr NEMER.M. Je souhaite également adresser mes remerciements aux collègues de travail de la DRC, notamment le directeur régional Mr HACINI.D.

Et en fin je n'oublie pas d'adresser mes remerciements, à tous mes enseignants en post graduation et camarades de promotion en reconnaissance de leur soutien moral lors de ma formation.

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Liste des équations	IV
Nomenclature	VII
Introduction générale	01

Chapitre I Généralités sur l'extraction liquide-liquide

I-1	Introduction	04
I-2	Principe	04
I-3	Matériel	05
I-4	Mise en œuvre	05
I-5	Applications industrielles	08
I-6	Avantages de l'extraction liquide-liquide	09

Chapitre II Phénomène de partage

II-1	Définition	10
II-2	Constante de partage	10
II-3	Historique de la constante de partage	12
II-4	Détermination de la constante de partage	14
	II-4-1 Méthodes expérimentales	14
	II-4-1 -1 Méthode des flacons agités	14
	II-4-1-2 Détermination par HPLC	15
	II-4-2 Prédiction du logK	15
	II-4-2-1 Méthode de substitution de HUNSCH	16
	II-4-2-2 Méthode fragmentale de REKKER	16
II-5	Paramètres influençant sur la constante de partage	20
II-6	Taux de partage	23

Chapitre III Extraction simple

III-1	Extraction simple	24
III-2	Taux de partage	24
III-3	Rendement d'extraction	24
III-5	Extraction successive	26
III-6	Expression du rendement d'une extraction successive	26

Chapitre IV Extraction réactive d'un seul constituant

IV-1	Extraction réactive	28
IV-5	Extraction des complexes	28
IV-5-1	Complexes se dissociant en une seule étape	28
IV-5-1-1	Taux de partage	28
IV-5-1-2	Représentation graphique de logD en fonction de pL	30
IV-5-1-3	Rendement de l'extraction	32
IV-5-1-4	Représentation graphique de la relation du rendement	32
IV-5-2	Complexes se dissociant en plusieurs étapes	34
IV-5-2-1	Taux de partage	34
IV-5-2-2	Représentation graphique de logD en fonction de pL	35
IV-5-2-3	Rendement d'extraction	37
IV-5-2-4	Représentation graphique de la relation du rendement	37

Chapitre V Extraction réactive d'un mélange

V-1	Mélange de deux constituants	40
V-1-1	Taux de partage	40
V-1-2	Représentation graphique de logD en fonction de pL	41

	V-1-3 Rendement d'extraction	43
	V-1-4 Représentation graphique de la relation du rendement d'extraction	44
V-2	Cas de plusieurs constituants	47
	V-2-1 Taux de partage	47
	V-2-2 Représentation graphique de logD en fonction de pH	48
	V-2-3 Rendement d'extraction	49
	V-2-4 Représentation graphique de la relation du rendement d'extraction	49

Chapitre VI Manuel d'utilisation du programme

VI-1	Présentation du programme	51
VI-2	Organigramme	53
VI-3	Installation du programme	55
VI-4	Utilisation du programme EXTRACT	55
	VI-4-1 Accès au programme	55
	VI-4-2 Cas d'une extraction simple	56
	VI-4-3 Cas d'une extraction réactive d'un seul constituant	58
	VI-4-4 Cas d'une extraction réactive d'un mélange de constituants	61
VI-5	Sous programme de calcul de K	64
	VI-5-1 La méthode fragmentale de Rekker	64
	VI-5-2 Méthode des solubilités	66
VI-6	Base de données des LogK	67
	VI-6-1 Recherche de K dans la base de donnée	67
	VI-6-2 Modification dans la base de donnée	68

*Chapitre VII**Cas pratiques*

VII-1	Sous programme de calcul de K	78
VII-2	Calcul des rendements et de taux de distribution	80
	VII-2-1 Cas d'une extraction simple	80
	VII-2-2 Cas d'une extraction réactive	82
	Conclusion et recommandations	86
	Références bibliographiques	88
	Annexe 1 Liste des solvants	90
	Annexe 2 Impression des résultats (cas d'une extraction simple)	91
	Annexe 3 Impression des résultats (cas d'une extraction réactive).....	92

Liste des figures

Figure	Page
I-1 Ampoule de décantation	05
I-2 Différentes étapes de l'extraction liquide-liquide	07
II-1 Répartition d'un liquide entre deux phases	10
IV-1 Variation de logD en fonction de pL pour un complexe se dissociant en une seule étape	31
IV-2 Variation du rendement d'extraction d'un complexe se dissociant en une seule étape	33
IV-3 Variation de logD en fonction de pL pour un complexe se dissociant en plusieurs étapes	36
IV-4 Variation du rendement en fonction de pL pour un complexe se dissociant en plusieurs étapes	38
V-1 Variation du logD en fonction de pL pour un mélange de deux complexes	42
V-2 Variation du rendement en fonction de pL pour un mélange de deux complexes	46
V-3 Variation du logD en fonction de pL pour un mélange de plusieurs complexes	48
	Variation du rendement en fonction de pL pour un mélange de plusieurs complexes
	50
VI-1 Menu principal du programme EXTRACT	56
VI-2 Feuille de calcul du rendement pour une extraction simple	57
VI-3 Représentation graphique du rendement pour une extraction simple et répétitive	58
VI-4 Feuille de calcul du rendement et du taux de partage pour une extraction réactive à un constituant	59
VI-5 Représentation graphique du rendement et du taux de partage pour une extraction réactive à un constituant	60
VI-6 Explication schématique de l'utilisation du zoom (sélection)	61

VI-7	Explication schématique de l'utilisation du zoom (après sélection)	61
VI-8	Représentation graphique de logD pour une extraction réactive à un constituant	62
VI-9	Feuille de calcul du rendement et du taux de partage pour une extraction réactive à plusieurs constituants	63
VI-10	Représentation graphique du rendement d'extraction pour une extraction réactive à plusieurs constituants	64
VI-11	Représentation graphique du taux de partage pour une extraction réactive à plusieurs constituants	65
VI-12	Sous programme de calcul du coefficient de partage par la méthode de Rekker	66
VI-13	Sous programme de calcul du coefficient de partage en utilisant les rapport des solubilités	67
VI-14	Recherche de K dans la base de donnée	69
VI-15	Menu principal de la base de donnée	70
VI-16	Fiche de saisie de nouvelle substances	71
VI-17	Fiche de modification des substances	72
VI-18	Fiche d'affichage des listes des substances	73
VI-19	Mode de recherche d'une substance ou un solvant donnée	74
VI-20	Fiche de recherche d'une substance par Id	75
VI-21	Fiche de recherche d'une substance par formule brute	76
VI-22	Mode d'impression de la liste des substances ou des solvants	77
VI-23	Menu aide de EXTRACT	78

Liste des tableaux

Tableau		Page
II-1	Valeur des lipophilies de différents fragments	18
II-2	Termes correctifs de la formule de REKKER	19
II-3	Valeurs des K_{ow} pour certains composés organiques	22
VI-1	Cas d'extraction traités par le programme EXTRACT	53
VII-1	Résultats de calcul de $\log K$ par le programme EXTRACT	80
VII-2	Résultats de calcul du programme EXTRACT pour une extraction simple	82
VII-3	Résultats de calcul du programme EXTRACT pour une extraction d'un acide faible	84
Annexe1	Liste des solvants	88

Liste des équations

Equation	Page	
II-1	Coefficient de partage en fonction des concentrations	11
II-2	Expression de l'enthalpie de transfert en fonction de K	11
II-3	Formule de Hertz	13
II-4	Formule de Hunsch	16
II-5	Formule de Rekker	17
II-6	Equation du taux de partage	23
II-7	taux de partage pour une substance ne réagissant pas en phase aqueuse	23
II-8	valeur du taux de partage dans le cas idéal	23
III-1	Expression générale du taux de partage d'un constituant A	24
III-2	Expression du rendement d'extraction d'un constituant A	25
III-3	Expression du rendement d'une extraction simple	25
III-4	Expression du rendement d'une extraction simple pour $V_e=V_s$	25
III-5	Expression du rendement d'extraction en fonction de KD	25
III-6	Fraction extraite après une extraction	26
III-7	Fraction restante en phase aqueuse après une extraction	26
III-9	Quantité extraite après une extraction	26
III-10	Quantité restante en phase aqueuse après i extractions	27
III-11	Expression du rendement d'une extraction successive	27
IV-1	Expression de la constante de dissociation d'un complexe	28
IV-2	Expression du taux de partage d'un complexe	29
IV-3	Expression de la concentration d'un complexe en phase aqueuse	29
IV-4	Expression de la concentration d'un complexe en fonction de K_c	29
IV-5	Expression du taux de partage d'un complexe en fonction des concentrations et de K_c	29

IV-6	Expression du KD en fonction des concentrations du complexe	29
IV-7	Expression finale du taux de partage d'un complexe	30
IV-8	Expression de logD d'un complexe	30
IV-9	Expression de logD pour $pL > pKc$	30
IV-10	Expression de rendement d'extraction d'un complexe	32
IV-11	Expression de rendement d'extraction pour $pL < pKc$	32
IV-12	Expression de rendement d'extraction pour $pL > pKc$	32
IV-13	Expression de la constante de première dissociation du complexe ML_n	34
IV-14	Expression de la constante de deuxième dissociation du complexe	34
IV-15	Expression de la constante de nième dissociation du complexe	34
IV-16	Expression de la concentration d'un complexe en phase aqueuse	34
IV-17	Expression de la concentration d'un complexe en introduisant les Kc	34
IV-18	Expression du taux de partage d'un complexe se dissociant en plusieurs étapes	35
IV-19	Expression de logD d'un complexe se dissociant en plusieurs étapes	35
IV-20	Expression de logD d'un complexe pour pL entre pKc_1 et pKc_2	35
IV-21	Expression de logD d'un complexe pour pL entre pKc_2 et pKc_3	36
IV-22	Expression de logD d'un complexe pour $pL > pKc_n$	36
IV-23	Rendement d'un complexe se dissociant en plusieurs étapes	37
IV-24	Expression du rendement après arrangement	37
IV-25	Expression de rendement d'extraction pour $pL < pKc_1$	37
IV-26	Expression du rendement pour pL entre pKc_1 et pKc_2	37
IV-27	Expression du rendement pour pL entre pKc_2 et pKc_3	38
IV-28	Expression du rendement pour $pL > pKc_n$	38
V-1	Expression du taux de partage du complexe M_1L_n	40
V-2	Expression du taux de partage du complexe M_2L_n	40
V-3	Expression du taux de partage du complexe M_1L_n après arrangement	41
V-4	Expression du taux de partage du complexe M_2L_n après arrangement	41
V-5	Expression du logD du complexe M_1L_n	41
V-6	Expression du logD du complexe M_1L_n pour $pL < pKc_1$	41

V-7	Expression du logD du complexe M_1L_n pour $pL > pKc_1$	41
V-8	Expression du logD du complexe M_2L_n	42
V-9	Expression du rendement du complexe M_1L_n	43
V-10	Expression du rendement du complexe M_2L_n	43
V-11	Expression du rendement du complexe M_1L_n pour $pL < pKc_1$	44
V-12	Expression du rendement du complexe M_2L_n pour $pL < pKc_1$	44
V-13	Expression du rendement du complexe M_1L_n pour $pL < pKc_1$	44
V-14	Expression du rendement du complexe M_2L_n pour $pL < pKc_1$	44
V-15	Expression du rendement de M_1L_n pour pL entre pKc_1 et pKc_2	45
V-16	Expression du rendement de M_2L_n pour pL entre pKc_1 et pKc_2	45
V-17	Expression du rendement de M_1L_n pour $pL > pKc_2$	45
V-18	Expression du rendement de M_2L_n pour $pL > pKc_2$	45
V-19	Expression du taux de partage d'un complexe M_iL_n du mélange	47
V-20	Expression du taux de partage d'un complexe M_iL_n du mélange	47
V-21	Expression du logD d'un complexe M_iL_n du mélange	48
V-22	Expression du rendement d'un complexe M_iL_n du mélange	49

Nomenclature

A	: Substance extraite ou soluté
a_n	: Nombre de fragments identiques dans la molécule dans la formule de Rekker
[A] _e	: Concentrations du constituant A dans la phase aqueuse
[A] _s	: Concentrations du constituant A dans la phase organique
Σ [A] _e	: Somme des concentrations de toute forme de A dans la phase et aqueuse
Σ [A] _s	: Somme des concentrations de toute forme de A dans la phase et organique
C_M	: Terme correctif appelé constante magique dans la formule de Rekker
D	: Taux de partage
f_n	: Constante fragmentale hydrophobe
i	: Nombre d'extractions effectuées
k	: Entier qui dépend de la structure de la molécule dans la formule de Rekker
K	: Coefficient de partage
K_c	: Constante de dissociation d'un complexe
K_{c1}	: Constante de première dissociation d'un complexe
K_{c2}	: Constante de deuxième dissociation d'un complexe
K_{cn}	: Constante de nième dissociation d'un complexe
K_a	: Constante d'acidité d'un acide
K_b	: Constante basicité d'une base
K_D	: Coefficient de partage apparent
K_{ow}	: Coefficient de partage d'une substance dans le système octanol/eau
K_{RH}	: Coefficient de partage de la molécule RH
K_{RX}	: Coefficient de partage de la molécule RX
L	: Ligand
[L]	: Concentration du ligand
logK	: Lipophilie d'une substance donnée
M^{+n}	: Ion métallique d'un complexe ML_n

$[M^{+n}]$: Concentration de l'ion métallique du complexe ML_n
ML_n	: Forme moléculaire d'un complexe
$[ML_n]$: Concentration du complexe ML_n
n	: Nombre de ligands du complexe
nF	: Quantité qui reste dans la phase aqueuse après une extraction
pH	: $-\log[H^+]$
pL	: $-\log[L^-]$
pKc	: $-\log Kc$
R	: Rendement d'extraction (sauf dans l'équation de Hertz où R désigne la constante des gaz parfait)
T	: Température
X_0	: Quantité de la substance au départ dans la formule de Hertz
X	: Quantité extraite de la substance dans la formule de Hertz
V_e	: Volume de la phase aqueuse
V_s	: Volume de la phase organique

Symboles grecs

$\Delta G^\circ_{\text{transfert}}$: Enthalpie de transfert de A de la phase aqueuse à la phase organique
Π_{Corr}	: Terme correctif tenant compte de l'effet entraîné par les ramifications
Π_X	: Paramètre de Hunsch
$\mu_e(A)$: Potentiel chimique de A dans la phase aqueuse
$\mu_s(A)$: Potentiel chimique de A dans la phase organique
$\mu^\circ(A)$: Potentiel chimique standard de A dans la phase aqueuse
$\mu^\circ_s(A)$: Potentiel chimique standard de A dans la phase organique
μ	: Moment dipolaire
ϵ	: Constante diélectrique

Introduction générale

L'estimation du rendement de l'extraction liquide-liquide d'un composé chimique, ainsi que la prévision de la valeur de son taux de partage entre les phases présentes dans le mélange, sont les facteurs les plus déterminant de l'opération d'extraction, ces entités varient en fonction de plusieurs paramètres notamment, les volumes des deux phases, la nature du milieu et celle du constituant à extraire, les concentrations des différents composés présents en solution ainsi que les coefficients de partage de la substance à extraire entre les deux phases. Les relations exprimant ces entités sont purement théoriques.

Pour une extraction réactive les paramètres les plus influençant sont la concentration en ligands pour les complexes, et le pH pour les acides et les bases [1]. Ces relations deviennent de plus en plus longues et compliquées au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de constituants en solution, ou si ceux-ci réagissent avec les solvants.

Le but de ce travail est l'élaboration d'un programme informatique permettant de calculer le(s) rendement(s) et le(s) taux de partage lors d'une extraction liquide-liquide et de prévoir dans quelles conditions cette opération est favorable, défavorable ou impossible toutefois en étudiant la variation de ces entités en fonction des paramètres susmentionnés, et de visualiser ces variations en les schématisant à l'aide d'une représentation graphique, dans le cas d'une extraction simple (extraction de produits neutres) ou lorsque celle-ci est réactive (extraction de complexes, acides, bases ou ampholytes) .

Le programme offre aussi la possibilité de calcul du coefficient de partage d'une substance entre deux solvants, en cas d'indisponibilité de la valeur de celle-ci, et cela par deux méthodes distinctes, la première est la méthode fragmentale de Rekker [2], qui consiste à subdiviser la molécule du soluté en fragments dont les valeurs de lipophilie sont connues et stockées d'avance dans une base de donnée intégrée à ce programme, la sommation est faite automatiquement y compris les corrections nécessaires selon la nature et la famille de la molécule considérée.

La deuxième se base sur la solubilité de la substance à extraire dans les deux phases considérées.

Le programme est doté d'une base de donnée comportant les coefficients de partage de plus de 1000 substances courantes en laboratoire, dans 36 solvants d'extraction les plus usuels, facilitant ainsi l'utilisation de ce programme et évitant par ailleurs à son utilisateur une recherche bibliographique préalable.

Cette base de donnée peut être modifiée ou enrichie par d'autres nouvelles substances ou de nouveaux solvants, elle en peut contenir jusqu'à 100.000 valeurs.

Le langage de programmation utilisé est Delphi, c'est un outil très puissant de programmation sous Windows, Delphi a été mis en évidence en 1993 par la société Borland [3], Delphi est un compilateur-licier Pascal couplé à un environnement de développement visuel, c'est pour cela qu'il est dit langage de programmation orienté objet, la programmation objet est définie comme étant une méthode fondée sur des entités principales ayant des propriétés communes appelées objets [4]. Avec Delphi, on utilise la programmation ancienne qui correspond aux codes programmation du Pascal, conjointement à la programmation des objets tel que menu contextuels, combobox, boutons ... etc [5,6].

Delphi est aussi un bon langage de création de programmation des bases de données, grâce à son environnement une ou plusieurs bases de données peuvent être exploitées à la fois par plusieurs utilisateurs humains ou programmes [7,8].

Le travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de valorisation et de promotion des ressources sahariennes (VPRS) de l'université de Ouargla, il comporte deux parties, à savoir :

- **La première partie consiste en une étude théorique de l'extraction liquide-liquide**, comportant cinq chapitres :

- **Le 1^{er} chapitre intitulé Généralités sur l'extraction liquide-liquide** : englobe tout ce qui concerne l'opération d'extraction, sa définition, sa mise en œuvre, l'appareillage utilisé et ses applications industrielles.

●● **Le 2^{ème} chapitre porte sur le concept du phénomène de partage**, l'explication physique suivi des équations régissant ce phénomène, ses intérêts, la définition de la constante de partage et les paramètre influençant sur cette entité.

●● **Le 3^{ème} chapitre intitulé extraction simple**, qui comporte, d'une façon détaillée, la définition ainsi que les équations et formules gérant ce type d'extraction .

●● **Le 4^{ème} chapitre porte sur l'extraction réactive d'un seul constituant**, l'étude des variations des taux de partage et des rendements en fonction des paramètres les plus influents sur l'extraction.

●● **Et en fin le 5^{ème} chapitre sur l'extraction réactive de plusieurs constituants**, l'étude est identique au cas précédent, mais cette fois on à affaire à plusieurs constituants du mélange de même ou de nature différente .

● **La deuxième partie c'est la partie pratique de ce mémoire**, elle comporte deux chapitres, **le premier** comporte la présentation du programme mis en évidence et son mode d'utilisation, **le dernier chapitre** comprend des exemples d'application du programme comparés à des cas théoriques et pratiques trouvés en littérature , suivi d'un commentaire qui valorise ce travail ainsi que les recommandations jugées utiles à d'éventuelles extensions et perfectionnement, et en fin une conclusion finalisant ce mémoire.

Partie I

Chapitre I

Chapitre I Généralités sur l'extraction liquide-liquide

I-1 Introduction :

Les méthodes d'extraction liquide-liquide sont parmi les techniques les plus employées en laboratoire, elles ont pour but de séparer des divers corps purs formant un mélange, pouvant être un composé organique ou une substance naturelle, et cela en assurant un transfert de ce corps appelé encore soluté, initialement contenu dans une phase liquide, vers une autre phase non miscible au premier milieu [9].

I-2 Principe :

Le principe est fondé sur la distribution du soluté entre ces deux phases en fonction de son affinité pour chacune d'elles [10].

Soit un composé, appelé soluté, dissout dans un liquide, l'éluant. Le solvant dissout le soluté mais non l'éluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles, dans lesquelles le soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre des phases, c'est le phénomène de partage du soluté entre ces deux phases. Après séparation des phases, on peut, par une décantation, séparer les deux phases: l'extrait (riche en solvant) et le raffinat (riche en éluant).

Si le solvant a judicieusement été choisi, on peut le séparer facilement du soluté, et obtenir ce dernier pur. Généralement il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération.

I-3 Matériel :

Le procédé d'extraction est très simple et le matériel n'est pas coûteux , en laboratoire on utilise une ampoule à décanter qui se compose, d'une boule de verre dotée d'un bouchon rodé à un pole et à l'autre, d'une tige droite large terminée par un robinet avec une tubulure relativement longue dans laquelle on introduit le mélange constitué de la solution contenant la substance à séparer et le solvant d'extraction. Le volume de l'ampoule doit être égal à 2 ou 3 fois le volume du mélange traité [11].



Figure I-1 : Ampoule de décanter

I-4 Mise en œuvre

On agite l'ampoule doucement de sorte que l'excès de tension de vapeur se développe lentement, renversée et on ouvre le robinet afin de libérer l'excès de pression. Le robinet est de nouveau fermé, l'ampoule à décanter est agitée, et la pression interne libérée [12].

Lorsque l'atmosphère à l'intérieur de l'ampoule à décanter est saturée de vapeur de solvant, c'est-à-dire que l'air n'est plus expulsée, on agite vigoureusement pendant 2 à 3 minutes pour assurer le maximum possible de transfert de la substance à extraire dans la phase organique.

