

Effet du pH sur le rendement de récupération des acides carboxyliques par extraction liquide-liquide à partir des effluents aqueux

Abdelkader HADJ SEYD^{1,2,*} et Touhami LANEZ³

¹ Département Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Technologies et Sciences de la Matière ;
Université Kasdi Merbah, Ouargla. B.P 511, Ouargla 30000 (Algérie)

² Université de Ghardaïa, Ghardaïa 47000 (Algérie).

³ Université d'El-Oued, VTRS Laboratory, B.P. 789, 39000, El-Oued (Algérie).

* Email : seydtg@gmail.com

ملخص: تحتوي مخلفات الصناعات الغذائية، الصيدلانية و الكيميائية كميات معتبرة من الجزيئات العضوية ذات قيمة نوعية عالية كما هو الحال بالنسبة للأحماض الكربوكسيلية. و تعتبر وسيلة الاستخلاص سائل-سائل أفضل الطرق لفصل الجزيئات السالفة الذكر من المخلفات الصناعية السائلة. يهدف هذا العمل إلى وضع نماذج لمردود عملية استخلاص الأحماض الكربوكسيلية اعتمادا على آلية التفاعل الطبقي بين الطورين المائي و العضوي. إتضح بأن دليل الهيدروجين (pH) يؤثر تأثيرا واضحا على مردود الاستخلاص. تم التصديق التجريبي على النماذج باستخلاص حمض النمل (HCOOH 0,1N) في ثلاث حالات. أولا: محلول مخفف من الحمض المذكور، ثانيا: خليط من حمض النمل و حمض البنزويك (C₆H₅COOH 0,025N)، و أخيرا : خليط من حمض النمل و محلول قاعدي (NH₄OH 0,1N). في كل حالة تم حساب مردود الاستخلاص من خلال النماذج المطورة في هذه الدراسة و مقارنتها بالنتائج التجريبية. لوحظ أنه في حالة عدم تغيير الـ pH يمكن استخلاص حمض النمل بمردود يتعدى 46,6 % إذا كان الحمض المكون الوحيد في المحلول المائي و ينقص إلى 37,4 % إذا كان في خليط مع حمض البنزويك ، و إلى 3 % إذا أضيف محلول من قاعدة الأمونيا إلى الحمض. أما في حالة تغيير قيمة الـ pH في مجال واسع من 1.5 إلى 11 يمكن في كل الحالات المدروسة سابقا استخلاص الحمض موضوع الدراسة بصفة كمية و انتقائية.

الكلمات الدالة : مخلفات , حمض كربوكسيلي , pH , استخلاص بالسائل , مردود, نمذجة.

RÉSUMÉ : Les rejets aqueux des industries agroalimentaires, pharmaceutiques et chimiques engendrent en grandes parties des molécules organiques à forte valeur ajoutée tel est le cas des acides carboxyliques. L'extraction liquide-liquide par solvant demeure le procédé le plus adéquat pour l'élimination des ce type de composés à partir des effluents industriels.

Le présent travail consiste à élaborer des modèles d'équations permettant de simuler le rendement de récupération des acides carboxyliques par extraction liquide-liquide en se basant sur le mécanisme de réaction à l'interface entre phases. Il a été constaté que le pH influe d'une manière inévitable sur la séparation sélective des constituants d'un mélange contenant plusieurs acides.

Une validation expérimentale de nos modèles a été appliquée à l'extraction de l'acide formique HCOOH 0,1N contenu en solution aqueuse. Trois cas ont été mis en évidence : i) cas où l'acide formique est seul dans la solution aqueuse; ii) l'acide formique est en présence d'un autre acide carboxylique (l'acide benzoïque C₆H₅COOH 0,025N) ; iii) l'acide est en mélange avec une base faible NH₄OH 0,1N. Dans chaque cas, les valeurs du rendement d'extraction modèles ont été calculées et comparées aux valeurs expérimentales.