On s'assure qu'il n'y a plus de pression additionnelle, on enlève le bouchon et on laisse reposer afin de permettre la séparation du mélange. Quand deux couches nettement définies se sont formées, on laisse s'écouler la couche inférieure en la séparant aussi complètement que possible.

Les volumes disponibles vont de quelques litres à quelques millilitres. La partie sphérique assure un bon mélange des composés liquides, la partie droite permet, après décantation, une séparation relativement fine des différentes phases.

Le schéma suivant (Figure I-2) récapitule les étapes de l'opération d'extraction :

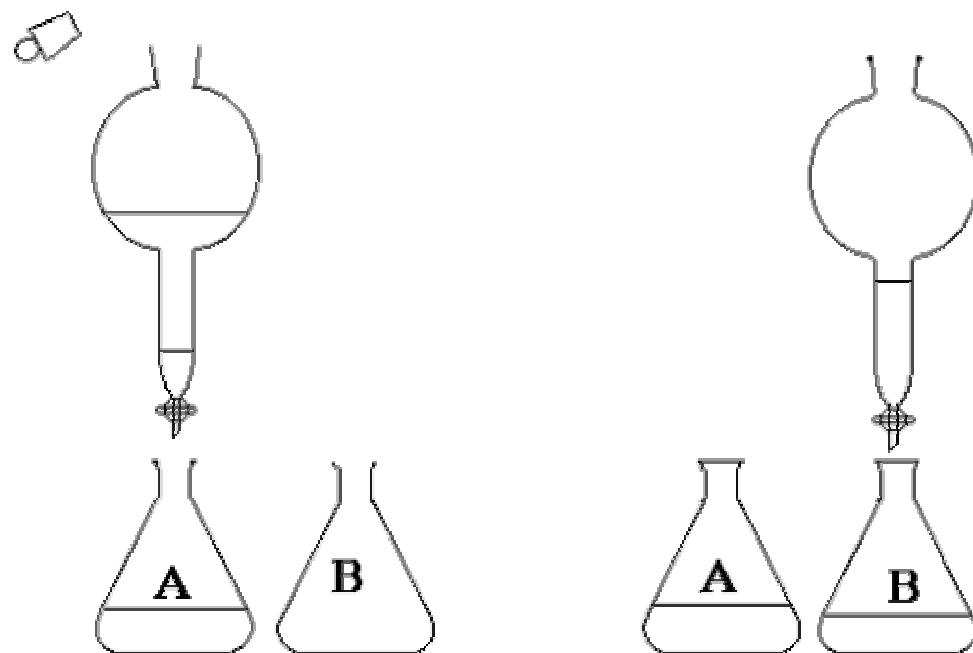
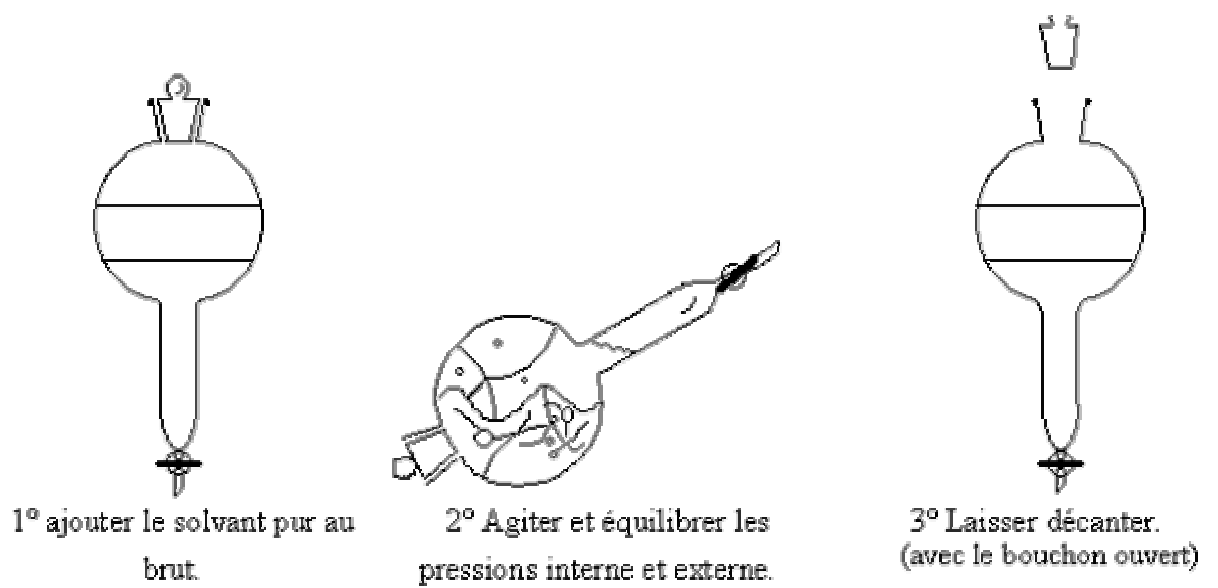


Figure I-2 : Différentes étapes de l'extraction liquide-liquide

En pratique l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant ; à l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.
- après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat).

I-5 Applications industrielles :

L'extraction liquide-liquide est, après la distillation le procédé de séparation le plus employé en industries chimiques, para chimiques (pharmacie, biotechnologie) et en agro-alimentaire [13].

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle. Au cours de la période 1960-1970 l'application généralisée de cette technique s'est accentuée dans le domaine de l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (chélate). Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydrométallurgiques, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux [13].

De plus l'extraction liquide-liquide est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques.

En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).

I-6 Avantages de l'extraction liquide-liquide:

L'extraction liquide-liquide demeure la technique de purification la plus employée au laboratoire et cela pour ses divers avantages qu'elle présente par rapport à d'autres opérations, citons quelques principaux de ses avantages [14] :

- Facilité de mise en œuvre
- Rapidité
- Moindre coût
- Application à de grandes quantités ou même à des traces.

Partie I

Chapitre II

Chapitre II Phénomène de partage

II-1 Définition

Le partage d'une substance entre une phase aqueuse et une phase organique constitue une propriété physico-chimique très importante de cette substance, notamment en ce qui concerne sa nature lipophile ou hydrophile, la propriété de partage conditionne en partie les propriétés biologiques de la molécule considérée, telles que le transport, la diffusion à travers les membranes (une molécule qui présente un partage élevée sera très lipophile et diffusera donc beaucoup à travers la membrane et inversement), la biodisponibilité (distribution et accumulation), l'affinité pour un récepteur et la fixation par une protéine, l'activité pharmacologique ou encore la toxicité, s'agissant de contaminants, ce même partage conditionne leur devenir dans notre environnement en particulier leur accumulation dans les organismes aquatiques [15].

II-2 Constante de partage

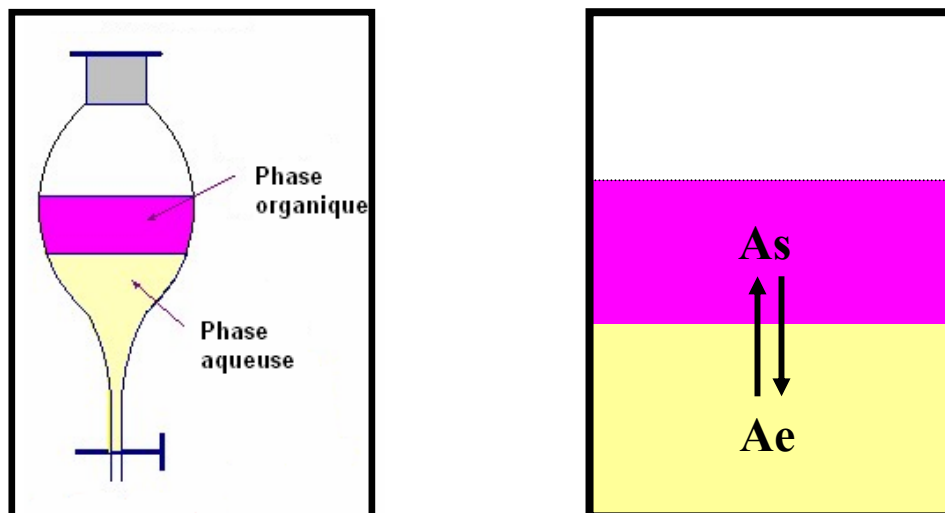
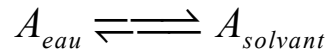


Figure II-1 Répartition d'un soluté entre deux phases

L'équilibre établi entre deux liquides non miscibles contenant un même soluté A, le cas fréquent est celui où l'un des solvants est l'eau et l'autre un liquide organique, est traduit par la réaction suivante [16]:



En désignant par $[A]_s$ et $[A]_e$ les concentrations du constituant A dans la phase organique et aqueuse respectivement, la loi d'action de masse permet d'exprimer la constante d'équilibre K de la réaction mentionnée lorsque l'équilibre est atteint :

$$K = \frac{[A]_s}{[A]_e} \quad \text{II-1}$$

Lorsque les solutions dans chacune des deux phases sont diluées en A on peut introduire les potentiels chimiques et exprimer l'enthalpie de transfert du constituant A de la phase aqueuse vers la phase organique de la façon suivante : [17]

$$\mu_e(A) = \mu_s(A) \Leftrightarrow \mu^\circ(A) + RT \ln [A]_e = \mu^\circ(A) + RT \ln [A]_s$$

$$\Leftrightarrow \Delta G^\circ_{\text{transfert}} = -RT \ln \frac{[A]_s}{[A]_e}$$

$$\Leftrightarrow \Delta G^\circ_{\text{transfert}} = -RT \ln K$$

$$\Leftrightarrow \Delta G^\circ_{\text{transfert}} = -2.3 RT \log K \quad \text{II-2}$$

$\mu_e(A)$ et $\mu_s(A)$ sont les potentiels chimiques de A dans la phase aqueuse et la phase organiques respectivement.

$\mu^{\circ}(A)$ et $\mu_s^{\circ}(A)$ sont les potentiels chimiques standards de A dans la phase aqueuse et la phase organiques respectivement.

$\Delta G^{\circ}_{\text{transfert}}$ est l'enthalpie de transfert de A de la phase aqueuse à la phase organique.

R est la constante des gaz parfaits ,

T, la température .

K est le coefficient de partage de la substance A entre les deux solvants.

On remarque que à une température donnée l'enthalpie de transfert est fonction de **K** .

K est une constante thermodynamique appelée constante de partage ou constante de distribution, elle varie selon la nature des solutés et des solvants. En fait, comme les valeurs de K mesurées s'étendent sur au moins douze unités de grandeur ($10^{-4} - 10^8$), on utilise de préférence les logarithmes décimaux ($\log K$) surtout dans les méthodes utilisant des équations empiriques tel que QSARs (relations structure-activité quantitatives) utilisées notamment dans les sciences pharmaceutiques, biochimiques, toxicologiques et dans les sciences de l'environnement [15].

II-3 Historique de la constante de partage

L'étude de la distribution d'une substance entre deux liquides non miscibles était l'objet d'études et de recherches expérimentales pendant plusieurs années. Les premières techniques de séparations étaient utilisées pour séparer des substances naturelles telle que les essences des fleurs [18,19].

Vers 1872 **Berthelot** et **Jungfleisch** étudièrent la distribution d'une substance entre deux liquides non miscibles, il utilisèrent le I₂ et Br₂ dans le système eau-CS₂ et les acides H₂SO₄ et HCl, entre l'eau et l'éthyl éther, leurs premières investigations étaient la variation du coefficient de partage K en fonction de la température [19].

En 1891, **Nernst** prouva que K n'est constante sauf que si la substance présente une forme moléculaire unique dans les deux phases, c'est à dire pas de dimérisation ou d'interaction entre les solvants [19].

En 1909, **Hertz** publia une formule reliant K au nombre d'extractions successives effectuées [15].

$$X = X_0 \cdot \left(\frac{K.V_s}{K.V_s + V_e} \right)^i \quad \text{II-3}$$

X₀ = quantité de la substance au départ

X = quantité extraite

V_s = volume de la phase organique

V_e = volume de la phase aqueuse

i = nombre d'extractions effectuées

Depuis les travaux de **Collander** à la fin des années 1950 [19], puis ceux du groupe de **Hansch** quelques années plus tard, le coefficient de partage K d'une molécule dans un système biphasique constitué de deux solvants non miscibles (le plus souvent le système octanol/eau), est reconnu pour sa faculté à mimer le passage de cette molécule à travers les membranes biologiques [15,19]. Pour des solutions diluées, ce coefficient de partage octanol/eau est le rapport de la concentration d'une molécule de soluté dans l'octanol sur sa concentration dans l'eau lorsque le système biphasique est en équilibre. Le système solvant octanol/eau est devenu un standard de mesure du coefficient de partage.

II-4 Détermination de la constante de partage

Le coefficient de partage peut être déterminé au moyen des méthodes expérimentales, ou par prédiction à l'aide des relations empiriques, on calcule généralement le logarithme décimal du coefficient de partage ($\log K$). Les deux méthodes peuvent être aussi combinées afin de prédire la valeur de cette entité.

II-4-1 Méthodes expérimentales

Chaque fois que cela est possible, le coefficient de partage est déterminé par titrage volumétrique par le rapport des concentrations dans les deux phases, cependant, plusieurs autres méthodes expérimentales sont utilisées pour estimer la valeur de K , à savoir :

II-4-1 -1 Méthode des flacons agités : C'est la méthode la plus ancienne et la plus fiable [20], la méthode des flacons agités dite "shake-flask", reste la méthode de choix pour des molécules organiques originales et de ce fait, elle est préconisée comme procédure standard de caractérisation par l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) [21]. Cette méthode consiste à mélanger une quantité connue de soluté dans un volume connu d'octanol et d'eau, puis de mesurer la distribution du soluté dans chaque solvant.

La méthode la plus courante pour mesurer cette distribution est la spectroscopie UV/Visible.

Les avantages de cette méthode sont :

- Méthode la plus précise
- Application pour la plus large gamme de solutés (neutres comme chargés)
- La structure chimique n'a pas besoin d'être connue avant de procéder.

et les inconvénients :

- Le temps nécessaire (30 minutes par échantillon)
- L'octanol et l'eau doivent être pré-mélangés et équilibrés (cela prend au moins 24 heures)
- Il faut attendre la solubilisation complète
- Le rapport concentration/réponse UV/Visible doit être linéaire dans la gamme de concentrations du soluté (Loi de Beer-Lambert).

II-4-1-2 Détermination par HPLC : Une méthode plus rapide de détermination du **logK** utilise la chromatographie liquide haute performance (HPLC) [20,21]. .

Le logK d'un soluté peut être déterminé par corrélation entre son temps de rétention et celui de composés similaires avec un **logK** connu.

Cette méthode comporte des avantages :

- Méthode rapide (5-20 minutes par échantillon)

et des inconvénients :

- La structure chimique du soluté doit être connue avant de procéder
- Puisque le **logK** est déterminé par régression linéaire, on doit connaître le **logK** de plusieurs composés avec une structure similaire.
- Des classes de composés chimiques différentes ont des coefficients de corrélation différents., la comparaison entre les classes n'est pas valable.

II-4-2 Prédiction du logK

La plus part des méthodes expérimentales de détermination de K souffrent du même inconvénient, à savoir que leur domaine d'application est relativement étroit. D'autre part, du fait de la nature intrinsèque de certaines molécules, leurs logK sont inaccessibles à l'expérience.

Avec le développement des moyens de calcul notamment l'informatique, la détermination de **logK** dans le domaine de la conception assistée par ordinateur ou dans le domaine de la chimie combinatoire est devenue possible, les chercheurs travaillent sur des modèles moléculaires avant même que les molécules aient été synthétisées. Les plus anciennes des méthodes d'estimation des logK sont les méthodes de substitution et les méthodes fragmentales. La valeur de logK est obtenue par sommation des lipophilies des substituants ou des fragments.

II-4-2-1 Méthode de substitution de HUNSCH

Hansch considère que la substitution d'un hydrogène d'un radical R pouvant être le cycle benzénique, par un substituant X (X= O, NH₂, CH₂...) est équivalente à l'insertion d'un constituant de type X-H à ce radical, c'est-à-dire d'un OH pour X=O, d'un NH pour X=NH₂, d'un CH₃ pour X=CH₂ ...etc. Il a attribué à chaque substituant sa propre lipophilie appelé paramètre de Hansch : Π_X , connaissant donc le coefficient de partage de la molécule RH, on peut facilement en déduire le logK de la molécule RX en utilisant la formule suivante [15]:

$$\log K_{RX} = \log K_{RH} + \Pi_X + \Pi_{Corr} \quad \text{II-4}$$

K_{RX} et K_{RH} sont les coefficients de partage des molécules RH et RX .

Π_X est le paramètre de lipophilie du substituant X.

Π_{Corr} est un terme correctif tenant compte de l'effet entraîné par les ramifications, les doubles liaisons, les fermetures de cycle, les liaisons intramoléculaires ... etc.

II-4-2-2 Méthode fragmentale de REKKER

La méthode consiste à utiliser la contribution atomes/fragments dans la lipophilie d'une substance, cette dernière est donnée par sommation des valeurs des lipophilies de ces atomes ou fragments dont les valeurs sont connues et déterminées expérimentalement, appelées constantes fragmentales hydrophobes (tableau II-1), et d'introduire les facteurs de corrections nécessaires qui sont fonction de la structure chimique du composant considéré.

La valeur de $\log K$ peut être exprimée de la façon suivante [15,22]:

$$\log K = \sum_n a_n f_n + k.C_M$$

II-5

- a_n est le nombre de fragments identiques dans la molécule.
- f_n est la constante fragmentale hydrophobe.
- k est un entier qui dépend de la structure de la molécule.
- C_M est un terme correctif appelé constante magique ($C_M=0.219$).

Fragment	f_{aliphatique}	f_{aromatique}
H		0,204
C		0,110
CH		0,315
CH ₂		0,519
CH ₃		0,724
C ₆ H ₅		1,902
N	-2,074	-0,979
O	-1,545	-0,450
S	-0,558	0,099
F	-0,213	0,444
Cl	0,057	0,933
Br	0,258	1,134
I	0,570	1,446
NO ₂	-0,915	-0,039
OH	-1,448	-0,353
SH	-0,046	0,611
NH ₂	-1,340	-0,902
CO	-1,633	-0,976
CH=O	-0,990	-0,33
CO-O	-1,200	-0,543
O-CO		-0,981
COOH	-0,942	-0,066
CONH ₂	-2,011	-1,135
OCONH ₂	-1,405	-0,967
OCH ₃	-0,821	0,274

Tableau II-1 : valeur des lipophilies de différents fragments[22]

Traitement des interactions

Structure chimique	Correction : $k \cdot C_M$	Remarques
Hydrocarbure aliphatiques non conjugués		
Alcanes	$+2C_M$	sauf méthane et cyclopropane : $-1C_M$
Alcènes	0	pas de correction
Alcynes	$-1C_M$	par triple liaison
Cycles aromatiques		
Cycles aromatiques	$+1C_M$	Si l'on calcule à partir de $f(C)$ et $f(H)$
Cycles aromatiques	0	Si l'on utilise les constantes $f_{\text{aromatiques}}$
Cycles aromatiques accolés	$+1C_M$	Par paire de sommets communs, ainsi que pour chaque liaison unissant deux cycles.
Fragment basique lié à deux cycles	$+1C_M$	
Hydrocarbures conjugués		
Liaisons conjuguées	$+1C_M$	Par paire de liaison double ou triple
Composés de type X-(CH₂)_n-Y		
Composés de type X-(CH ₂) _n -Y	$+4C_M$ $+2C_M$ 0	Pour $n=1$ Pour $n=2$ Pour $n>2$

Tableau II-2 : Termes correctifs de la formule de REKKER [22]

II-5 Paramètres influençant sur la constante de partage

Le coefficient de partage K est une constante thermodynamique qui dépend :

- De la nature de la substance à extraire
- Du système de solvants utilisés

Partant du principe « qui se ressemble s'assemble », un solvant dissout bien un composé qui lui ressemble, les solvants polaires et dissociant tels que l'eau dissolvent les composés ioniques et / ou polaires hydrophiles. Les molécules apolaires présentent souvent un $K > 10$ entre un solvant hydrophobe et l'eau, les solvants apolaires et peu dissociant dissolvent les molécules et les composés hydrophobes (solvants chlorés ou hydrocarbures).

Le solvant intervient aussi par son caractère protique ou aprotique, les solvants protiques tel que l'eau, ammoniac, alcools, phénols, acides et amides non substituées influent sur l'extraction à cause de l'existence d'un hydrogène labile.

D'autre part, la nature du soluté intervient aussi dans le phénomène de partage, en effet, la structure d'une molécule organique joue un rôle important sur son coefficient de partage, l'accroissement de la chaîne augmente la valeur de K d'environ 4 unités pour chaque groupement méthylénique (CH_2) incorporé dans la molécule .

Un composé ramifié présente un K inférieur à celui de son isomère linéaire, il en va de même pour un composé non saturé par rapport au composé saturé correspondant.

La présence d'hétéro atome (O,N) diminue parfois considérablement la valeur de K à cause des liaisons hydrogène avec l'eau [23]. .

L'introduction d'un halogène au contraire favorise le passage en phase organique donc l'augmentation de K [23].

L'inclusion d'une molécule simple dans un complexe chargé diminuera fortement le coefficient de partage, en effet la forme ionique ainsi obtenue est du fait de sa charge beaucoup plus fortement retenue par l'eau, solvant polaire.

Une molécule possédant un moment dipolaire (μ) non nul, définissant en quelque sorte l'énergie de liaisons Van Der Waals, la constante diélectrique (ϵ) elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire), elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux même [23].

En résumé, pour une substance donnée, K augmente avec:

- la longueur de chaîne.
- la linéarité de la chaîne.
- la saturation de la chaîne.
- le contenu en chlorure .
- une diminution du contenu en oxygène ou azote.

Le tableau suivant illustre l'ordre de grandeur de K de différents composés organiques dans le système: octanol/eau

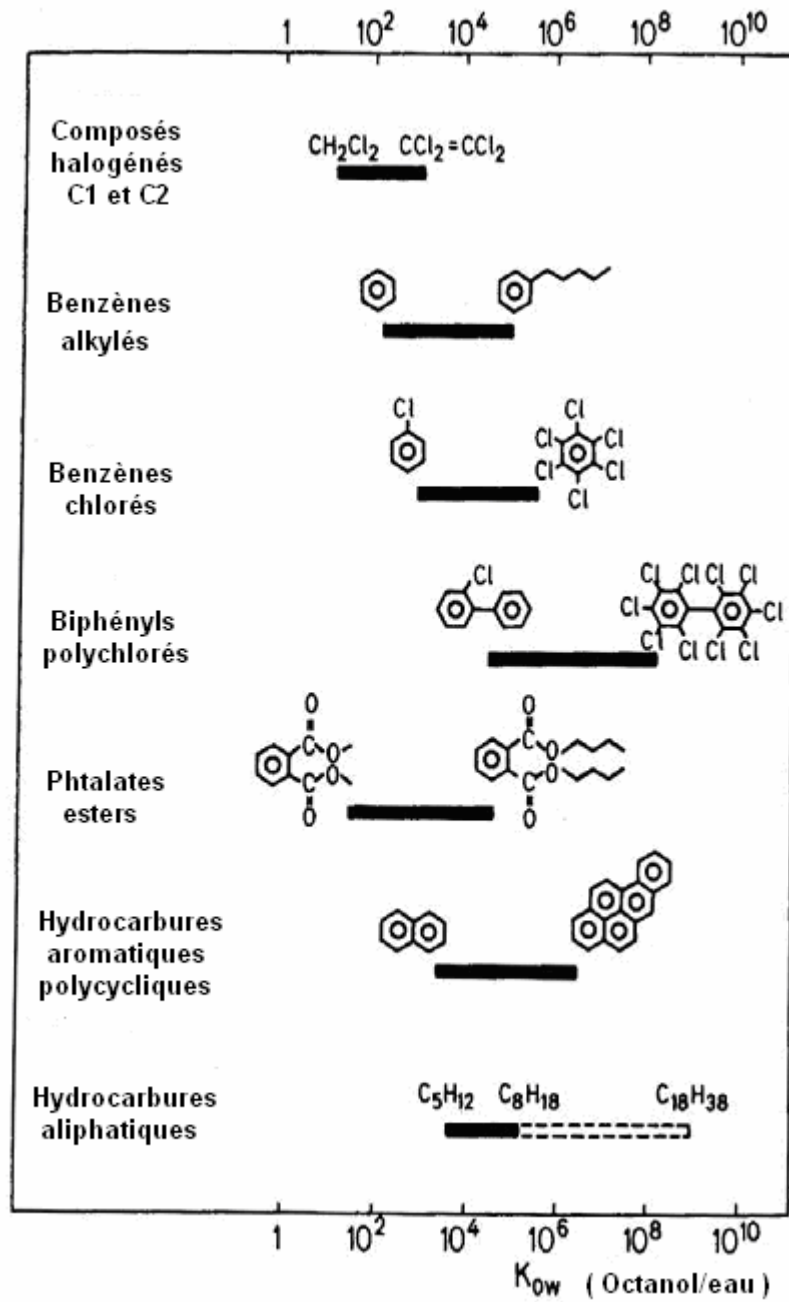


Tableau II-3 Valeurs des K_{ow} pour certains composés organiques
(Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach et al., 1999.)

II-6 Taux de partage

Le taux de partage ou le taux de distribution est le rapport entre les concentrations totales de la substance A dans le solvant extractif et dans le raffinée, sous quelque état qu'elle se trouve. Si le soluté existe sous plusieurs formes, c'est la somme des concentrations en chaque forme qui intervient [22].

$$D = \frac{\sum [A]_s}{\sum [A]_e} \quad \text{II-6}$$

La plupart des composés organiques tels que les acides faibles, les bases faibles, les complexes, ...etc. peuvent exister dans la phase aqueuse sous plusieurs formes, mais ils existent dans la plupart des solvants organiques uniquement sous une seule forme, le taux de partage est alors donné par la relation suivante :

$$D = \frac{[A]_s}{\sum [A]_e} \quad \text{II-7}$$

Il s'agit donc d'un coefficient de partage apparent, dont la valeur varie en fonction de la nature de la substance considérée, il est à noter que pour le cas idéal qui correspond au fait que dans les deux phases le soluté se trouve sous une seule et même forme, on a :

$$K_D = D \quad \text{II-8}$$

Partie I

Chapitre III

Chapitre III *Extraction simple*

III-1 Extraction simple

L'extraction liquide-liquide d'un constituant A qui ne réagit avec aucun solvant dans les deux phases présentes en solution est dite extraction simple, dans ce type d'extraction on extrait le maximum de soluté A initialement en solution sous une seule forme par le solvant (s) choisi pour son grand pouvoir dissolvant vis-à-vis de A et son faible solubilité vis-à-vis de solvant (e).

III-2 Taux de partage

Le constituant A se trouve sous une seule forme que ce soit dans la phase aqueuse ou dans la phase organique, le taux de partage de A est donné par la relation :

$$D = \frac{[A]_s}{[A]_e} = K_D \quad \text{III-1}$$

III-3 Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction d'un constituant A correspond au rapport de la quantité extraite de A présente en phase organique, à la quantité totale de A en solution. Cette grandeur, portant sur des quantités et non des concentrations, dépend donc du rapport du volume des phases.

Pour une extraction effectuée avec un volume V_s de phase organique et V_e de phase aqueuse, le rendement d'extraction s'écrit [22],

$$R = \frac{\text{Quantité de A dans la phase organique}}{\text{Quantité totale de A}} \times 100$$

$$R = \frac{[A]_s V_s}{[A]_s V_s + [A]_e V_e} \times 100 = \frac{[A]_s}{[A]_s + [A]_e \frac{V_e}{V_s}} \times 100 \quad \text{III-2}$$

En introduisant la valeur de D dans la relation précédente, et puisque A existe dans la phase aqueuse uniquement sous une seule forme, on obtient,

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_e}{V_s}} \times 100 \quad \text{III-3}$$

Pour un volume $V_s = V_e$ on obtient

$$R = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad \text{III-4}$$

ou encore

$$R = \frac{K_D}{K_D + 1} \times 100 \quad \text{III-5}$$

III-5 Extraction successive

Lorsqu'on ne peut pas obtenir une extraction quantitative d'un soluté A par une seule opération d'extraction par un solvant organique, le rendement d'extraction peut être augmenté par une extraction répétée par des petites quantités de solvant.

III-6 Expression du rendement d'une extraction successive

La fraction extraite d'un soluté A par une seule extraction est

$$\frac{D}{D + \frac{V_e}{V_s}} \quad \text{III-6}$$

Après une seule extraction il reste de A dans la phase aqueuse une fraction F

$$F = 1 - \frac{D}{D + \frac{V_e}{V_s}} = \frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_e}} \quad \text{III-7}$$

Si n est la quantité initiale en moles du soluté A contenu dans la phase aqueuse, donc nF représente la quantité qui reste dans la phase aqueuse après une seule extraction,

$$nF = n \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_e}} \right) \quad \text{III-8}$$

Après un nombre i d'extractions successives par des quantités égales de solvant extractif, la quantité du soluté A qui reste dans la phase aqueuse est

$$n_i = n \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_e}} \right)^i \quad \text{III-9}$$

Le rendement d'extraction s'écrit,

$$R = \frac{D}{D + n \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_e}} \right)^i} \times 100 \quad \text{III-10}$$

En augmentant le nombre d'extractions i , et en choisissant un taux de partage aussi grand que possible, le terme en puissance de i décroît au fur et à mesure que i augmente, ce qui donne une valeur plus grande du rendement.

Partie I

Chapitre IV

Chapitre IV Extraction réactive d'un seul constituant

IV-1 Extraction réactive

L'équilibre de partage est couplé par fois à une réaction chimique qui modifie la nature de l'espèce à extraire soit en phase aqueuse, soit en phase organique, soit dans les deux phases. L'opération d'extraction est dite extraction liquide-liquide réactive.

Les réactions chimiques qui peuvent être couplées à l'équilibre de partage sont, les réactions acido-basiques, les réactions de formation de complexes, les réactions de formation de complexes, elle-même couplées à une réaction acido-basique [22,24].

IV-2 Extraction des complexes

Les complexes ont la structure suivante : $[ML_n]^{\pm n}$ ou ML_n

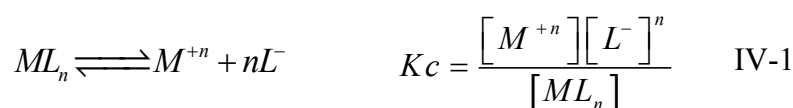
M est un ion ou un atome, L est un ion, atome ou molécule appelé ligand [22].

Un complexe ML_n peut se dissocier dans un milieu aqueux en une seule étape ou en plusieurs étapes.

IV-2-1 Complexes se dissociant en une seule étape

IV-2-1-1 Taux de partage

Un complexe ML_n se dissocie selon l'équation suivante :



K_c est la constante de dissociation du complexe ML_n en solution aqueuse.

Le taux de partage du complexe ML_n entre la phase organique et aqueuse peut être écrit comme suit :

$$D = \frac{[ML_n]_s}{[ML_n]_e} \quad \text{IV-2}$$

$[ML_n]_s$ et $[ML_n]_e$ étant les concentrations du complexe ML_n en phase organique et aqueuse respectivement.

Dans la couche aqueuse l'ion $M(n)$ peut exister sous la forme libre M^{+n} ou la forme liée ML_n comme le montre l'équation suivante :

$$[M(n)] = [ML_n] + [M^{+n}] \quad \text{IV-3}$$

si on introduit la relation IV-1 dans IV-3 on obtient la relation suivante :

$$[M(n)] = [ML_n]_e \left(1 + \frac{Kc}{[L^-]^n}\right) \quad \text{IV-4}$$

Les équations IV-2 et IV-4 donnent

$$D = \frac{[ML_n]_s}{[ML_n]_e \left(1 + \frac{Kc}{[L^-]^n}\right)} \quad \text{IV-5}$$

Le coefficient de partage dans ce cas est

$$K_D = \frac{[ML_n]_s}{[ML_n]_e} \quad \text{IV-6}$$

ce qui donne la relation suivante pour le taux de partage

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{Kc}{[L^-]^n}} \quad \text{IV-7}$$

Le taux de partage D atteint une valeur maximale égale à la constante K_D lorsque $[L^-] \gg Kc$ ($pKc \ll pL$), pour cette valeur de pL le complexe ML_n passe quantitativement à la phase organique ce qui permet son extraction.

D prend une valeur minimale égale à $\frac{K_D [L^-]^n}{Kc}$ lorsque $[L^-]^n \ll Kc$ ($pKc \gg pL$), le

complexe ML_n reste dans ce cas dans la phase aqueuse, et l'extraction devient impossible à cette valeur de pL .

IV-2-1-2 Représentation graphique de $\log D$ en fonction de pL

L'étude de la relation IV-7 pour différentes valeurs de pL de la solution permet de représenter graphiquement la variation de $\log D$ avec le pL .

Après arrangement la relation IV-7 celle-ci devient :

$$\log D = \log K_D - \log\left(1 + \frac{Kc}{[L^-]^n}\right) \quad \text{IV-8}$$

Pour $pL < pKc$, la relation IV-8 devient : $\log D = \log K_D$

C'est une valeur maximale de $\log D$, le tracé de $\log D$ en fonction de pL , est une droite parallèle à l'axe des pL à la valeur constante $\log D = \log K_D$.

Pour $pL > pKc$, la relation IV-8 devient :

$$\log D = \log K_D + pKc - n.pL \quad \text{IV-9}$$

Le tracé de $\log D$ en fonction de pL , est une droite de pente $-n$, qui coupe l'axe des pL à la valeur $(\log K_D + pKc)$.

La figure IV-1 représente la variation de $\log D$ du complexe ML_n en fonction du pL de la solution.

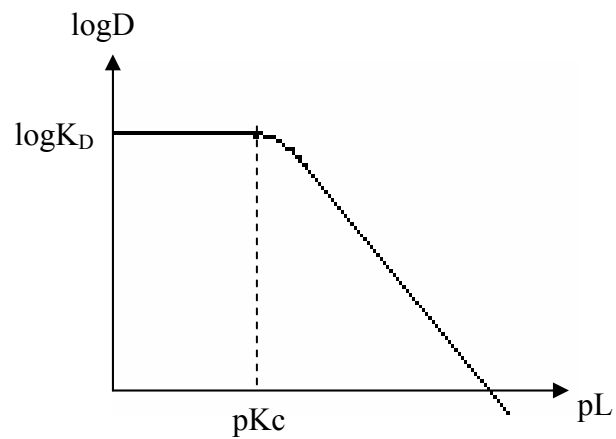


Figure IV-1 : Représentation graphique des variations de $\log D$ du complexe ML_n en fonction du pL

IV-2-1-3 Rendement de l'extraction

Un raisonnement analogue à celui pour l'obtention de l'expression de rendement lors d'une extraction simple conduit à la relation suivante :

$$R = \frac{100K_D}{1 + K_D + \frac{Kc}{[L^-]^n}} \quad \text{IV-10}$$

IV-2-1-4 Représentation graphique de la relation du rendement

Pour $pL < pKc$, l'espèce qui prédomine à cette concentration est bien la forme ML_n , la relation du rendement devient :

$$R = \frac{100K_D}{1 + K_D} \quad \text{IV-11}$$

Pour $pL > pKc$, la forme ML_n est minoritaire, la relation IV-10 devient

$$R = \frac{100K_D}{K_D + \frac{Kc}{[L^-]^n}} \quad \text{IV-12}$$

Pour atteindre une extraction très efficace d'un complexe de structure ML_n , il faut effectuer l'extraction à des valeurs élevées de la concentration en ligand L dans le milieu.

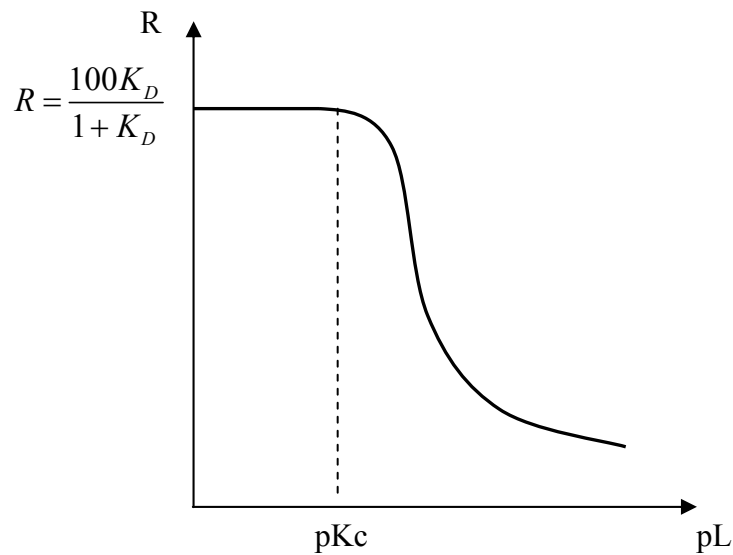
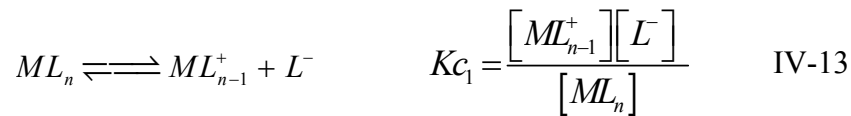


Figure IV-2 : Représentation graphique des variations du rendement d'extraction du complexe ML_n en fonction du pL

IV-2-2 Complexes se dissociant en plusieurs étapes :**IV-2-2-1 Taux de partage**

Soit un complexe ML_n qui se dissocie dans un milieu aqueux en n étapes comme le montre les équations suivantes :



Dans la couche aqueuse le complexe ML_n existe sous les formes suivantes :

$$[ML_n] + [ML_{n-1}^+] + [ML_{n-2}^{+2}] + \dots + [M^{+n}] \quad \text{IV-16}$$

les relations IV-13, IV-14, IV-15 et IV-16 donnent pour la valeur de la concentration du complexe ML_n en phase aqueuse

$$[ML_n] \left(1 + \frac{Kc_1}{[L^-]} + \frac{Kc_1 Kc_2}{[L^-]^2} + \dots + \frac{Kc_1 Kc_2 \dots Kc_n}{[L^-]^n} \right) \quad \text{IV-17}$$

Le taux de partage du complexe ML_n est donné par la relation :

$$D = \frac{[ML_n]_s}{[ML_n]_e \left(1 + \frac{Kc_1}{[L^-]} + \frac{Kc_1Kc_2}{[L^-]^2} + \dots + \frac{Kc_1Kc_2\dots Kc_n}{[L^-]^n} \right)} \quad \text{IV-18}$$

IV-2-2-2 Représentation graphique de $\log D$ en fonction de pL

L'étude de la relation IV-18 pour différentes valeurs de pL de la solution permet de représenter graphiquement la variation de $\log D$ du complexe avec le pL .

Après arrangement la relation IV-18 celle-ci devient :

$$\log D = \log K_D - \log \left(1 + \frac{Kc_1}{[L]} + \frac{Kc_1Kc_2}{[L]^2} + \dots + \frac{Kc_1Kc_2\dots Kc_n}{[L]^n} \right) \quad \text{IV-19}$$

Pour $pL < pKc_1$,

$\log D = \log K_D$, c'est une valeur maximale de $\log D$.

Pour $pKc_1 < pL < pKc_2$, la relation IV-18, devient après arrangement :

$$\log D = \log K_D - \log \left(\frac{Kc_1}{[L]} \right) = \log K_D + pKc_1 - pL \quad \text{IV-20}$$

Pour $pKc_2 < pL < pKc_3$, on peut écrire la relation IV-18 sous la forme suivante:

$$\log D = \log K_D - \log\left(\frac{Kc_1 \cdot Kc_2}{[L]^2}\right) = \log K_D + pKc_1 + pKc_2 - 2.pL \quad \text{IV-21}$$

Pour $pL > pKc_n$, la relation IV-18 devient :

$$\log D = \log K_D + \sum_{i=1}^n pKc_i - n.pL \quad \text{IV-22}$$

La figure IV-12 représente la variation de $\log D$ du complexe ML_n en fonction du pL de la solution.

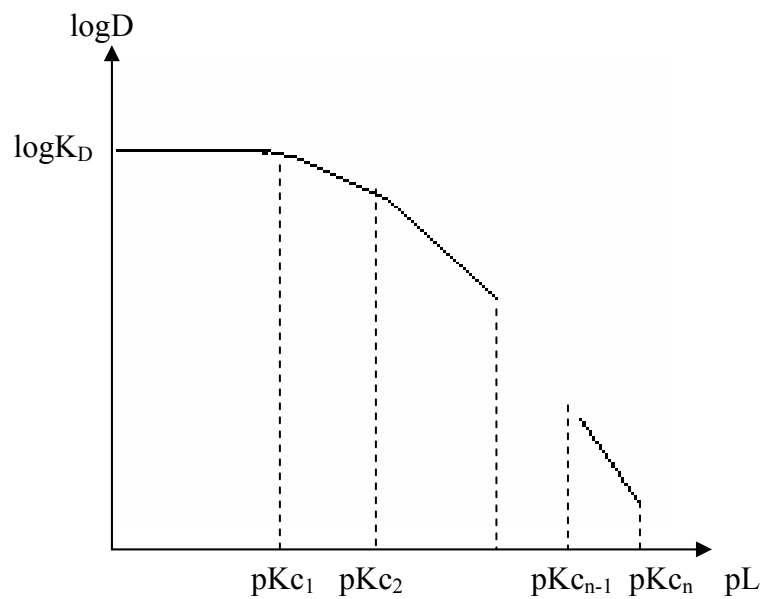


Figure IV-3 : Représentation graphique des variations de $\log D$ du complexe ML_n en fonction du pL

IV-2-2-3 Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction pour un même volume de la couche organique et aqueuse est donné par la relation suivante :

$$R = \frac{[ML_n]_s}{[ML_n]_s + [ML_n]_e \left(1 + \frac{Kc_1}{[L^-]} + \frac{Kc_1 Kc_2}{[L^-]^2} + \dots + \frac{Kc_1 Kc_2 \dots Kc_n}{[L^-]^n}\right)} \times 100 \quad \text{IV-23}$$

Si on introduit le taux de partage D (relation IV-18) dans la relation IV-23 on obtient la relation suivante pour le rendement d'un complexe qui se dissocie en plusieurs formes dans un milieu aqueux.

$$R = \frac{K_D}{K_D + 1 + \frac{Kc_1}{[L^-]} + \frac{Kc_1 Kc_2}{[L^-]^2} + \dots + \frac{Kc_1 Kc_2 \dots Kc_n}{[L^-]^n}} \times 100 \quad \text{IV-24}$$

IV-2-2-4 Représentation graphique de la relation du rendement

Si $pL < pKc_1$, le rendement prend une valeur maximale

$$R = \frac{100K_D}{1 + K_D} \quad \text{IV-25}$$

Pour $pKc_1 < pL < pKc_2$, la relation IV-24, devient après arrangement :

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{Kc_1}{[L^-]}} \times 100 \quad \text{IV-26}$$

Pour $pKc_2 < pL < pKc_3$, on peut écrire la relation IV-24 sous la forme suivante:

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{Kc_1 Kc_2}{[L^-]^2}} \times 100 \quad \text{IV-27}$$

Pour $pL > pKc_n$, le rendement prend sa valeur minimale

$$R = \frac{K_D}{K_D + \frac{Kc_1 Kc_2 \dots Kc_n}{[L]^n}} \times 100 \quad \text{IV-28}$$

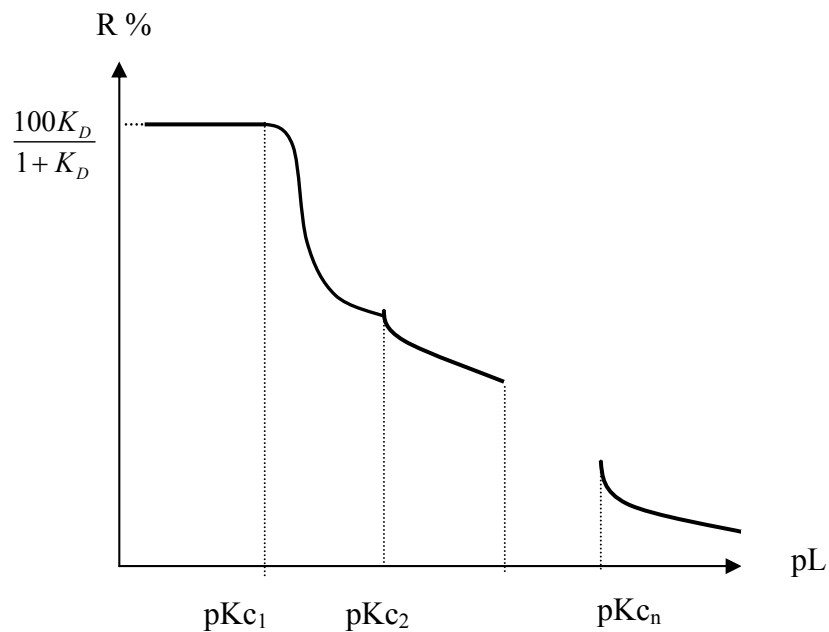


Figure IV-4 : Représentation graphique des variations du rendement d'extraction du complexe ML_n en fonction du pL

Remarque

Les acides et les bases sont considérés comme des complexes aux ligands H^+ et OH^- [11]. Il est à noter que, lors de l'extraction d'un acide ou d'une base faibles, le ligand L doit être remplacé par l'ion H^+ et OH^- respectivement, les taux de partage et les rendements d'extraction varient alors selon le pH de la solution.