En premier temps, lorsque aucune variation de pH n'est apportée à la solution aqueuse, il a été remarqué que sauf dans le cas où l'acide est seul en solution, il peut être extrait avec un bon rendement atteignant 46,6 %, celui-ci diminue jusqu'à 37,4 % si on introduit un autre acide carboxylique au mélange et chute à la valeur de 3 % en présence d'une base faible, l'acide dans ce dernier cas ne peut plus être extrait.

En deuxième temps, et lorsqu'on varie le pH sur une gamme étendue de celui-ci allant de 1,5 à 11, l'acide objet de l'étude, peut être extrait d'une manière sélective et quantitative pour les trois cas considérés.

MOTS-CLÉS : Effluent, Acide carboxylique, pH, extraction liquide, rendement, modélisation.

ABSTRACT: waste water from food, pharmaceutical and chemical industries generate in large parts organic molecules with high added value that is the case of carboxylic acids. The liquid-liquid extraction by solvent remains the most appropriate method for removing such compounds from industrial effluents.

The present work is to develop model equations to simulate the recovery yield of carboxylic acids by liquid-liquid extraction based on the reaction mechanism at the interface between phases. It was found that the pH has an inevitably affects on the selective separation of components in mixture containing several acids.

An experimental validation of our models has been applied to the extraction of formic acid HCOOH 0.1 N content in aqueous solution. Three cases were identified: i) case or formic acid is alone in the aqueous solution, ii) formic acid in the presence of another carboxylic acid (benzoic acid C₆H₅COOH 0.025 N), iii) the acid is mixed with a weak base NH₄OH 0.1 N; In each case, the values of extraction yield models were calculated and compared with experimental values.

First time, when no pH change is made to the aqueous solution, it was noted that except in cases where the acid is the only constituent in solution, it can be extracted with good efficiency up to 46.6% it decreases to 37.4% if we introduce another carboxylic acid to the mixture and drop in the value of 3% in the presence of a weak base, the acid in the latter case can not be extracted.

Second time, and when the pH varies over a wide range from 1.5 to 11, the acid, object of this study, can be extracted quantitatively and selectively for the three considered cases.

KEYWORDS: Effluent, carboxylic acid, pH, liquid extraction, yield, modeling.

1. Introduction

Les acides carboxyliques sont les molécules organiques au groupement carboxyle $-\text{COOH}$. Ils sont très abondants dans la nature sous forme d'acides gras ou lipides, et peuvent être aussi issus de divers procédés chimiques tels que l'oxydation des aldéhydes et la fermentation des alcools [1,2]. Les acides carboxyliques trouvent leur utilisation dans plusieurs types d'industries comme les industries agroalimentaires, chimiques, pharmaceutiques et biotechnologiques [3,4], raison pour laquelle ces acides sont présents en grandes quantités dans les effluents industriels et dans les rejets aqueux. Diverses techniques de récupération de ces molécules sont utilisées, telles que : distillation, précipitation, séparation par membrane et extraction liquide-liquide [4]. Ce dernier procédé semble le plus adapté à la récupération de ce type de composés vu qu'il présente beaucoup d'avantages du point de vue sélectivité, simplicité et coût [5-7]. L'extraction est donc considérée comme une méthode de récupération et de valorisation des acides carboxyliques dans les effluents aqueux. Cette technique efficace et peu coûteuse, fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [8].

Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré [9], celui-ci est affecté par plusieurs facteurs, en premier lieu la nature des substances mises en jeu dans l'opération d'extraction. Le rendement et le taux de partage sont les facteurs les plus déterminant de l'opération, et par suite il est très difficile de prédire ces entités vue l'influence d'autres paramètres gouvernant le processus d'extraction, en particulier : la concentration en extractant, la concentration en extrait, la nature du solvant, le pH du milieu, la température, l'hydrophobie de la substance extraite etc., ce qui influe inévitablement sur la nature des mécanismes mis en jeu lors de l'extraction [10].