Partie I

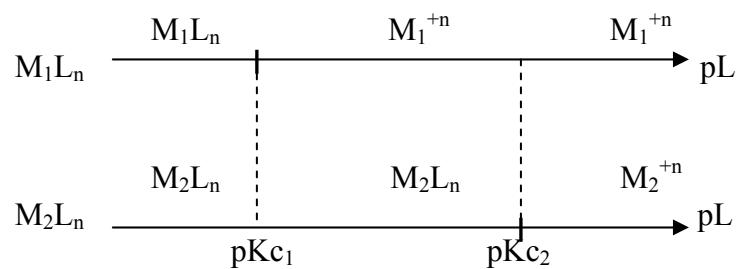
Chapitre V

Chapitre V Extraction réactive d'un mélange

V-1 Mélange de deux constituants

Soit un mélange composé de deux complexes M_1L_n et M_2L_n , leurs constantes de dissociation sont respectivement K_{c1} et K_{c2} ($K_{c1} > K_{c2}$).

Le digramme de répartition des espèces prédominantes des deux complexes dans leurs solutions aqueuse est :



V-1-1 Taux de partage

les taux de partage des complexes M_1L_n et M_2L_n sont respectivement :

$$D_{M_1L_n} = \frac{[M_1L_n]_s}{\sum [M_1L_n]_e} \quad \text{V-1} \quad \text{et} \quad D_{M_2L_n} = \frac{[M_2L_n]_s}{\sum [M_2L_n]_e} \quad \text{V-2}$$

En introduisant les constantes de dissociation et les coefficients de partage de chaque complexe on obtient :

$$D_{M_1L_n} = \frac{K_{D_1}}{1 + \frac{Kc_1}{[L^-]^n}} \quad \text{V-3} \quad \text{et} \quad D_{M_2L_n} = \frac{K_{D_2}}{1 + \frac{Kc_2}{[L^-]^n}} \quad \text{V-4}$$

V-1-2 Représentation graphique de logD en fonction de pL

L'étude des relations susmentionnées pour différentes valeurs de pL de la solution permet de représenter graphiquement la variation de logD de chacun des complexes avec le pL .

Pour le complexe M_1L_n on a :

$$\log D_{M_1L_n} = \log K_{D_1} - \log\left(1 + \frac{Kc_1}{[L^-]^n}\right) \quad \text{V-5}$$

Pour $pL < pKc_1$, la relation V-5 devient :

$$\log D_{M_1L_n} = \log K_{D_1} \quad \text{V-6}$$

Pour $pL > pKc_1$, la relation V-5 peut être écrite sous la forme:

$$\log D_{M_1L_n} = \log K_{D_1} + pKc_1 - n.pL \quad \text{V-7}$$

le tracé de logD en fonction de pL, est une droite de pente $-n$.

Pour le complexe M_2L_n on a :

$$\log D_{M_2L_n} = \log K_{D_2} - \log\left(1 + \frac{Kc_2}{[L]^n}\right) \quad \text{V-8}$$

Une étude de cette relation similaire au cas précédent permet de déduire les variations de $\log D$ pour le complexe M_2L_n en fonction du pL .

La figure V-1 représente les variations des $\log D$ de chacun des complexes en fonction du pL de la solution.

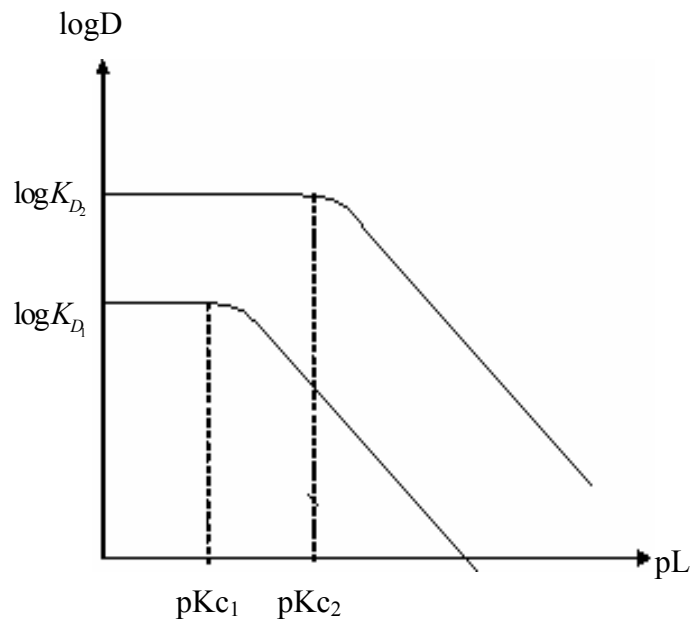


Figure V-1 : Représentation graphique des variations de $\log D$ en fonction du pL

V-1-3 Rendement d'extraction

L'expression du rendement d'extraction de deux complexes peut être écrite comme suit :

$$R_{M_1L_n} = \frac{[M_1L_n]_s}{\sum[M_1L_n] + \sum[M_2L_n]}$$

$$R_{M_1L_n} = \frac{[M_1L_n]_s}{[M_1L_n]_s + [M_1L_n]_e + [M_1^{+n}]_e + [M_2L_n]_s + [M_2L_n]_e + [M_2^{+n}]_e} \times 100$$

$$R_{M_1L_n} = \frac{K_{D_1}[M_1L_n]_e}{K_{D_1}[M_1L_n]_e + [M_1L_n]_e \left(1 + \frac{K_{C_1}}{[L^-]^n}\right) + [M_2L_n]_e \left(1 + \frac{K_{C_2}}{[L^-]^n}\right) + K_{D_2}[M_2L_n]_e} \times 100$$

$$R_{M_1L_n} = \frac{K_{D_1}}{K_{D_1} + 1 + \frac{K_{C_1}}{[L^-]^n} + \frac{[M_2L_n]_e}{[M_1L_n]_e} \left(1 + \frac{K_{C_2}}{[L^-]^n}\right) + K_{D_2} \frac{[M_2L_n]_e}{[M_1L_n]_e}} \times 100 \quad \text{V-9}$$

par analogie on trouve pour le deuxième complexe :

$$R_{M_2L_n} = \frac{K_{D_2}}{K_{D_2} + 1 + \frac{K_{C_2}}{[L^-]^n} + \frac{[M_1L_n]_e}{[M_2L_n]_e} \left(1 + \frac{K_{C_1}}{[L^-]^n}\right) + K_{D_1} \frac{[M_1L_n]_e}{[M_2L_n]_e}} \times 100 \quad \text{V-10}$$

V-1-4 Représentation graphique de la relation du rendement d'extraction

les relations V-9 et V-10 peuvent être étudiées selon les valeurs de pL comme suit :

pour $pL < pKc_1$, les relations de rendement d'extraction de chaque complexe deviennent

$$R_{M_1L_n} = \frac{K_{D_1}}{K_{D_1} + 1 + \frac{[M_2L_n]_e}{[M_1L_n]_e} (1 + K_{D_2})} \times 100 \quad \text{V-11}$$

$$R_{M_2L_n} = \frac{K_{D_2}}{K_{D_2} + 1 + \frac{[M_1L_n]_e}{[M_2L_n]_e} (1 + K_{D_1})} \times 100 \quad \text{V-12}$$

pour une $pL < pKc_1$, on peut écrire

$$R_{M_1L_n} = \frac{K_{D_1}}{K_{D_1} + 1 + \frac{[M_2L_n]_e}{[M_1L_n]_e} K_{D_2}} \times 100 \quad \text{V-13}$$

$$R_{M_2L_n} = \frac{K_{D_2}}{K_{D_2} + 1 + \frac{[M_1L_n]_e}{[M_2L_n]_e} K_{D_1}} \times 100 \quad \text{V-14}$$

Pour $pKc_1 < pL < pKc_2$, les relations V-9 et V-10 s'écrivent comme suit :

$$R_{M_1L_n} = \frac{K_{D_1}}{K_{D_1} + 1 + \frac{[M_2L_n]_e}{[M_1L_n]_e} \left(\frac{Kc_2}{[L^-]^n} + K_{D_2} \right)} \times 100 \quad \text{V-15}$$

$$R_{M_2L_n} = \frac{K_{D_2}}{K_{D_2} + 1 + \frac{[M_1L_n]_e}{[M_2L_n]_e} \left(\frac{Kc_1}{[L^-]^n} + K_{D_1} \right)} \times 100 \quad \text{V-16}$$

Pour $pL > pKc_2$, on a $\frac{Kc_1}{[L^-]^n} \gg 1$ et $\frac{Kc_2}{[L^-]^n} \gg 1$, les relations V-9 et V-10 s'écrivent comme suit :

$$R_{M_1L_n} = \frac{K_{D_1}}{K_{D_1} + \frac{Kc_1}{[L^-]^n} + \frac{[M_2L_n]_e}{[M_1L_n]_e} \left(\frac{Kc_2}{[L^-]^n} + K_{D_2} \right)} \times 100 \quad \text{V-17}$$

$$R_{M_2L_n} = \frac{K_{D_2}}{K_{D_2} + \frac{Kc_2}{[L^-]^n} + \frac{[M_1L_n]_e}{[M_2L_n]_e} \left(\frac{Kc_1}{[L^-]^n} + K_{D_1} \right)} \times 100 \quad \text{V-18}$$

La variation du rendement d'extraction en fonction de pL est représentée dans la figure V-2 suivante :

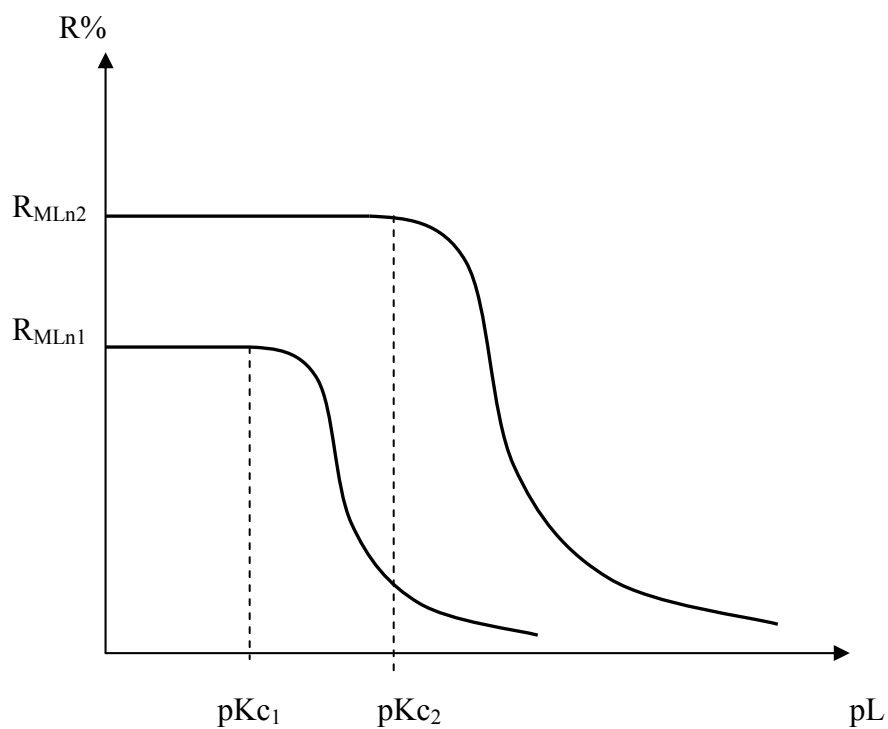


Figure V-2 : Représentation graphique des variations du rendement d'extraction de deux complexes en fonction du pL

V-2 Cas de plusieurs constituants

Soit un mélange de plusieurs complexes M_1L_n , M_2L_n M_mL_n leurs constantes de dissociation sont respectivement Kc_1 , Kc_2 Kc_m ($Kc_1 > Kc_2$ $> Kc_m$).

V-2-1 Taux de partage

D'une façon générale, pour un complexe M_iL_n (i variant de 1 à m), le taux de partage peut être exprimé comme suit :

$$D_{M_iL_n} = \frac{[M_iL_n]_s}{\sum [M_iL_n]_e} \quad \text{V-19}$$

En introduisant les constantes de dissociation et les coefficients de partage du complexe M_iL_n on obtient :

$$D_{M_iL_n} = \frac{K_{D_i}}{1 + \frac{Kc_i}{[L^-]^n}} \quad \text{V-20}$$

V-2-2 Représentation graphique de logD en fonction de pL

L'étude des relations susmentionnées pour différentes valeurs de pL de la solution permet de représenter graphiquement la variation de logD de chacun des complexes avec le pL .

Pour un complexe M_iL_n avec ($1 \leq i \leq m$) on a :

$$\log D_{M_iL_n} = \log K_{D_i} - \log\left(1 + \frac{K c_i}{[L^-]^n}\right) \quad \text{V-21}$$

De la même façon que pour le mélange de deux complexes, les variations de logD en fonction de pL pour un mélange de m complexes peuvent être étudiées. La figure V-3 représente les variations des logD de chacun des complexes M_iL_n (i variant de 1 à m) en fonction du pL de la solution.

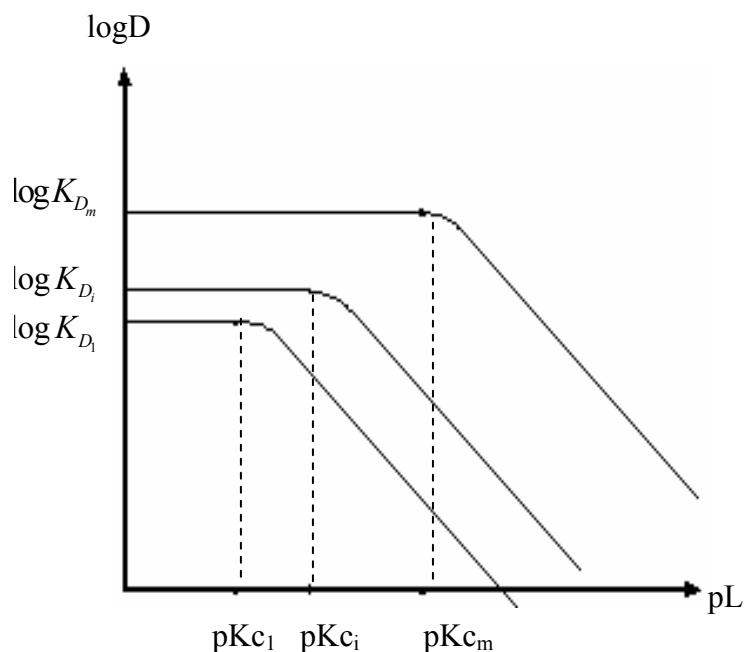


Figure V-3 : Représentation graphique des variations de logD d'un mélange de complexes en fonction du pL

V-2-3 Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction d'un complexe M_iL_n , dans le mélange de m complexes et pour des volumes de phases égaux, s'exprime comme suit :

$$R_{M_iL_n} = \frac{K_{D_i}}{\frac{[M_1L_n]_e}{[M_iL_n]_e} \left(1 + K_{D_1} + \frac{Kc_1}{[L^-]^n}\right) + \frac{[M_2L_n]_e}{[M_iL_n]_e} \left(1 + K_{D_2} + \frac{Kc_2}{[L^-]^n}\right) + \dots + \frac{[M_mL_n]_e}{[M_iL_n]_e} \left(1 + K_{D_m} + \frac{Kc_m}{[L^-]^n}\right)} \times 100$$

V-22

V-2-4 Représentation graphique de la relation du rendement d'extraction

L'étude de la relation V-22 d'une façon similaire au cas d'un mélange de deux complexes permet de représenter graphiquement le rendement de chaque complexe du mélange en fonction du pL, le graphe des rendements d'extraction des complexes est représenté dans la figure V-4 suivante :

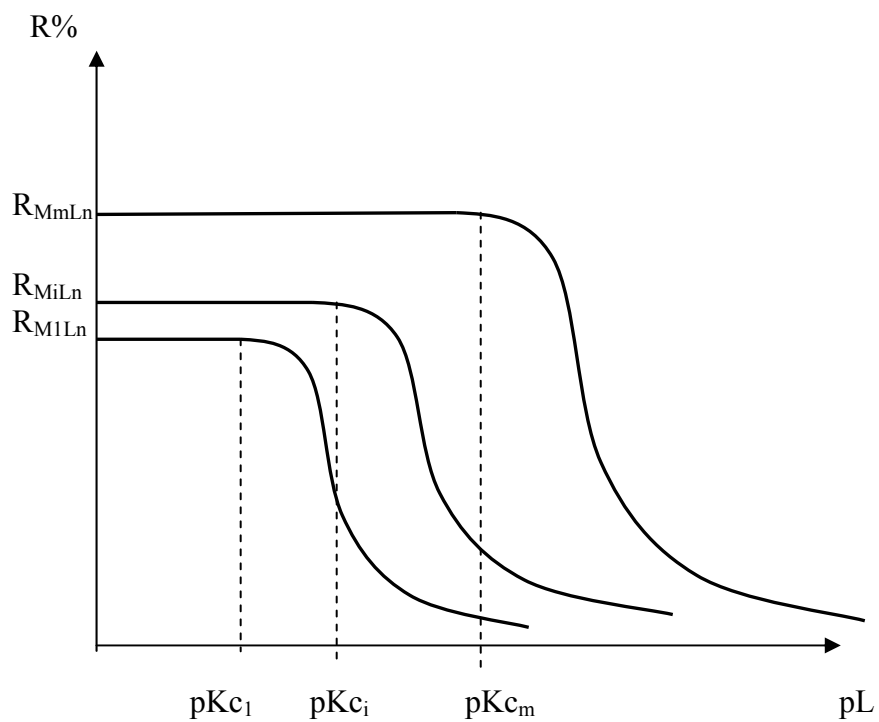


Figure V-4 : Représentation graphique des variations du rendement
D'extraction d'un mélange de complexes en fonction du pL

Les raisonnements se déduisent du cas d'un mélange de plusieurs complexes, à un mélange de plusieurs acides ou plusieurs bases, et cela en remplaçant pL par pH , les variations des taux de partage et des rendements peuvent ainsi être étudiées d'une façon analogue en fonction du pH de la solution.

On remarque bien qu'en variant les constituants du mélange, et tant que celui-ci est stable, c'est-à-dire ses constituants ne réagissent pas entre eux, l'opération d'extraction de chacun des constituants est possible. On peut donc à l'aide de relations purement théoriques prédire les rendements d'extraction et les taux de partage des constituants à extraire.

Il est clair que ces relations deviennent de plus en plus longues et compliquées, en augmentant le nombre des constituants, en cas d'éventuelles applications numériques les calculs du rendement ou du taux de partage deviennent très difficiles, il faut faire recours dans de tels cas aux logiciels informatiques afin de gagner du temps et éviter les erreurs.

Partie II

Chapitre VI

Chapitre VI *Manuel d'utilisation du programme*

VI-1 Présentation du programme

Le programme EXTRACT a été conçu pour faciliter les calculs de certains paramètres relatifs à une extraction liquide-liquide, notamment l'estimation des rendements et des taux de distribution des constituants à extraire par des calculs basés sur la simulation informatique, et de prévoir dans quelles conditions l'opération d'extraction de ces constituants est favorable, défavorable ou impossible, toutefois en étudiant la variation de ces entités en fonction des paramètres les plus influençant sur l'extraction, à savoir, concentration en ligands pour les complexes et le pH pour les constituants acido-basiques. Le programme permet même de visualiser les variations de ces entités en les schématisant à l'aide d'une représentation graphique.

Le programme est valable pour une extraction d'un ou de plusieurs constituants, dans le cas d'une extraction simple (extraction de produits neutres) ou lorsque celle-ci est réactive (extraction de complexes, acides, bases ou ampholytes). Les différents cas au nombre de 45 et dont les constituants du mélange pouvant aller jusqu'à cinq, peuvent être résolues à l'aide du programme EXTRACT, Le tableau VI-1 récapitule les différents cas que peut traiter le programme .

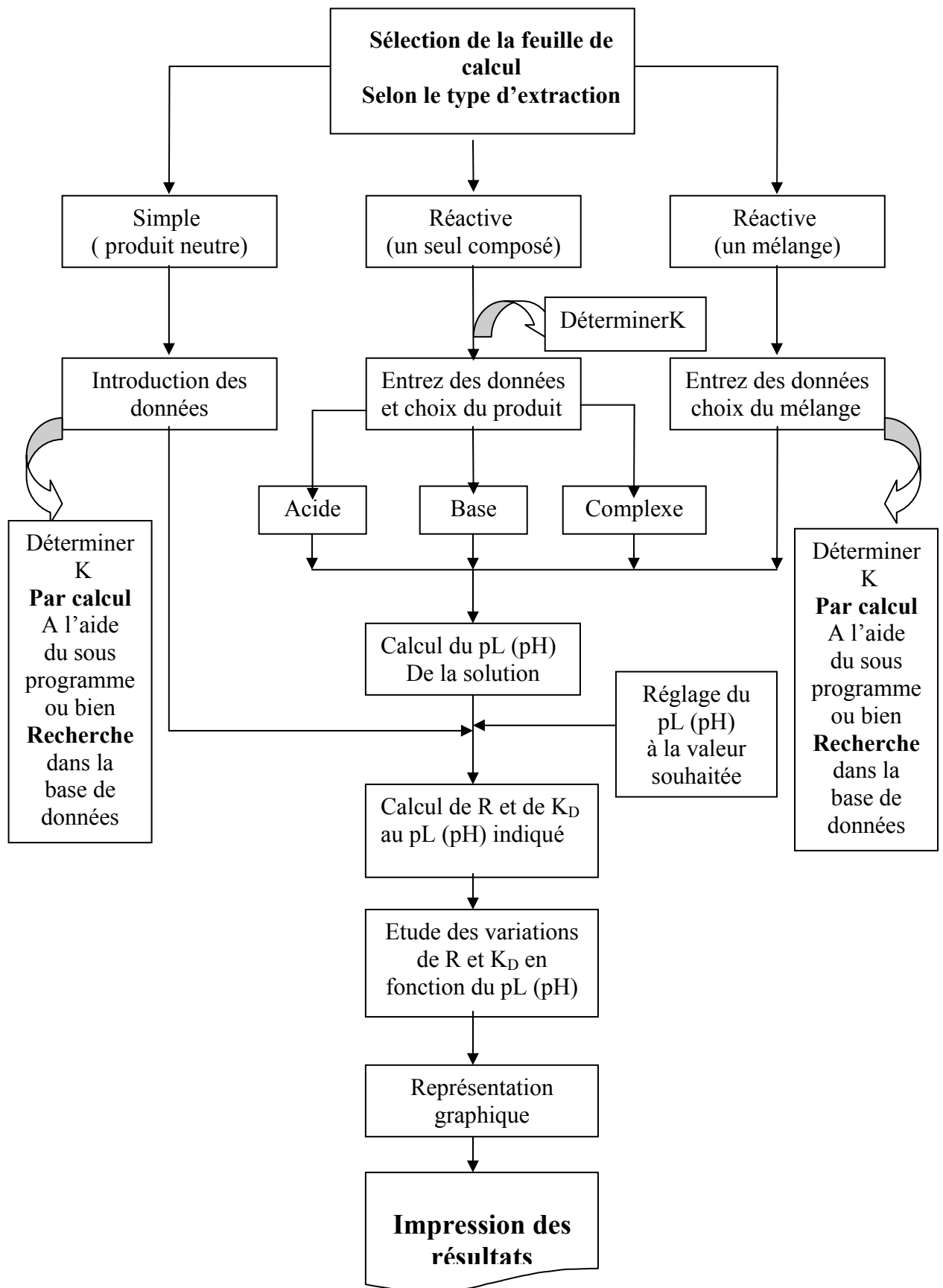
Le programme est aussi doté d'un sous programme de calcul du coefficient de partage d'une substance entre deux solvants, et ceci par deux méthodes distinctes, la première est la méthode fragmentale de Rekker, la deuxième en se basant sur les solubilités si celle-ci sont connues .

Le programme EXTRACT compile aussi une base de donnée contenant plus de 2000 valeurs de coefficients de partage des substances chimiques les plus utilisées en laboratoire, dans une gamme importante de solvants au nombre de 36, l'utilisateur peut facilement consulter et même accéder à cette base de données afin de modifier ou ajouter des nouvelles substances, autres valeurs des coefficients de partage, de nouveaux solvants ou d'autres informations concernant ces substances tel que : formule chimique, masse molaire, densité, températures d'ébullition ...etc.

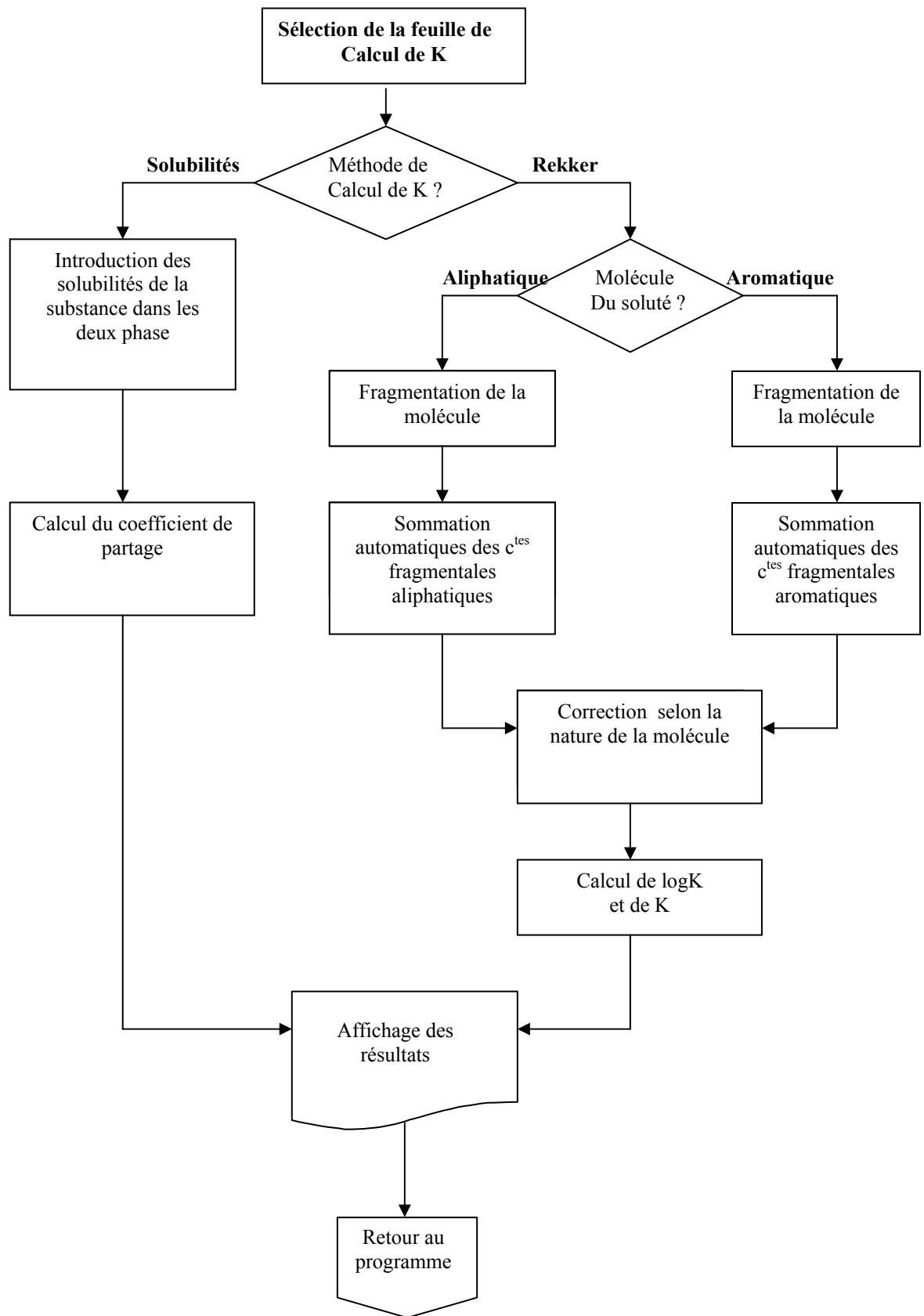
N°	Constituants du mélange à extraire	Nombre de constituants
1	Un neutre	1
2	Un acide	
3	Une base	
4	Un complexe	
5	Deux acides	2
6	Deux bases	
7	Deux complexes	
8	Un acide + une base	
9	Un acide + un neutre	
10	Une base + un neutre	
11	Un complexe + un neutre	
12	Trois acides	3
13	Trois bases	
14	Trois complexes	
15	Un acide + deux neutre	
16	Une base + deux neutres	
17	Un acide + deux bases	
18	Un acide + une base + neutre	
19	Deux acides + un neutre	
20	Deux acides + une base	
21	Deux bases + un neutre	
22	Deux complexes + un neutre	
23	Quatre acides	4
24	Quatre bases	
25	Quatre complexes	
26	Deux acides + une base + un neutre	
27	Deux acides + deux bases	
28	Un acide + trois bases	
29	Un acide + deux bases + un neutre	
30	Trois acides + un neutre	
31	Trois acides + une base	
32	Trois bases + un neutre	
33	Trois complexes + un neutre	
34	Cinq acides	5
35	Cinq bases	
36	Cinq complexes	
37	Un acide + quatre bases	
38	Un acide + trois bases + un neutre	
39	Deux acides + deux bases + un neutre	
40	Trois acides + deux bases	
41	Trois acides + une base + un neutre	
42	Quatre acides + un neutre	
43	Quatre acides + une base	
44	Quatre bases + un neutre	
45	Quatre complexes + un neutre	

Tableau VI-1 Cas d'extraction traités par le programme EXTRACT

VI-2 Organigrammes



Organigramme du programme : EXTRACT



Organigramme du sous programme : Calcul du coefficient de partage

VI-3 Installation du programme

Le programme EXTRACT peut être facilement installé sous Windows en cliquant deux fois sur l'icône **Setup** à partir de son dossier d'installation et en suivant les instructions qui s'affichent sur l'écran. L'icône de son application sous forme d'une ampoule à décanter se situe automatiquement dans le menu démarrer de l'ordinateur.

VI-4 Utilisation du programme EXTRACT

VI-4-1 Accès au programme :

L'application est lancée depuis l'icône EXTRACT du programme, un écran d'accueil de l'application s'affiche. En appuyant sur le bouton **Ouvrir**, la fiche du menu principal apparaît, elle ressemble à la suivante (figure VI-1).

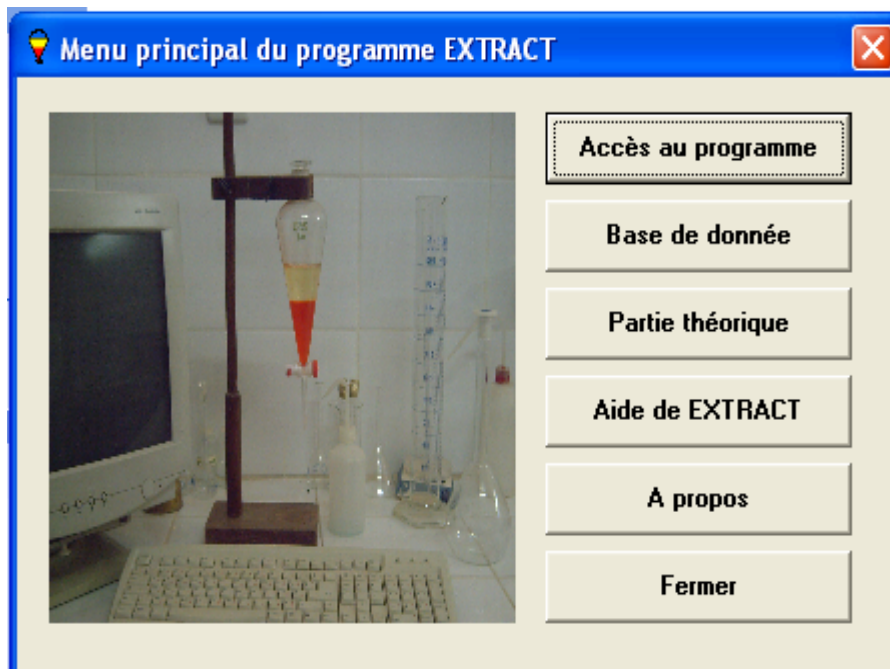


Figure VI-1 : Menu principal du programme EXTRACT

L'accès au programme est possible par le biais du premier bouton en haut **Accès au programme**, une fiche intitulée **Calcul des rendements et des taux de distribution** est activée, elle est composée de trois feuilles de calcul distinctes :

- La première pour le cas d'une extraction simple
- La deuxième pour l'extraction réactive d'un seul composé
- Et la troisième pour l'extraction réactive d'un mélange

Donc selon la nature du composé extrait que l'utilisateur sélectionne la page de calcul correspondante.

VI-4-2 Cas d'une extraction simple :

The screenshot shows a software window titled "Calcul des rendements et des taux de distributions". It has three tabs: "Extraction simple" (selected), "Extraction réactive d'un constituant", and "Extraction réactive d'un mélange".

Input fields and buttons:

- Quantité initiale du constituant: 100 gramme
- Volume de la phase aqueuse (en litre): 1
- Volume de la phase organique (en litre): 1
- Nombre d'extractions effectuées: 1
- Coefficient de partage du constituant: 15
- Buttons: Calcul, Effacer, Graphe, Déterminer K, Fermer

Remarque:
Si la valeur du coefficient de partage n'est pas donnée cliquer sur le bouton Déterminer K

Résultats

Après 1 extraction(s) :

La quantité totale extraite	93,75	gramme
Il reste dans la phase aqueuse	6,25	gramme
Le rendement de l'extraction	93,75	

Figure VI-2 : Feuille de calcul du rendement pour une extraction simple

Cette fiche est valable pour les composés neutres, autrement dit ceux qui ne réagissent plus dans l'eau, c'est en fait le cas de la plupart des composés organiques, les entités entrées sont :

La quantité initiale du composé à extraire exprimée en gramme ou en mole.

Les volumes de la phase organique et aqueuse exprimés en litre.

Le coefficient de partage du constituant entre les deux phases.

Et enfin le nombre d'extractions en cas d'application d'éventuelles extractions successives.

Les résultats de calculs seront affichés dès que l'on appuie sur la touche **Calcul**, on pourra également remarquer que le rendement de l'opération n'est affecté par aucun paramètre, notamment pH ou pL, et cela en accédant à la représentation graphique de R en fonction des paramètres sus cités grâce à la touche **Graphe**. Le graphe $R=f(\text{pH}, \text{pL}..)$ peut être visualiser en appuyant sur la touche **Tracer**, ce dernier devrait être une droite parallèle à l'axe des abscisses.

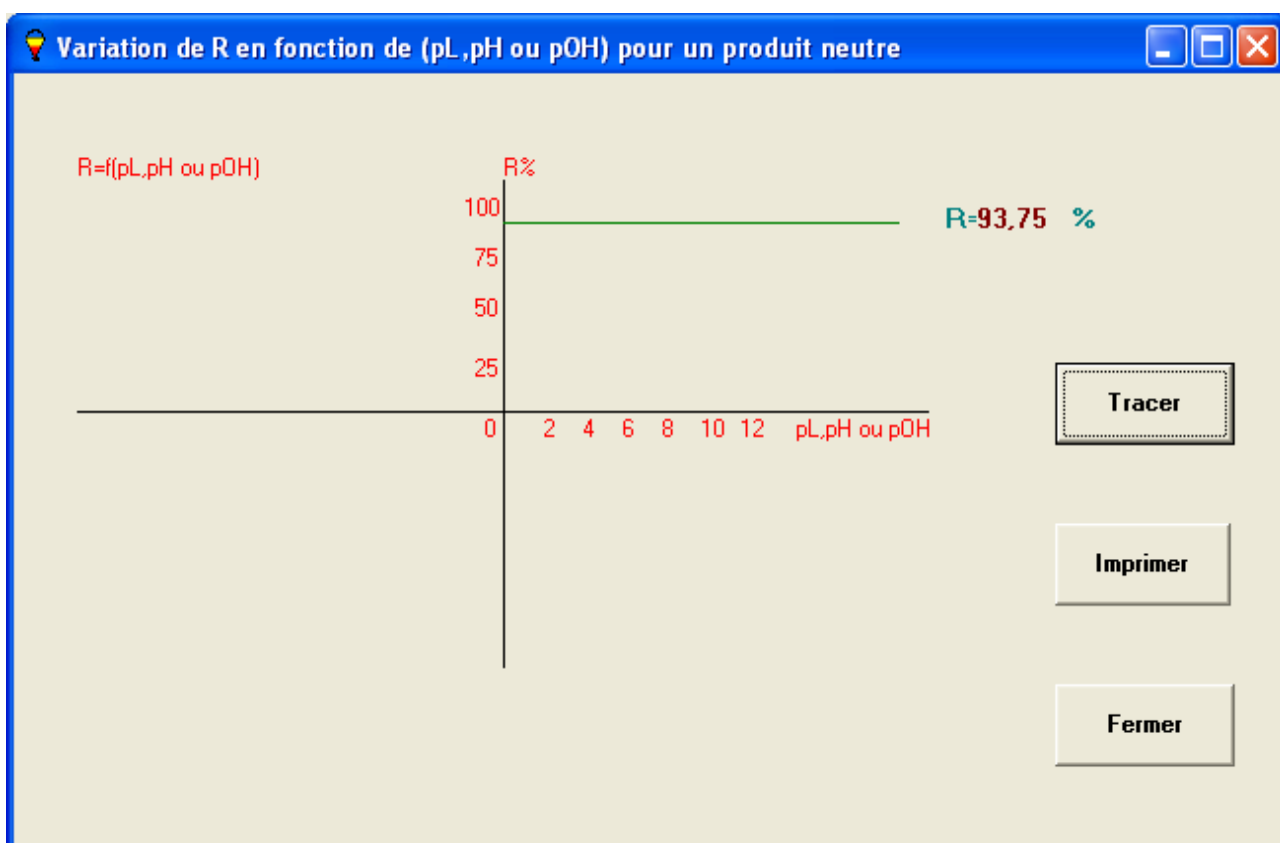


Figure VI-3 : Représentation graphique du rendement pour une extraction simple

VI-4-3 Cas d'une extraction réactive d'un seul constituant :

Une fois activée, la fiche de calcul dans le cas d'une extraction réactive d'un seul constituant ressemble à ce qui suit (Figure VI-4)

The screenshot shows a software window titled "Calcul des rendements et des taux de distributions" with three tabs: "Extraction simple", "Extraction réactive d'un constituant" (selected), and "Extraction réactive d'un mélange".

Données

1- Sélectionner la nature du constituant à extraire =====> Acide Base Complexe

2- Concentration initiale en (mol/l) 4- Volume de la phase aqueuse (litre)

3- Valeur du coefficient de partage 5- Volume de la phase organique (litre)

Remarque: si la valeur du coefficient de partage n'est pas disponible, cliquer sur le bouton: Déterminer K

Informations concernant le composé à extraire

La décomposition du composé à extraire s'effectue: En une seule étape En plusieurs étapes

Entrez le nombre de ligands (protons pour l'acide/base) cliquer sur OK pour continuer -->

Valeurs des coefficients de dissociation (d'ionisation pKi) du composé extrait :

pK1= pK2=

Ces résultats sont à une valeur du pH -1,50 Vous pouvez choisir une autre valeur du pH est reprendre les calculs --->

NB: Le rendement d'extraction est d'autant meilleur que la valeur du pH est inférieure à 3

Résultats

Le coefficient de distribution :

Le rendement de l'extraction :

Figure VI-4 : Feuille de calcul du rendement et du taux de partage pour une extraction réactive d'un seul constituant

Il est primordial de préciser tout d'abord la nature du composé extrait, on trouve les possibilités suivantes : acide, base et complexe. De même que dans le cas précédent les entités entrées sont : les volumes des deux phases organiques et aqueuse exprimés en litre, la concentration initiale de la substance extraite en mol/l, s'agissant d'une extraction réactive c'est-à-dire la substance s'ionise dans la phase aqueuse, il faut donc préciser si cette dernière s'effectue en une ou plusieurs étapes et entrez le nombre de ligands libérés par le complexe (protons pour l'acide/base), selon la nature de cette substance, le programme **Extract** prévoit

jusqu'à huit dissociations (cas des complexes), il faut cliquer sur le bouton **OK**, et introduire les valeurs des constantes d'ionisation correspondantes (pKc pour les complexes, pKa pour les acides et acides conjugués pour les bases), il faut respecter l'ordre d'ionisation de ses entités, un message d'erreur est affiché en cas d'éventuelles erreurs.

Les calculs sont déclenchés en appuyant sur le bouton **Calcul** la valeur du pL (pH) de la substance en solution est déterminée automatiquement, les résultats des entités cherchées sont affichés à cette valeur de pL(pH), un message attire l'attention de l'utilisateur qu'il peut modifier cette valeur et refaire les calculs tout en indiquant la valeur optimale pour une extraction efficace.