Ce travail consiste en une petite investigation sur l'étude de l'effet du pH sur le rendement de récupération des acides carboxyliques à partir des modèles permettant d'estimer le taux de partage et le rendement d'extraction d'un système contenant un ou plusieurs acides monocarboxyliques en solution aqueuse, le mécanisme proposé est celui de la réaction à l'interface de ces produits [11]. Les modèles ainsi développés montrent que le facteur le plus influent sur l'extraction est le pH [12]. Une validation expérimentale des modèles d'équations développées dans cette étude a été appliquée à un exemple de récupération d'un acide carboxylique : l'acide formique HCOOH de sa solution aqueuse. Trois cas ont été mis en évidence :

- i) cas où l'acide est le seul constituant du mélange ;
- ii) l'acide formique est en présence d'un autre acide carboxylique (acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$);
- iii) l'acide est en mélange avec une base faible NH_4OH .

Dans chaque cas, les valeurs du taux de partage et du rendement d'extraction modèles ont été calculés et comparés aux valeurs expérimentales, sans et avec ajustement de pH. Une étude détaillée a été mise en évidence vis-à-vis de l'influence du pH sur la variation du taux de partage et du rendement, et ce, sur une large gamme de pH acido-basiques de 1,5 à 11 pour les trois cas précités. Les résultats expérimentaux sont très cohérents avec ceux prédits par les modèles proposés.

2. Equations de modélisation

2. 1. Extraction d'un seul acide carboxylique

Soit une solution aqueuse d'un acide carboxylique HA en équilibre de partage entre phases. Après agitation avec une phase organique, les interactions qui se produisent à l'interface eau/solvant sont:

la dissociation en phase aqueuse (a), un partage physique entre phases (b) et une possibilité de formation de dimères en phase organique (c) [11,13]. Ces différents équilibres sont schématisés dans la figure 1 ci-après.

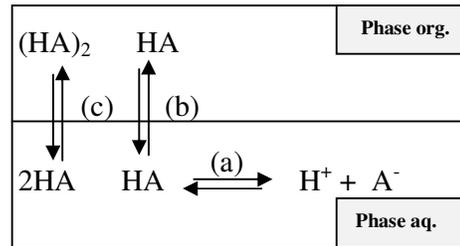


Figure 1: modèle de mécanisme d'extraction de l'acide HA par réaction à l'interface

2. 1. 1. Modélisation du taux de partage

L'équilibre de partage d'un acide faible HA entre une phase aqueuse et une autre organique, fait intervenir les réactions schématisées dans la figure 1 ci-dessus :

- a- Dissociation de l'acide en phase aqueuse, au biais de la réaction (a), dont la constante d'ionisation K_a de l'acide HA est définie par la relation :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (1)$$

- b- Un partage physique régit par la réaction (b) et dont le coefficient de partage K_p donné par la relation (2) ci-dessous.

$$K_p = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \quad (2)$$

- c- Une probable polymérisation (c) dans les cas fréquents une démirisation en phase organique (ce phénomène est surtout observé pour les acides carboxyliques dans des solvants apolaires), le coefficient de polymérisation (dimérisation) K_{dim} s'écrit :

$$K_{dim} = \frac{[(HA)_2]_{org}}{[HA]_{aq}^2} \quad (3)$$

Le taux de partage de l'acide HA entre les deux phases est défini comme étant le rapport des concentrations totales de l'acide HA dans les phases organique et aqueuse respectivement :

$$D_{HA} = \frac{[HA]_{org}^T}{[HA]_{aq}^T} \quad (4)$$

Les concentrations totales de l'acide dans les deux phases $[HA]_{org}^T$ et $[HA]_{aq}^T$, en tenant compte des relations (1), (2) et (3) ci-dessus, s'expriment comme suit :

$$[HA]_{aq}^T = [HA]_{aq} + [A^-] = [HA]_{aq} \cdot \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) = [HA]_{aq} \cdot (1 + 10^{pH-pK_a}) \quad (5)$$

Et
$$[HA]_{org}^T = [HA]_{org} + [(HA)_2]_{org} = K_p \cdot [HA]_{aq} + K_{dim} \cdot [HA]_{aq}^2 \quad (6)$$

En remplaçant les concentrations par leurs valeurs dans l'équation (4) du taux de partage, on obtient l'équation modèle du taux de partage pour un monoacide carboxylique:

$$D_{\text{mod}} = \frac{K_p + K_{\text{dim}} [\text{HA}]_{\text{aq}}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{pKa}}} \quad (7)$$