Et enfin l'accès à une schématisation graphique des paramètres influençant sur l'extraction est effectué en appuyant sur le bouton **Graphes** les valeurs du rendement et des coefficients de distribution à différentes valeurs de pL(pH) sont affichés sous forme de tableau dès que la fiche est activée, les courbes de variations de ces entités seront tracées sur plan au biais des touches **Graphe R** ou **Graphe LogK_D**.

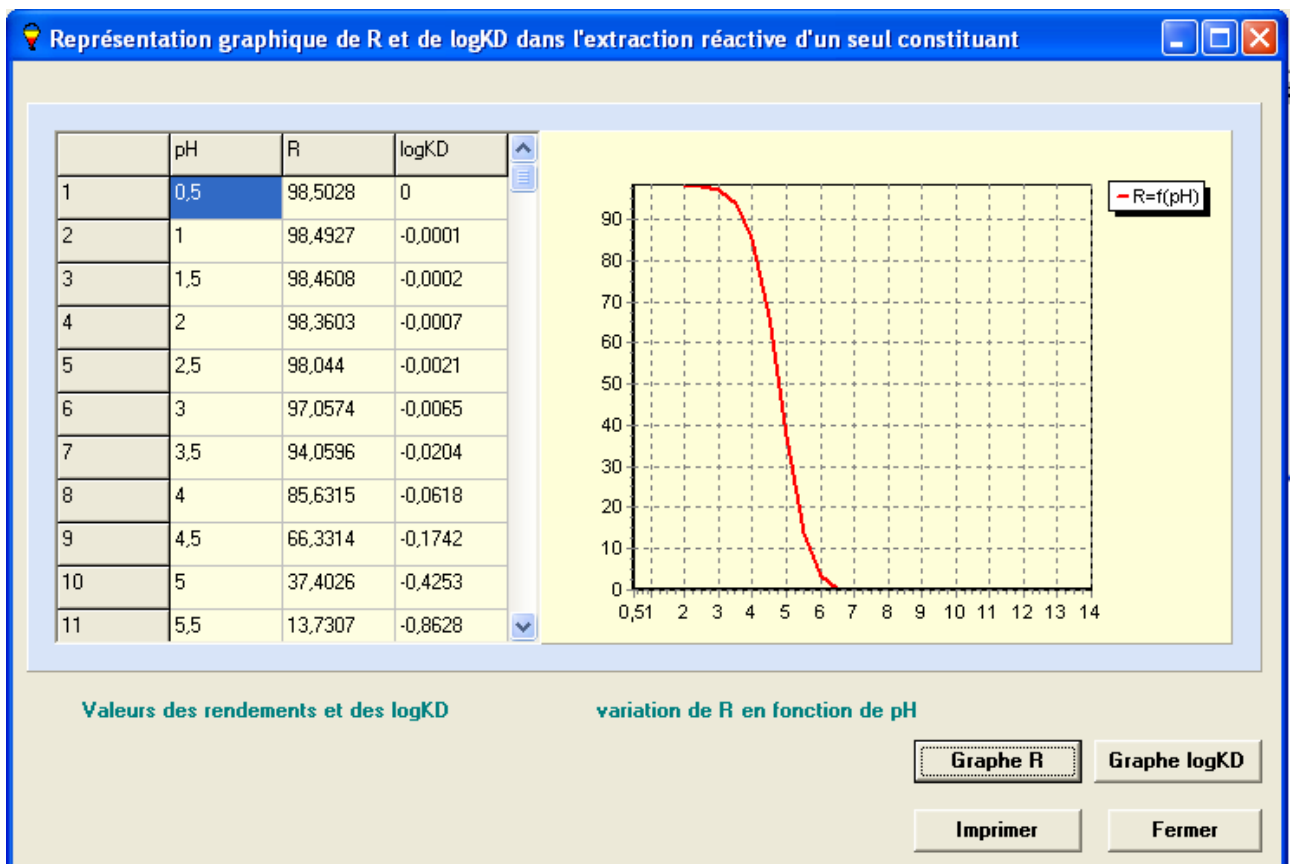


Figure VI-5 : Variation du rendement pour une extraction réactive d'un constituant

On peut utiliser le zoom dans les graphes dans un intervalle bien déterminé en le sélectionnant à l'aide du bouton droit de la souris, et en appuyant du haut vers le bas, cette procédure est conseillée surtout pour le cas des complexes puisque les valeurs des pK_c s'étendent dans un intervalle de 0 à 100. Pour revenir à l'état initial il faut refaire la même opération mais du bas vers le haut, comme exemple (Figure VI-6 et VI-7).

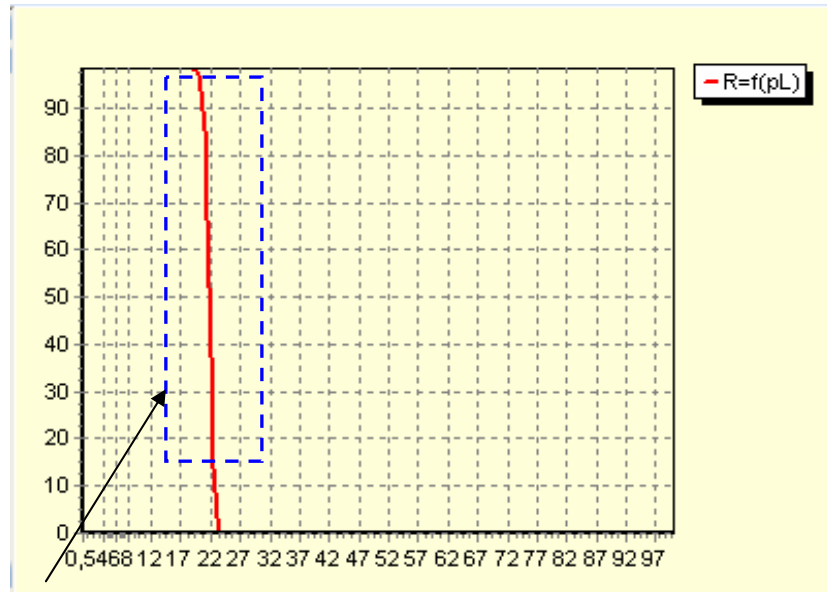


Figure VI-6 : Zone sélectionnée avant le zoom

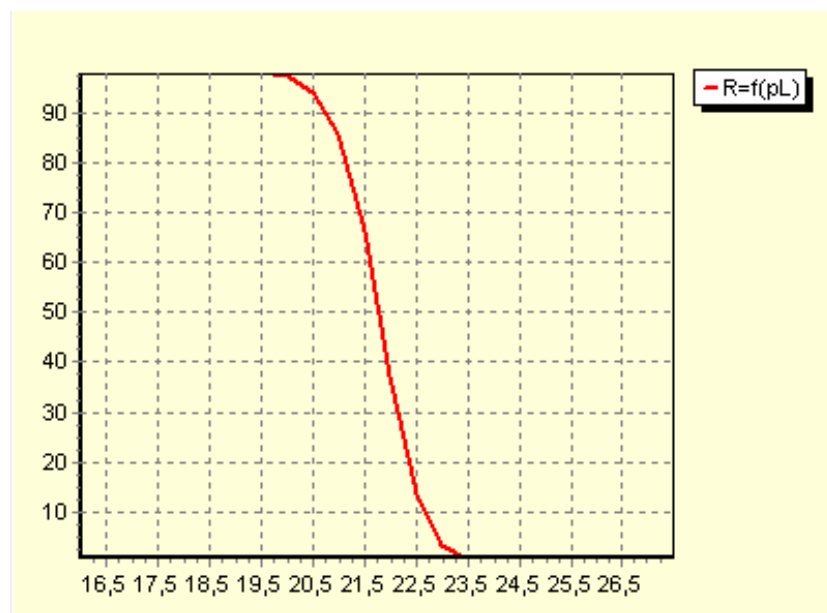


Figure VI-7 : après le zoom

La figure VI-8 représente la variation de $\text{Log}K_D$ pour une extraction réactive à un seul constituant.

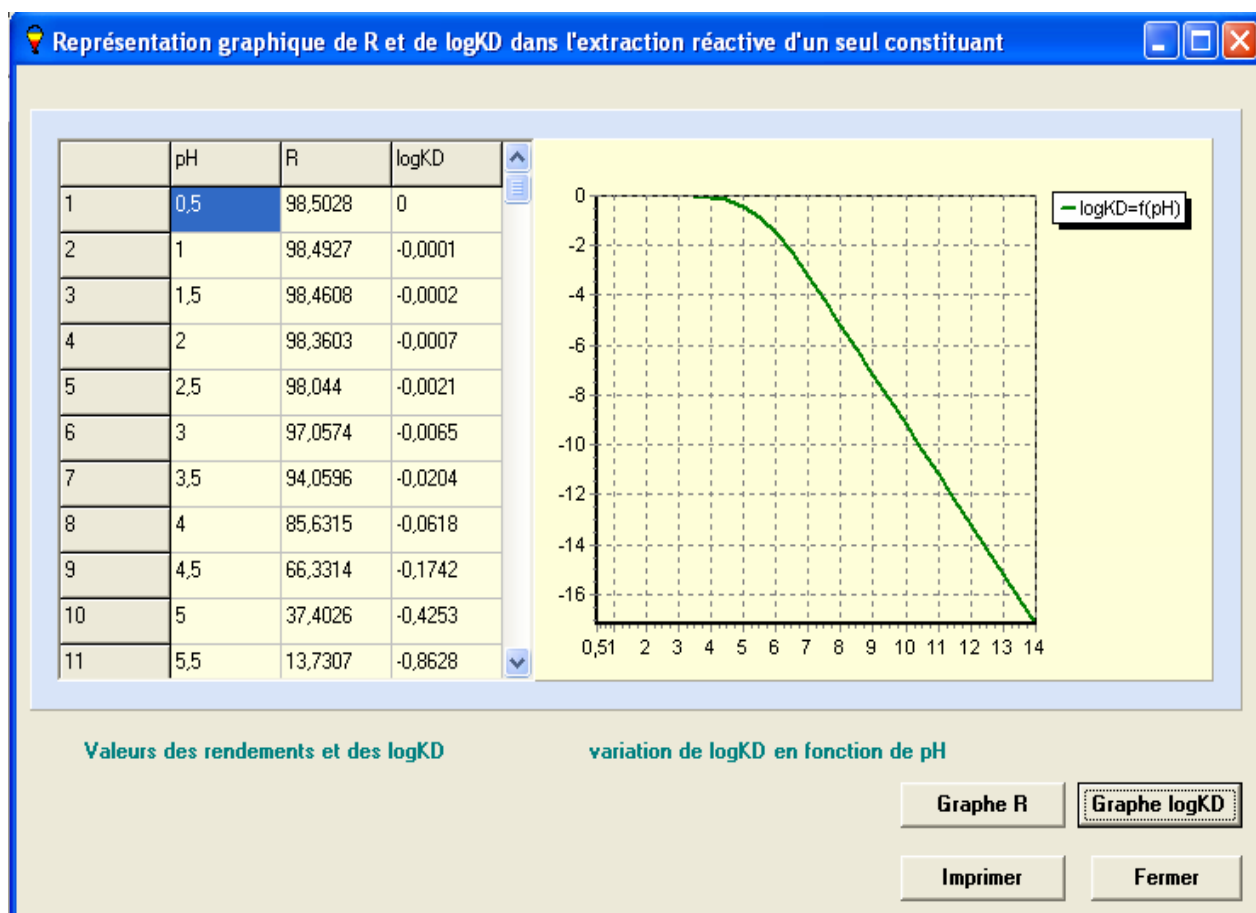


Figure VI-8 : variation de $\text{Log}K_D$ pour une extraction réactive d'un constituant

VI-4-4 Cas d'une extraction réactive d'un mélange de constituants :

La fiche de calcul des rendements et des taux de partage pour le cas d'une extraction d'un mélange de constituants (figure VI-9 ci-après).

Calcul des rendements et des taux de distributions

Extraction simple | **Extraction réactive: d'un constituant** | Extraction réactive d'un mélange

1-Sélectionner le mélange à extraire =====> **un acide + deux bases**

3- Entrez les données concernant chaque constituant:

Acide1	Base2	Base3
[C1] (Concent) = <input type="text" value="1"/>	[C2] = <input type="text" value="1"/>	[C3] = <input type="text" value="1"/>
K1 (coef.part) = <input type="text" value="55"/>	K2 = <input type="text" value="22"/>	K3 = <input type="text" value="11"/>
pKa1(cte.disso) = <input type="text" value="8"/>	pKa2 = <input type="text" value="2"/>	pKa3 = <input type="text" value="6"/>
N1(nbre.disso) = <input type="text" value="1"/>	N2 = <input type="text" value="1"/>	N3 = <input type="text" value="1"/>

4- Si la valeur de K d'un des constituants n'est pas disponible, cliquer sur ce bouton:

Résultats

Coefficients de distribution de chaque constituant:

KD1 **KD2** **KD3**

Rendements d'extraction pour chaque constituant:

R1 **R2** **R3**

6-Ces résultats sont à pH = vous pouvez ajuster la valeur du pH et refaire le calcul ---->

NB: Pour extraire l'acide1 en totalité, il est commode d'ajuster le pH d'abord à une valeur inférieure à 2
Puis augmenter la valeur du pH entre 6 et 2 pour extraire la base2, la base3 est extraite à pH au dela de 8

Figure VI-9 : Fiche de calcul des rendements et des taux de partage pour le cas d'une extraction d'un mélange de constituants

Il faut tout d'abord sélectionner le mélange dans le menu contextuel, on a prévu 41 combinaisons de mélanges dont le nombre de constituants ne dépassant pas cinq, comportant des composés de même ou de nature différente pouvant être des acides, des bases, des complexes des produits neutres ou des mélanges de ceux-ci. Il faut aussi introduire les concentrations initiales, les constantes de partage et les constantes d'ionisation sous forme de pK_i (**constante de dissociation pour les complexes, d'acidité pour les acides et d'acidité conjugué pour les bases**). Dans ce cas les volumes des phases organiques et aqueuse sont supposés égaux et les dissociations sont considérées totales. Un message d'erreur s'affiche en cas d'introduction des valeurs erronées des pK_i indiquant que le mélange est instable ou si la différence entre ces entités n'est pas suffisante pour que l'extraction ait lieu (**la différence**

entre deux pK_i doit être au moins égale à 2, et la valeur minimale de celle-ci pour les complexes est 5).

Le pL (ou pH) est calculé automatiquement et les résultats des rendements et des coefficients de distributions de chaque produit seront affichés à cette valeur de pL (pH), un message indiquant à l'utilisateur la valeur optimale de cette entité qu'il faut choisir à fin d'extraire efficacement chaque produit du mélange, l'utilisateur peut réintroduire une nouvelle valeur et refaire ces calculs.

La schématisation graphique des variations du rendement et des $\log K_D$ en fonction du pL (pH) est aussi possible en cliquant sur le bouton **Graphes**. La fiche de la représentation graphique (voir figures VI-10 et VI-11) permet l'affichage des valeurs des rendements et des taux de partage de chaque constituant du mélange en variant le pH (pL pour les complexes), la représentation graphique de R ou de $\log K_D$ est possible en appuyant sur le bouton correspondant.

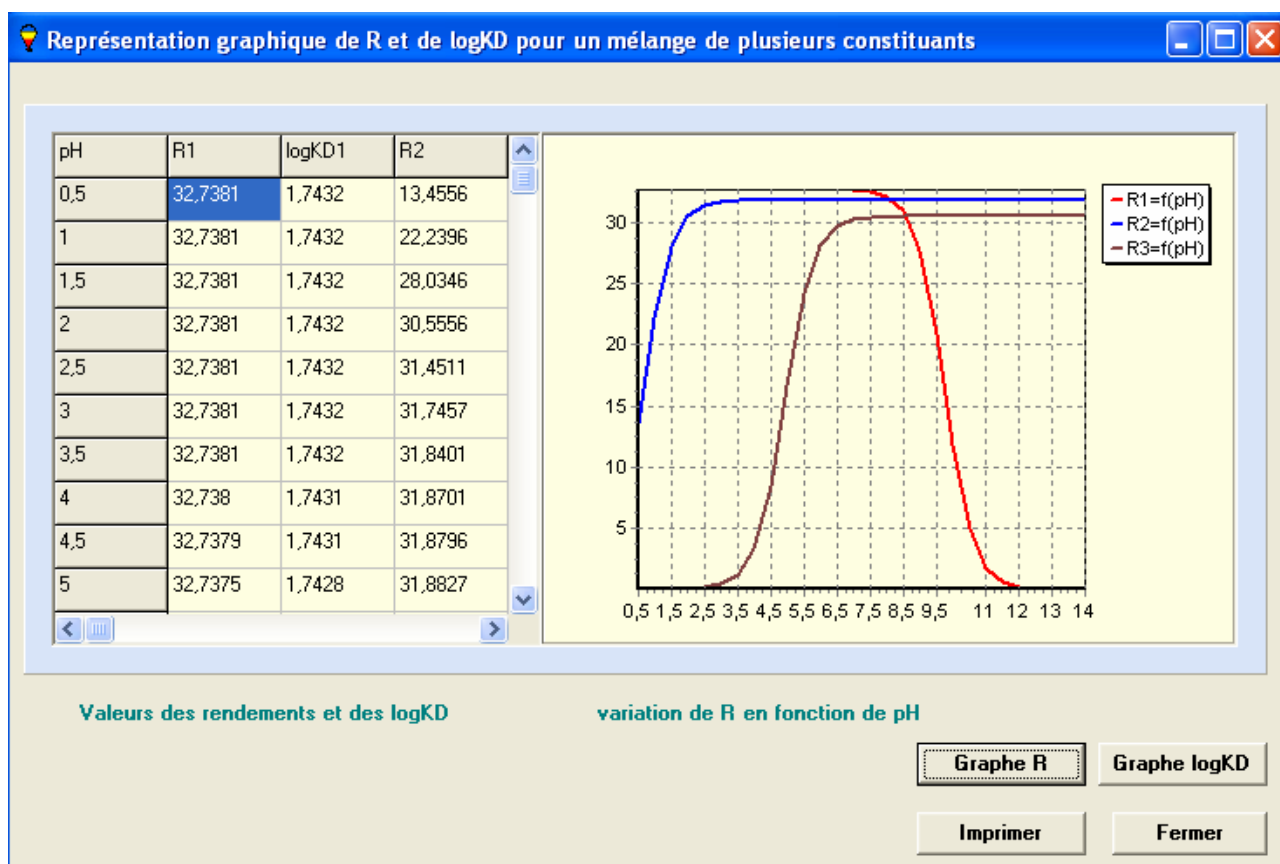


Figure VI-10 : Variation du rendement pour une extraction réactive de plusieurs constituants

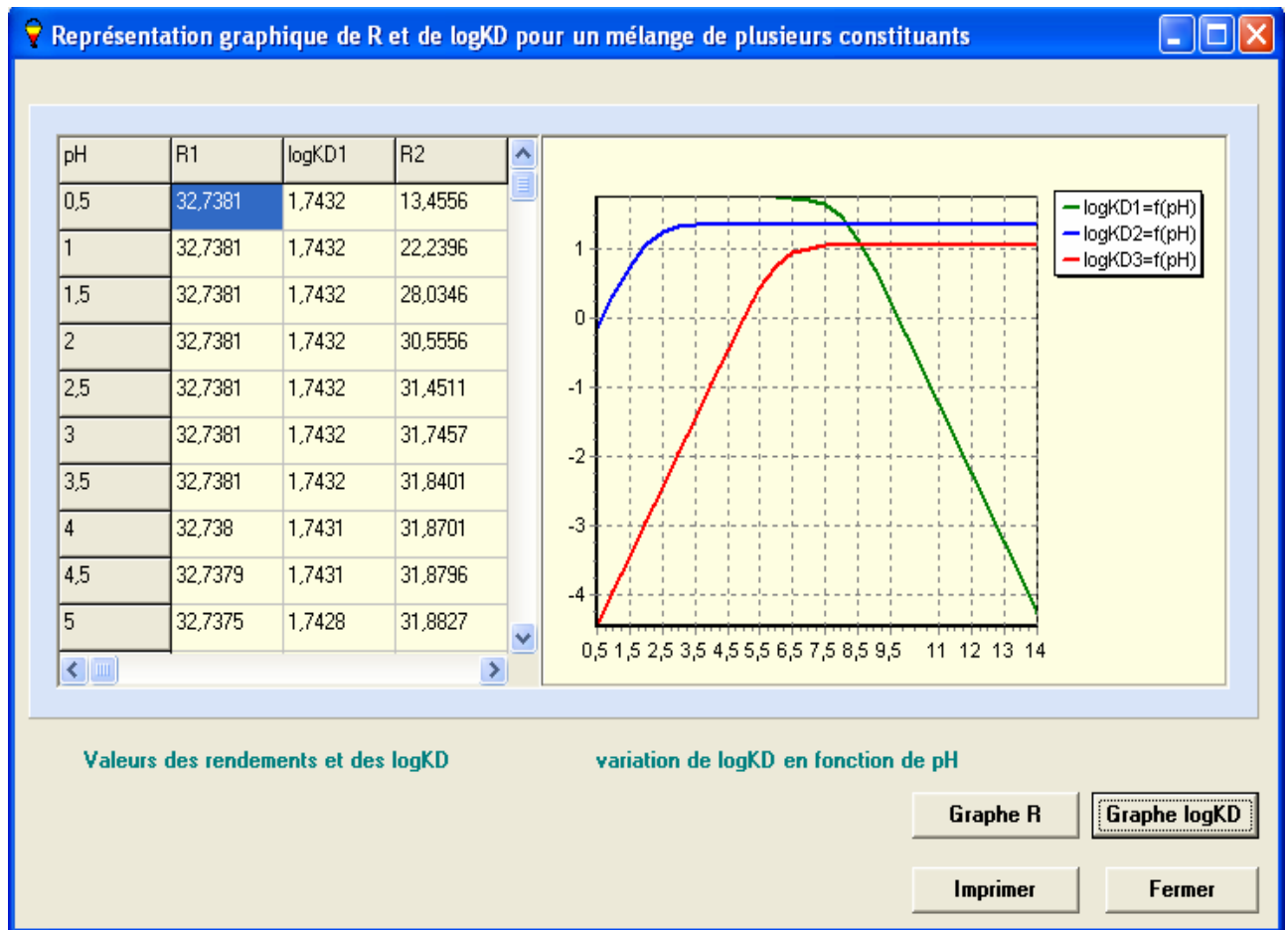


Figure VI-11 : variation de LogK_D pour une extraction réactive de plusieurs constituants

VI-5 Sous programme de calcul du coefficient de partage

En cas d'indisponibilité de la constante de partage, on a prévu un sous programme permettant de calculer cette entité par l'une des méthodes suivantes :

VI-5-1 La méthode fragmentale de Rekker : c'est une méthode semi empirique pouvant être appliquée à des molécules non trop complexes, elle est basée sur le fait que la molécule du soluté soit découpée en fragments de constantes fragmentales caractérisant ainsi la lipophilie dont les valeurs sont connues[2 ,22], ces valeurs ont été rassemblées et stockées dans une petite base de donnée du programme EXTRACT comportant plus de 50 fragments

de molécules ou de groupements fonctionnels les plus usuels. Il est à noter qu'il faut choisir le nombre de fragments minimum sans toutefois commettre des erreurs ou modifier la nature de la molécule et aussi en respectant les fragments disponibles dans les menus du programme EXTRACT, par exemple si on veut calculer le coefficient de partage de l'acide acétique CH_3COOH , il faut découper la molécule en deux fragments : CH_3 et COOH , et non en 3 fragments : $\text{CH}_3 - \text{CO}$ et OH ou encore en 4 fragments : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O}$ et H , les résultats dans ces cas seront erronés. En cliquant sur le bouton **Calculer**, l'ordinateur fait une sommation directe des lipophilies des fragments sélectionnés sans toutefois oublié les corrections nécessaires selon la nature de la molécule mise en jeu (pour plus de détail voir partie théorique) le résultat du calcul est affiché, l'utilisateur peut emporter la valeur du coefficient de partage calculé à l'endroit souhaité en le sélectionnant sur un menu contextuel et en validant par **OK**.

Détermination de K par calcul

Par la méthode fragmentale de REKKER | A partir des solubilités

1- Sélectionner la nature de la molécule du soluté Aliphatique Aromatique

2- Entrez le nombre de fragments constituant la molécule et appuyer su Ok pour continuer : 2 OK

Fargmentation de la molécule

Premier fragment: CH3

2 ème fragment: COOH

Résultats

Calculer initialiser

Formule du composé:
CH3COOH

La valeur de logK est -0,218

La valeur de K est donc : 0,6057

Emporter la valeur de K calculé à : OK

Fermer

Figure VI-12 : Fiche de calcul du coefficient de partage par la méthode de Rekker

VI-5-2 Méthode des solubilités : L'utilisation de la méthode de Rekker étant limitée puisque cette dernière ne s'applique pas à tout les solvants ou à des molécules complexes, connaissant donc les valeurs des solubilités de la substance considérée dans le solvant et dans l'eau, la valeur du coefficient de partage peut être déterminée aisément par le rapport de ces entités. Il est à noter que la solubilité des produits s'ionisant dans l'eau est influencée par le pH (pL) qu'on doit tenir en considération [24] , il faut donc introduire la valeur de la solubilité de la substance dans l'eau à la valeur du pH (pL) considéré. Après un clic sur le bouton **Calcul** l'ordinateur fait un calcul de la valeur de K, de même que précédemment cette valeur peut être aussi emportée à la fiche de calcul sélectionnée par l'utilisateur.

The screenshot shows a software window titled "Détermination de K par calcul" with a blue title bar. Below the title bar, there are two tabs: "Par la méthode fragmentale de REKKER" and "A partir des solubilités". The window is divided into two main sections. The top section, titled "Chercher les solubilités dans la base de donnée", contains three input fields: "Sélectionner le composé" (a dropdown menu), "Sélectionner le solvant" (a dropdown menu), and "Entrez la valeur du pH" (a text box). To the right of these fields are two buttons: "Valider" and "Fermer". The bottom section, titled "Introduction des solubilité à partir du clavier", contains three input fields: "Solubilité de la substance dans l'eau", "Solubilité de la substance dans le solvant", and "La valeur du coefficient de partage calculée" (in red text). To the right of the first two fields is a "Calculer K" button. Below these fields is a dropdown menu labeled "Emporter la valeur de K calculé à :" and an "Ok" button.

Figure VI-13 : Fiche de calcul du coefficient de partage en fonction des solubilités

VI-6 Base de données des LogK :

Le programme EXTRACT est doté d'une base de donnée contenant plus de 2000 valeurs de logK d'environ 1000 substances dans 36 solvants les plus usuels en extraction. Les données ont été collectées de la littérature de diverses sources biobibliographiques sûres et fiables [19,25-28]. Cette base de donnée offre l'avantage à l'utilisateur d'être modifiée ou enrichie par d'autres valeurs des logK ou de nouveaux solvants, elle en peut contenir jusqu'à 100.000 valeurs.

VI-6-1 Recherche de K dans la base de donnée :


Il faut cliquer sur le bouton **DéterminerK**, dans l'une des feuilles de calcul du programme, une fiche intitulée « **Recherche de K dans la base de donnée** » est activée (voir figure ci dessous), il reste à sélectionner le solvant et la substance dans les menus contextuels et cliquer sur le bouton **OK**, une fois la valeur de K est affichée, l'utilisateur peut l'emporter à l'endroit où il veut l'utiliser après sélection de celle-ci et en validant par **Ok**.

Recherche de K dans la base de donnée

Sélectionnez le solvant et la substance puis activer la recherche par OK

Solvant: Octanol Substance: ammonia

OK Initialiser Fermer

Solvant		Substance	
Id	027	CAS	111-87-5
Solvant	Octanol	Autre nom	Capryl alcohol
Formule	C8H18O	Caractère	Protique
Moment dipolaire		Masse molaire	130,2
Cte diélectrique		Densité	0,824
Teb(°C)	195	Tf(°C)	-16
Remarque			
		Symbole de risque	
Id	000064	CAS	7664-41-7
Substance	Ammonia	Autre nom	azane
Formule	H3N	Masse molaire	17,03
Teb(°C)	36	Tf(°C)	
Remarque		Densité	1,023
		Symbole de risque	

Résultat de recherche de LogK

Dans le solvant: Octanol LogK = -0,90 Références: Chemical Reviews, 1971, Vol. 71, N 6

donc K = 0,1262

Emporter cette valeur à : OK

Figure VI-14 : Recherche de K dans la base de donnée

VI-6-2 Modification dans la base de donnée :

Le bouton **Base de donnée** dans la fiche menu du programme EXTRACT permet l'accès direct aux contrôles de la base de donnée pour une éventuelle modification, ajout ou suppression, cet accès est sécurisé, et la fiche de la base de donnée ne sera ouverte qu'en entrant le mot de passe correct et en validant sur le bouton **OK**. La fiche ainsi activée: **Gestion de la base de donnée de EXTRACT** (voir figure VI-15 suivante) comporte cinq menus contextuels.



Figure VI-15 : Menu principal de la base de donnée

Le premier menu contextuel **Fichier**, composé de quatre sous menus :

Sous menu Nouveau : Il permet d'ajouter une nouvelle substance ou un nouveau solvant, en cliquant sur le bouton **Ajouter**, une fiche vierge est automatiquement activée .

Saisie de nouvelles substances

Navigation: ◀ ▶ ↺ ↻

Ajouter **Fermer**

Id 000098 **CAS** 64-18-6

Substance Formic acid **Masse(g/mol)** 46,03 **densité** 1,22

Autre nom Aminic acid **Teb(*C)** 100,8 **Tf(*C)** 8,4

Formule CH2O2 **Remarque**

Cte d'ionisation

PK1	3,8	PK2	
PK3		PK4	
PK5		PK6	
PK7		PK8	

Valeur des LogK

Solvant sec-butanol

LogK 0,03

Références Chemical Reviews,1971,Vol.71,N 6

Signe du risque

Figure VI-16 : Fiche de saisie de nouvelle substances

Sous menu Modifier : Il permet d'accéder à une fiche substance(ou solvant) à fin de modifier son contenu. Cette fiche est dotée de plusieurs moyens de recherche rapide en raison du nombre important des substances, à savoir recherche par numéro d'identification, par numéro de registre (CAS), par formule ou par nom de la substance, l'utilisateur sélectionne le paramètre voulu et il valide par **OK**. Il faut sauvegarder après changements en validant sur le bouton Valider de la barre de navigation.

Modification de la fiche d'une substance

Fermer

Recherche rapide de la substance

Par Id Par nom Par formule Par CAS

Sélectionner le critère de recherche et entrez la valeur correspondante

Puis cliquer sur Ok

formic acid **OK**

Id: 000098 CAS: 64-18-6

Substance: Formic acid Masse(g/mol): 46,03 densité: 1,22

Autre nom: Aminic acid Teb(°C): 100,8 Tf(°C): 8,4

Formule: CH2O2 Remarque:

Cte d'ionisation

PK1: 3,8 PK2: PK3: PK4: PK5: PK6: PK7: PK8:

Valeur des LogK

Solvant: sec-butanol

LogK: 0,03

Références: Chemical Reviews,1971,Vol.71,N 6

Signe du risque

Figure VI-17 : Fiche de modification des substances

Sous menu Supprimer : Il permet de supprimer un enregistrement donnée, celui-ci est automatiquement supprimé en appuyant sur la touche **Supprimer**, un message est affiché afin de confirmer l'opération de suppression.

Sous menu Quitter : permet de quitter la base de donnée et revenir au menu principal.

Le deuxième menu **Affichage** : comportant aussi l'affichage des substances ou des solvants sous forme de fiches ou de listes, la liste des substances peut être classer selon le choix sur le sous menu contextuel « **Liste classée :** »

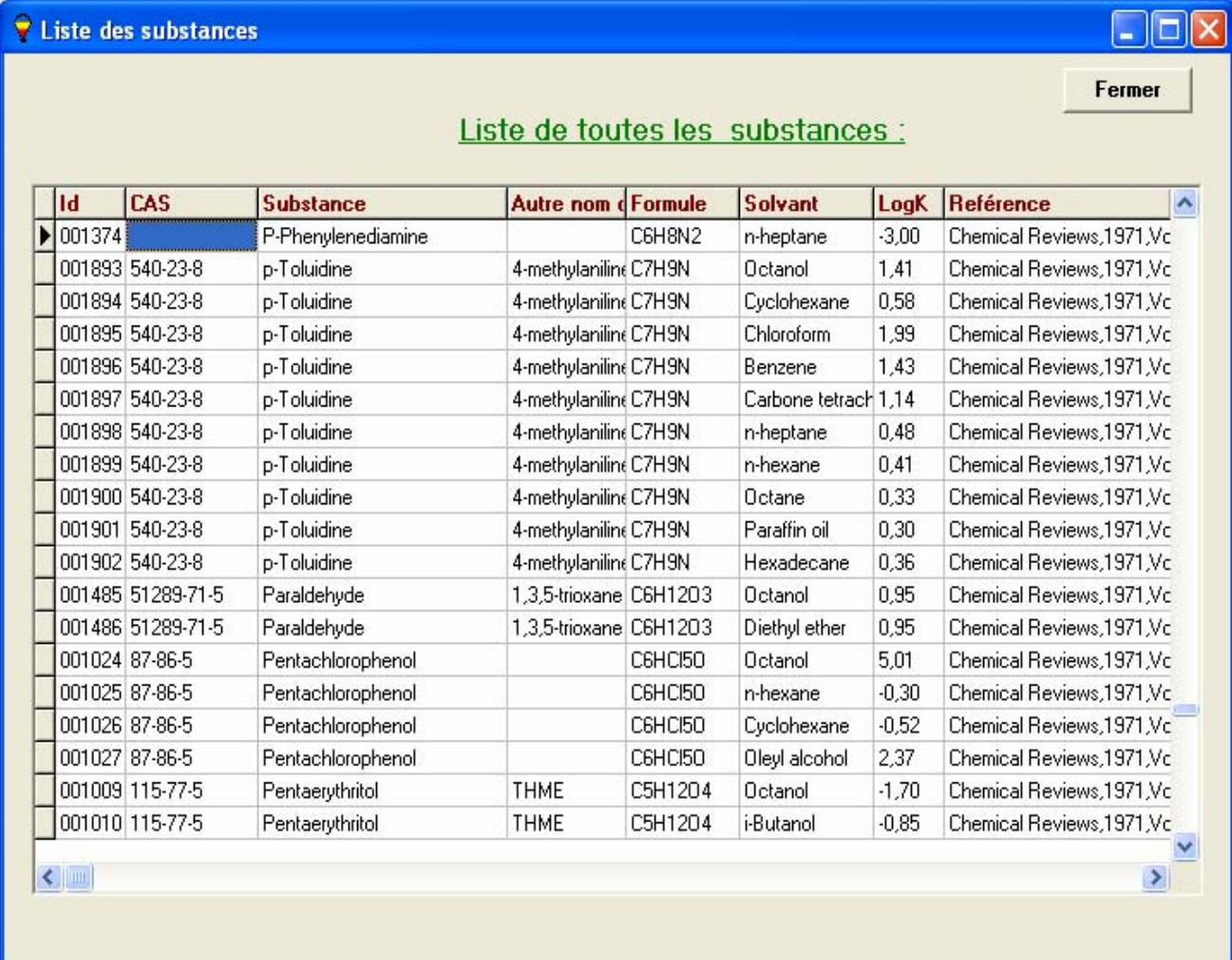
Par Id : Affichera la liste de toutes les substances classées par ordre croissant du numéro d'identification Id.

Par CAS : La liste sera classée par numéro de registre CAS.

Par nom : Affichera toute les substances par ordre alphabétique.

Par formule : Groupera toutes les substances de même formule brute.

Par solvant : Les substances extraites par le même solvant seront groupées.



Liste de toutes les substances :

Id	CAS	Substance	Autre nom	Formule	Solvant	LogK	Référence
001374		P-Phenylenediamine		C6H8N2	n-heptane	-3,00	Chemical Reviews,1971,Vc
001893	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	Octanol	1,41	Chemical Reviews,1971,Vc
001894	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	Cyclohexane	0,58	Chemical Reviews,1971,Vc
001895	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	Chloroform	1,99	Chemical Reviews,1971,Vc
001896	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	Benzene	1,43	Chemical Reviews,1971,Vc
001897	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	Carbone tetract	1,14	Chemical Reviews,1971,Vc
001898	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	n-heptane	0,48	Chemical Reviews,1971,Vc
001899	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	n-hexane	0,41	Chemical Reviews,1971,Vc
001900	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	Octane	0,33	Chemical Reviews,1971,Vc
001901	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	Paraffin oil	0,30	Chemical Reviews,1971,Vc
001902	540-23-8	p-Toluidine	4-methylaniline	C7H9N	Hexadecane	0,36	Chemical Reviews,1971,Vc
001485	51289-71-5	Paraldehyde	1,3,5-trioxane	C6H12O3	Octanol	0,95	Chemical Reviews,1971,Vc
001486	51289-71-5	Paraldehyde	1,3,5-trioxane	C6H12O3	Diethyl ether	0,95	Chemical Reviews,1971,Vc
001024	87-86-5	Pentachlorophenol		C6HCl5O	Octanol	5,01	Chemical Reviews,1971,Vc
001025	87-86-5	Pentachlorophenol		C6HCl5O	n-hexane	-0,30	Chemical Reviews,1971,Vc
001026	87-86-5	Pentachlorophenol		C6HCl5O	Cyclohexane	-0,52	Chemical Reviews,1971,Vc
001027	87-86-5	Pentachlorophenol		C6HCl5O	Oleyl alcohol	2,37	Chemical Reviews,1971,Vc
001009	115-77-5	Pentaerythritol	THME	C5H12O4	Octanol	-1,70	Chemical Reviews,1971,Vc
001010	115-77-5	Pentaerythritol	THME	C5H12O4	i-Butanol	-0,85	Chemical Reviews,1971,Vc

Figure VI-18 : Fiche d'affichage de le liste des substances

Le troisième menu **Recherche** de la base de donnée permet de trouver une substance ou un solvant quelconque

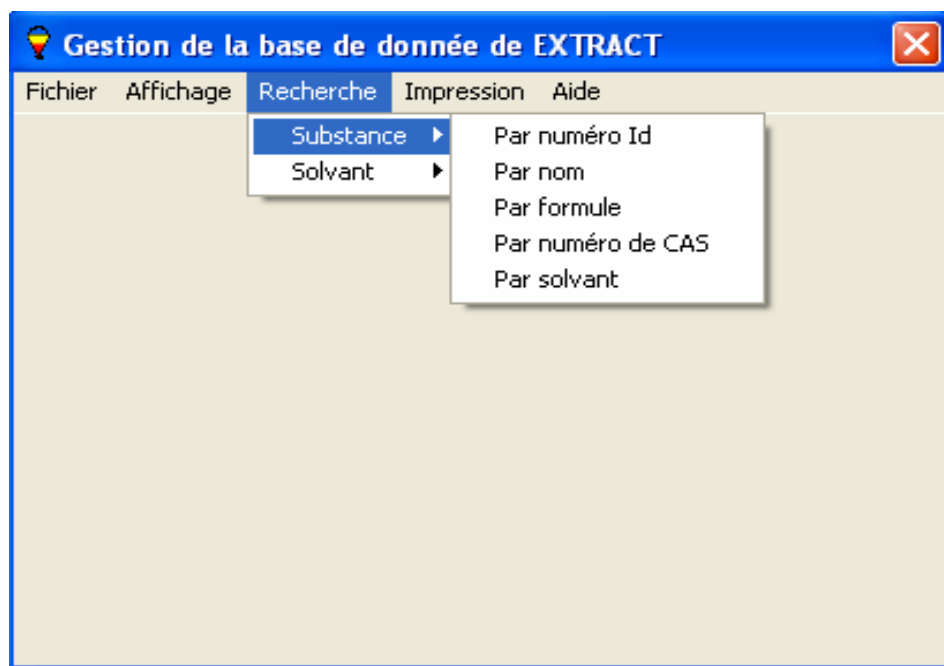


Figure VI-19 : Mode de recherche d'une substance ou un solvant donnée

La base de donnée de EXTRACT est dotée d'un module de recherche par tous les modes possibles afin de faciliter la tâche pour l'utilisateur, on trouve :

La recherche par numéro Id : il faut entrer le numéro d'identification de la substance et valider, si ce dernier ne correspond pas à la substance cherchée un message du résultat négatif est affiché.

The screenshot shows a software window titled "Recherche d'une substance par numéro Id". The window has a blue title bar with standard Windows window controls (minimize, maximize, close) on the right. Below the title bar, there are navigation arrows (back, forward) and a "Fermer" button. The main area is divided into several sections:

- Search Prompt:** A red text box says "Veillez entrer le numéro Id puis validez par Ok". Below it is a yellow input field and an "OK" button.
- Input Fields:**
 - Id:** 000005
 - CAS:** 7647-17-8
 - Substance:** Cesium chloride
 - Autre nom:** Trimetazidine
 - Formule:** CICS
 - Masse(g/mol):** 168,36
 - densité:** 3,98
 - Teb(°C):** 1303
 - Tf(°C):** 645
 - Remarque:** (empty field)
- Cte d'ionisation:** A grid of eight input fields labeled PK1 through PK8, all currently empty.
- Valeur des LogK:**
 - Solvant:** Octanol (selected from a dropdown menu)
 - LogK:** -3,03
 - Références:** Chemical Reviews,1971,Vol.71,N 6
- Signe du risque:** A large empty rectangular box.

Figure VI-20 : Fiche de recherche d'une substance par Id

La recherche par nom : Le mode est différent à celui utilisé pour la recherche rapide dans les menus précédents, ici l'utilisateur peut simplement entrer les premières lettres de la substance, la liste de toutes les substances commençant par ces lettres sera affichée par exemple si on active la recherche sur : **Acet...** toutes les substances tel que : acetic acid, acetamide, acetone, acetonitrile ... seront affichées.

La recherche par formule : Les substances ayant uniquement la formule sélectionnée par la recherche seront affichées, exemple $C_4H_{10}O$ uniquement les composés ayant cette formule seront affichés.

Recherche des substances par formule brute

Veuillez entrer la formule brute de la substance

Id	CAS	Substance	Formule	Autre nom de	Solvant	LogK	Référence
000727	71-36-3	Butanol	C4H100		Octanol	0,88	Chemical Reviews,1971,y
000728	71-36-3	Butanol	C4H100		Diethyl ether	0,89	Chemical Reviews,1971,y
000729	71-36-3	Butanol	C4H100		Cyclohexane	-0,72	Chemical Reviews,1971,y
000730	71-36-3	Butanol	C4H100		Chloroform	0,45	Chemical Reviews,1971,y
000731	71-36-3	Butanol	C4H100		Benzene	-0,19	Chemical Reviews,1971,y
000732	71-36-3	Butanol	C4H100		Carbone tetrachloride	-0,44	Chemical Reviews,1971,y
000733	71-36-3	Butanol	C4H100		n-hexane	-0,78	Chemical Reviews,1971,y
000734	71-36-3	Butanol	C4H100		Octane	-0,81	Chemical Reviews,1971,y
000735	71-36-3	Butanol	C4H100		Oleyl alcohol	-0,19	Chemical Reviews,1971,y
000736	71-36-3	Butanol	C4H100		Dodecane	-0,96	Chemical Reviews,1971,y
000737	71-36-3	Butanol	C4H100		Hexadecane	-1,08	Chemical Reviews,1971,y
000738	78-83-1	I-Butanol	C4H100		Octanol	0,83	Chemical Reviews,1971,y
000739	78-83-1	I-Butanol	C4H100		Diethyl ether	0,84	Chemical Reviews,1971,y
000740	78-83-1	I-Butanol	C4H100		Chloroform	0,34	Chemical Reviews,1971,y

Figure VI-21 : Fiche de recherche d'une substance par formule brute

La recherche par solvant : en entrant le nom du solvant ou les premières lettres, uniquement les substances extraites par ce solvant seront affichées.