2. 1. 2. Modélisation du rendement :

Le rendement d'une E.L.L représente le rapport de la quantité extraite de l'acide par rapport à la quantité de départ, le rendement d'extraction modèle de l'acide HA, s'exprime comme suit :

$$R_{\text{HA}} = \frac{\text{Qté extraite de HA}}{\text{Qté initiale de HA}} \cdot 100 = \frac{V_{\text{org}} \cdot [\text{HA}]_{\text{org}}^{\text{T}}}{V_{\text{org}} \cdot [\text{HA}]_{\text{org}}^{\text{T}} + V_{\text{aq}} \cdot [\text{HA}]_{\text{aq}}^{\text{T}}} \cdot 100 \quad (8)$$

En introduction la valeur du taux de partage, donnée par l'aquation (4) ci-dessus, dans l'expression du rendement d'un acide HA dans la relation (8), on obtient, après simplification, l'équation modèle du rendement d'un acide carboxylique :

$$R_{\text{mod}} = \frac{D_{\text{mod}}}{D_{\text{mod}} + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \cdot 100 \quad (9)$$

2. 2. Extension des modèles pour un mélange contenant plusieurs acides

Soit un mélange à (m) monoacides carboxyliques, l'extension des relations précédentes appliquées à plusieurs acides HA_m nous permet d'élaborer des modèles des taux de partages et des rendements d'extraction pour chaque acide HA_i , tel que:

a) Taux de partage

Le taux de partage de tout acide HA_i du mélange, s'écrit :

$$D_{\text{HA}_i} = \frac{[\text{HA}_i]_{\text{org}}^{\text{T}}}{[\text{HA}_i]_{\text{aq}}^{\text{T}}} \quad (10)$$

Qui s'exprime en faisant introduire les équations (1), (2) et (3) pour chaque acide HA_i

$$D_{\text{HA}_i} = \frac{K_{\text{pi}} + K_{(\text{dim})i} [\text{HA}_i]_{\text{aq}}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{pKa}_i}} \quad (11)$$

b) Rendements d'extraction

Le rendement d'extraction d'un acide HA_i extrait parmi un mélange de (m) acides s'écrit :

$$R_{\text{HA}_i} = \frac{V_{\text{org}} \cdot [\text{HA}_i]_{\text{org}}^{\text{T}}}{V_{\text{org}} \cdot [\text{HA}_1]_{\text{org}}^{\text{T}} + V_{\text{aq}} \cdot [\text{HA}_1]_{\text{aq}}^{\text{T}} + V_{\text{org}} \cdot [\text{HA}_2]_{\text{org}}^{\text{T}} + V_{\text{aq}} \cdot [\text{HA}_2]_{\text{aq}}^{\text{T}} + \dots + V_{\text{org}} \cdot [\text{HA}_m]_{\text{org}}^{\text{T}} + V_{\text{aq}} \cdot [\text{HA}_m]_{\text{aq}}^{\text{T}}} \cdot 100 \quad (12)$$

En divisant par le terme $V_{\text{org}} \cdot [\text{HA}_i]_{\text{aq}}^{\text{T}}$ au numérateur et au dénominateur dans l'équation précédente, on obtient :

$$R_{HA_i} = \frac{D_{HA_i}}{\frac{[HA_1]_{org}^T}{[HA_1]_{aq}^T} + \frac{V_{aq} \cdot [HA_1]_{aq}^T}{V_{org} \cdot [HA_1]_{aq}^T} + \frac{[HA_2]_{org}^T}{[HA_1]_{aq}^T} + \frac{V_{aq} \cdot [HA_2]_{aq}^T}{V_{org} \cdot [HA_1]_{aq}^T} + \dots + \frac{[HA_m]_{org}^T}{[HA_1]_{aq}^T} + \frac{V_{aq} \cdot [HA_m]_{aq}^T}{V_{org} \cdot [HA_1]_{aq}^T}} \cdot 100 \quad (13)$$