La recherche par CAS : il faut entrer le numéro de registre CAS caractérisant la substance et valider.

Menu Impression : On peut aussi imprimer la liste de certaines ou de toutes les substances ou les solvants, la liste peut être aussi classée selon le mode de choix de l'utilisateur comme pour le mode d'affichage.



Figure VI-22 : Mode d'impression de la liste des substances ou des solvants

Menu Aide : La rubrique d'aide de EXTRACT pourra être consultée en cas de besoin en appuyant sur Aide.

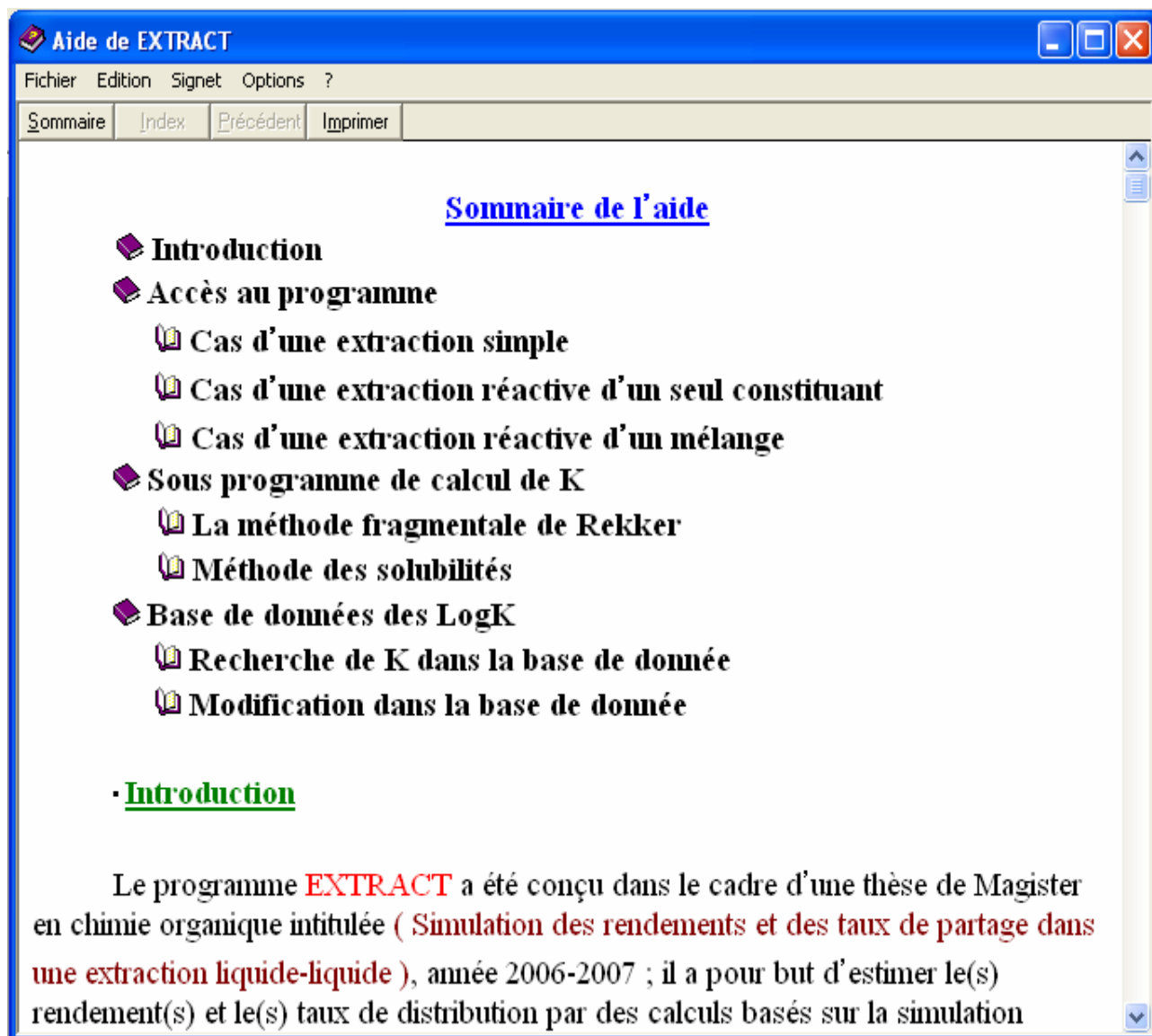


Figure VI-23 : Menu aide de EXTRACT

Partie II

Chapitre VII

Chapitre VII

Cas pratiques

Afin de tester la validité du programme EXTRACT, on a pris des exemples de la littérature de cas pratiques des paramètres relatifs à l'extraction notamment, coefficients de partages, quantités, taux de partages et rendement. Ces mêmes entités ont été calculées à l'aide du programme EXTRACT, et une comparaison des deux résultats a été faite.

VII-1 Sous programme de calcul de K

On a pris quelques exemples de substances dont les valeurs de logK expérimentales sont connues, ces substances appartiennent à des familles différentes (hydrocarbures aliphatiques, cycliques, aromatiques ...), et on a calculé les valeurs de logK en utilisant la formule de Rekker suivante :

$$\log K = \sum_n a_n f_n + k.C_M$$

Il faut découper la molécule considérée en fragments, à chaque fragment il faut affecter sa propre valeur de la constante fragmentale hydrophobe et faire une sommation de celles-ci en tenant compte des corrections nécessaires pour chaque cas. Le calcul de ces mêmes entités par le sous programme de EXTRACT donne pratiquement les mêmes valeurs que celles calculées à l'aide d'un calculateur d'une part, d'autre part l'erreur entre ces valeurs et les valeurs des logK expérimentales trouvées en littérature est très faible environ de 1 pourcent pour la plus part des cas étudiés, ce qui montre l'exactitude des calculs du programme EXTRACT (les résultats sont groupés dans le tableau suivant).

Substance	logK calculée par la formule de Rekker	logK calculée par le sous programme	logK expérimentale
Hydrocarbures aliphatiques non conjugués			
Cyclohexane	$6f(\text{CH}_2)+2.C_M$ $6.0,519+2.0,219$ $\log K=3,55$	3,55	3,44
Butyne $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}$	$f(\text{CH}_3)+f(\text{CH}_2)+$ $f(\text{C})+f(\text{CH})-1.C_M$ $\log K=1,45$	1,45	1,46
Acétone CH_3COCH_3	$f(\text{CH}_3)+f(\text{CO})+$ $f(\text{CH}_3)+0.C_M$ $\log K=-0,19$	-0,19	-0,19
Hydrocarbures aromatiques			
Benzène C_6H_6	$f(\text{C}_6\text{H}_5)+f(\text{H})+0.C_M$ $\log K=2,10$	2,11	2,11
Biphenyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	$2.f(\text{C}_6\text{H}_5)+1.C_M$ $\log K=4,02$	4,02	4,01
Benzophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	$2.f(\text{C}_6\text{H}_5)+f(\text{CO})$ $+1.C_M$ $\log K=3,05$	3,05	3,18
Phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$f(\text{C}_6\text{H}_5)+f(\text{OH})+0.C_M$ $\log K=1,55$	1,55	1,47
Hydrocarbures conjugués			
Styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$	$f(\text{C}_6\text{H}_5)+f(\text{CH})$ $+f(\text{CH}_2)+1.C_M$ $\log K=2,96$	2,96	2,95
Butadiène $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$	$2.f(\text{CH}_2)+f(\text{CH})$ $+1.C_M$ $\log K=1,89$	1,89	1,99

Tableau VII-1 : Résultats de calcul de logK par le programme EXTRACT

VII-2 Calcul des rendements et de taux de distribution :**VII-2-1 Cas d'une extraction simple**

Considérons le cas de l'extraction d'un échantillon de pénicilline formé de la pénicilline G et F, contenant 8 % de la pénicilline F comme impureté dans une solution aqueuse de phosphate, en utilisant l'éther de pétrole comme solvant [29].

La quantité de départ étant de 100g, c'est un cas d'extraction simple, les données sont les suivants :

Coefficients de partage des pénicillines: K_1 et K_2

Volume de la phase aqueuse : V_e

Volume de la phase organique : V_s

Quantité initiale de pénicilline : $n = (n_1 + n_2)$

Le rendement d'extraction est donné par la formule suivante :

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_e}{V_s}} \times 100$$

Le taux de partage dans ce cas est constant $D = K_D$

Le programme EXTRACT calcule les entités suivantes : Rendement d'extraction R , quantité extraite n_s et quantité restante en phase aqueuse n_e pour chaque produit, les résultats trouvés et comparés à ceux trouvés en littérature sont identiques .

Le tableau suivant récapitule les résultats de calcul du programme EXTRACT pour l'extraction d'un échantillon de pénicilline :

produit	données			Entités trouvées en littérature			Entités calculées par le programme		
	n (gr)	V_e/V_s	K	n_s (gr)	n_e (gr)	R (%)	n_s (gr)	n_e (gr)	R (%)
Pénicilline G	92	1	0,34	23,34	68,66	68,66	23,34	68,66	25,37
Pénicilline F	8	1	0,68	3,24	4,76	40,48	3,24	4,76	40,48
Echantillon global	100	-	-	26,58	73,42	-	26,58	73,42	-

Tableau VII-2 Résultats de calcul du programme EXTRACT pour une extraction simple

A l'aide du programme EXTRACT on peut aussi voir la représentation graphique du rendement d'extraction de la pénicilline en variant la concentration en ligand dans le mélange, l'impression de ses résultats est en annexe 2 .

VII-2-2 Cas d'une extraction réactive

Considérons l'extraction de l'acide benzoïque contenu dans une solution aqueuse de 100 cm³, avec 100 cm³ d'éther de pétrole (distillat de l'essence) comme solvant.

Les paramètres de l'extraction de l'acide benzoïque s'expriment comme suit:

a) Rendement :

$$R = \frac{[C_6H_5COOH]_s}{[C_6H_5COOH]_s + [C_6H_5COOH]_e + [C_6H_5COO^-]_e}$$

$$= \frac{\frac{[C_6H_5COOH]_s}{[C_6H_5COOH]_e}}{\frac{[C_6H_5COOH]_s}{[C_6H_5COOH]_e} + \frac{[C_6H_5COOH]_e}{[C_6H_5COOH]_e} + \frac{[C_6H_5COO^-]_e}{[C_6H_5COOH]_e}}$$

$$R = \frac{K}{1 + K + 10^{pH-pka}} 100$$

b) taux de partage :

$$K_D = \frac{[C_6H_5COOH]_s}{[C_6H_5COOH]_e + [C_6H_5COO^-]_e} = \frac{\frac{[C_6H_5COOH]_s}{[C_6H_5COOH]_e}}{\frac{[C_6H_5COOH]_e}{[C_6H_5COOH]_e} + \frac{[C_6H_5COO^-]_e}{[C_6H_5COOH]_e}}$$

$$K_D = \frac{K}{1 + 10^{pH-pka}}$$

c) Coefficient de partage :

$$K = \frac{[C_6H_5COOH]_s}{[C_6H_5COOH]_e}$$

Le pH mesuré de la solution étant de 2,79, le pKa de l'acide benzoïque étant 4,2.
La concentration initiale C_i de l'acide est donc :

$$\text{pH} = 1/2(\text{pKa} - \log C_i) \quad \text{donc} \quad C_i = 10^{-2\text{pH} + \text{pKa}} = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

La concentrations restante dans la phase aqueuse de l'acide benzoïque a été déterminée par titrage avec NaOH 0,1M, $C_e = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$$\text{D'où la concentration de l'acide extrait} : C_s = C_i - C_e = 2,81 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Le coefficient de partage est donc :

$$K = \frac{[C_6H_5COOH]_s}{[C_6H_5COOH]_e} = \frac{C_s}{C_e} = 2,34$$

Comparons les résultats trouvés à ceux calculés par le programme EXTRACT, on trouve :

Données				Valeurs calculées par le programme		Valeurs expérimentales		erreur
C_i (mol/l)	V_e/V_s	K	pH	D_{cal}	R_{cal}	D_{exp}	R_{exp}	
$4,17 \cdot 10^{-2}$	1	2,34	2,79	2,25	69,24	2,08	67,54	2 % pour R 8 % pour D

Tableau VII-3 Résultats de calcul du programme
EXTRACT pour une extraction d'un acide faible

Les résultats de calcul du programme EXTRACT sont proches de ceux déterminés expérimentalement. L'erreur entre les entités étant faible. D'autre part on peut visualiser la représentation graphique de R et de logD en variant la concentration en ligand dans la solution, et même l'impression de ces résultats (annexe 3).

Conclusion et recommandations

Le programme EXTRACT mis en évidence dans ce modeste travail, est d'importance cruciale, en effet, en plus des paramètres relatifs à l'opération d'extraction liquide-liquide qu'on peut simuler à l'aide de ce programme, à savoir rendements et taux de partage, et d'étudier leurs variations en fonction d'entités les plus influentes sur l'opération d'extraction, le programme permet aussi de représenter graphiquement ces variations et de calculer d'autres paramètres tel que pL (pH), quantités des produits après extraction dans les deux phases, constante de partage ...etc.

C'est donc un outil qui permet d'effectuer des opérations d'extraction virtuelles donc éviter des essais erreurs en paillasse, et de prédire le sort de ces opérations c'est-à-dire possibilité ou impossibilité de réalisation pratique, et ce, dans les conditions opératoires choisies.

D'après les exemples des cas étudiés, on peut dire que les résultats des valeurs calculées à l'aide du programme sont très proches des valeurs expérimentales.

D'autre part, le programme EXTRACT semble être un bon outil pour prédire le $\log K$ de certaines substances, de composés simples et de taille raisonnable, comportant moins de 20 atomes de carbones. Il peut être intéressant qu'une propriété moléculaire aussi complexe que la lipophilie est calculée principalement sur la base de valeurs de fragments ou d'atomes déterminées de façon empiriques et en faisant abstraction de processus impliqués dans le phénomène de solvation et des propriétés moléculaires qui les affectent, les différents cas d'exemples de calcul des $\log K$ traités par le programme EXTRACT, coïncident bien à ceux déterminés expérimentalement.

La base de donnée des coefficients de partage incorporée au programme, comportant plus de 2000 valeurs, est facilement accessible est très riche du point de vue substances et solvants, en plus des valeurs des $\log K$ qu'elle comporte, elle peut servir aussi comme bibliothèque virtuelle de certaines entités physico-chimiques de substances et de solvants à savoir : formules brutes, masses molaires, températures d'ébullition et de fusion, densités,

constantes diélectriques, moments dipolaires ...etc. On a aussi l'avantage de modifier ou d'enrichir cette base de donnée par d'autres valeurs.

Pour autant, le programme EXTRACT semble avoir ses limites, les résultats des cas traités et qui sont très satisfaisantes reflètent son authenticité et son exactitude dans son domaine d'application.

Dans notre étude on n'a admet que les cas où les substances se dissocient en phase aqueuse, qui est le cas le plus fréquent pour la plus part des substances organiques, cependant, il arrive où ces substances inter réagissent dans la phase organique par exemple en se polymérisant, le programme peut donc être perfectionner à l'avenir en élargissant son application à de tel cas.

Il reste à dire que le calcul du coefficient de partage en fonction des solubilités demeure le cas le plus adéquat quant à la prédiction de la valeur du coefficient de partage, dans notre programme on introduit ces entités à partir du clavier, un projet d'installation d'une autre base de données relatives aux solubilités est prévus pour une éventuelle extension du programme EXTRACT, et ce, afin de l'améliorer et élargir son domaine d'application.

Références bibliographiques

- [1] **Charlot. G** ,Les réactions en solution aqueuse, Masson – Paris 1983.
- [3] **Thomas.B**, Delphi 6, Campus Press, France 2002.
- [4] **Saidat.M**, Etude et développement d'une bibliothèque orientée objet, thèse de Magister Chimie organique industrielle, Université de Ouargla 2004.
- [5] **Michel.P**, Delphi 5, le tout en poche, Campus Press, France 2000.
- [6] **Aoufi.O**, Delphi Exact key for programming library, Dar el gharb, Oran, 2004.
- [7] **Mc Belaid**, Programmer les bases de données avec Delphi, Pages blues, Algérie 2006.
- [8] **Khichane.C**, Delphi 6, Créer une application de base de données de A à Z, El Maarifa, Alger 2002.
- [10] **G.Mahuzier,M.Hamon**, Abrégé de chimie analytique, Masson – Paris 1990.
- [14] **Salhi.R**, Récupération des métaux précieux des effluents industriels solides, thèse de Doctorat , Université de Constantine, 2004
- [15] **Capry.A**, Importance de la lipophilie en modélisation moléculaire, LPTC, UFR de chimie, Université de Bordeaux I, France 1999.
- [16] **René Gaboriaud**, Physico-chimie des solutions, Masson – Paris 1996.
- [17] **Michel.G,Elisabeth.G**, Equilibres en solution aqueuse, Masson – Paris 1996.
- [19] **Leo.A,Hansch.C,Elkins.D**, Partition coefficients and their uses , Chemical reviews, Departement of chemistry, Pomona college,Claremont,California,1971.
- [20] **Jeff.D.W,Mark.F.V,Peter W.C** ,The development and determination of chemically distinct solute parameters for use in L.S.E.Rs. Minnesota University .
- [21] **Souny.Y**,Propriétés physico-chimiques de colorants organiques,Université Joseph Fourier, 2006
- [22] **Lanez.T**, Polycopier de cours, module : Séparation et purification en chimie organique, PG-Ouargla 2005-2006.
- [24] **Kahya.E, Bayraktar.E**, Optimization of forces parameters for reactive lactic acid extraction, Ankara university, science faculty, Turkey 2002.
- [25] **Guillaume.S, Guisoppe.L, Patrice.G, Gilles.B, Frédéric.R** ,Intermolecular forces expressed in 1,2-dichloroethane-water partition coefficients , Université de Lausanne – Suisse
- [26] **Acros Organics**, Catalog, France 2005/2006
- [29] **Ouahes.R,Devallez.B**,Chimie générale, SNED, OPU, Algérie 1986.

Sites Internet

- [2] [http://www .Pro.Chemist.online.fr/cours/Lipophilie.htm](http://www.Pro.Chemist.online.fr/cours/Lipophilie.htm).
- [9] <http://www.Educnet.education.fr/chimie/extraction.pdf>
- [11] <http://www.spc.ac-Aix-Marseille.fr/phy-chi/décantation.swf>
- [12] <http://www.gfev.univ-tln.fr/ternaire/extraction.htm>
- [13] <http://www.emse.fr/brodhag/traitement/fich9.htm>
- [18] [http://www.techniques-ingenieur.fr/extraction liquide-liquide.pdf](http://www.techniques-ingenieur.fr/extraction%20liquide-liquide.pdf)
- [23] <http://www.unige.ch/cabe/chimie-anal/extraction-liquide.pdf>
- [27] <http://www.Chemexper.com>
- [28] <http://www.ambit.acad.bg/ambit/data/kowwin-training.csv>

Annexe 1 : Liste des solvants

N°	Solvant	Formule	Masse(g/mol)	Teb(°C)	Tf(°C)	Densité
001	Benzene	C ₆ H ₆	78,11	80,1	-11	0,870
002	Bromoethane	CH ₃ Br	94,95	3,56	-93,66	1,730
003	Bromoform	CHBr ₃	252,73	149	8	2,839
004	Carbon disulfide	CS ₂	76,13	46	-30	1,262
005	Carbone tetrachloride	CCl ₄	153,82	77	-23	1,590
006	Chloroform	CHCl ₃	119,38	62	-64	1,500
007	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84,15	80,74	6,55	0,770
008	Cyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	100,16	161	23	0,960
009	Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	89,15	155,65	-16,4	0,947
010	Decalin	C ₁₀ H ₁₈	138,25	189-191	-40	0,9
011	Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,96	83,5-84	-35	1,253
012	Diethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	74,12	34,6	-45	0,714
013	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170,34	216,2	-9,6	0,753
014	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	77,1	-83,6	0,897
015	Ethyl bromide	C ₂ H ₅ Br	108,97	38,4	-119	1,46
016	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226,44	287	18	0,77
017	Hexanol	C ₈ H ₁₈ O	130,23	184	-47	0,833
018	i-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	108	-108	0,802
019	i-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130,23	183-185	-76	0,833
020	Iodomethane	CH ₃ I	141,94	42,4	-66,5	2,28
021	n-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	117,73	-89,5	0,809
022	n-heptane	C ₇ H ₁₆	100,2	98	-4	0,68
023	n-hexane	C ₆ H ₁₄	86,18	69	-22	0,650
024	Nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂	123,11	210-211	5,9	1,190
025	o-Nitrotoluene	C ₇ H ₇ NO ₂	137,1	222	-10	1,16
026	Octane	C ₈ H ₁₈	114,23	125,52	-57	0,703
027	Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130,23	195	-16	0,824
028	Oleyl alcohol	C ₁₈ H ₃₆ O	268,23	207	5	0,84
029	Paraffin oil	-	40,11	-	38	0,872
030	Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88,15	137,986	-77,6	0,8144
031	s-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88,15	118-119	-50	0,812
032	sec-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	99,5	-114,7	0,808
033	Toluene	C ₇ H ₈	92,14	110,6	-93	0,860
034	Xylene	C ₈ H ₁₀	106,16	138-144	-25 -13	0,86
035	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	72,11	80	-86	0,805
036	1-Pent. acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,2	149	-71	0,88