En reportant les valeurs des taux de partage des acides HA_i (i variant de 1 à m) dans la relation 13 ci-dessus, on aura :

$$R_{HA_i} = \frac{D_{HA_i}}{\frac{1}{[HA_1]_{aq}^T} \left(D_{HA_1} \cdot [HA_1]_{aq}^T + \frac{V_{aq} \cdot [HA_1]_{aq}^T}{V_{org}} + D_{HA_2} \cdot [HA_2]_{aq}^T + \frac{V_{aq} \cdot [HA_2]_{aq}^T}{V_{org}} + \dots + D_{HA_m} \cdot [HA_m]_{aq}^T + \frac{V_{aq} \cdot [HA_m]_{aq}^T}{V_{org}} \right)} \cdot 100 \quad (14)$$

L'expression 14, peut être simplifiée pour donner l'équation modèle exprimant le rendement d'extraction d'un acide HA_i d'un mélange contenant (m) acides carboxyliques :

$$R_{HA_i} = \frac{D_{HA_i}}{\frac{1}{[HA_1]_{aq}^T} \sum_{j=1}^m \left([HA_j]_{aq}^T \cdot \left(D_{HA_j} + \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \right)} \cdot 100 \quad (15)$$

3. Etude des variations de D et de R en fonction du pH

3. 1. Cas d'un mélange à un seul acide

3. 1. 1. Pour $pH < pK_a$: la forme moléculaire du complexe prédomine par rapport à la forme ionique, et par suite le terme $10^{pH-pK_a} \ll 1$. Le taux de partage prend sa valeur maximale et le rendement atteint aussi son maximum. L'extraction de l'acide est par ailleurs quantitative dans ce domaine de pH.

3. 1. 2. Pour $pH > pK_a$: la forme ionique l'acide en solution prédomine et la forme moléculaire est en traces, on a : $10^{pH-pK_a} \gg 1$. Le taux de partage prend alors une valeur minimale .Le rendement atteint aussi son minimum. L'acide ne pourra être jamais extrait dans ce domaine de pH quelque soit le solvant utilisé.

3. 2. Cas d'un mélange multi-constituants

Pour un mélange à (m) acides, tel que : $pK_{a_m} > \dots > pK_{a_2} > pK_{a_1}$, alors :

3. 2. 1. Pour $pH < pK_{a_1}$: les formes ioniques sont négligeables, les acides n'existent que sous leurs formes moléculaires, et par suite le terme $10^{pH-pK_{a_1}} \ll 1$. Les taux de partages prennent tous leur valeur maximale. Les rendements sont tous maximum. L'extraction sélective de chaque acide est par ailleurs irréalisable dans ce domaine de pH.

3. 2. 2. Pour $pH > pK_{a_m}$: les formes ioniques des acides en solution prédominent et les formes moléculaires sont en traces, on a : $10^{pH-pK_{a_m}} \gg 1$. Les taux de partages atteignent une valeur minimale. Les rendements atteignent aussi leur minimum. Aucun des acides ne pourra être extrait dans ce domaine de pH.

3. 2. 3. Pour $pK_{a_{m-1}} < pH < pK_{a_m}$: Afin d'extraire sélectivement le dernier acide HA_m il faut que $pK_{a_{m-1}} < pH < pK_{a_m}$, dans ce domaine le rendement d'extraction de cet acide est maximum, tandis qu'il est minimum pour les autres acides, il faut ensuite diminuer la valeur du pH, l'acide HA_1 sera extrait en dernier lieu à $pK_{a_1} < pH < pK_{a_2}$.

4. Matériels et méthodes

20 ml de la solution aqueuse d'acide formique 0,1 N (extra pur 99% Riedel de Haën) est agitée à la température ambiante par une quantité pareille de solvant organique dans des ampoules en verre de 100ml à l'aide d'un agitateur vibrant (Edmond Bühler GmbH à 420 coup/min), le solvant est le n-butanol (99% Biochem Chemopharma). En premier temps aucune modification dans le pH n'a été apporté à la solution de départ, après séparation des phases, la concentration en phase aqueuse est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible (Spectrophotomètre : Spectroscan 80D/80DV - Biotech Engineering Management Co.LTD-) et celle en phase organique est déduite par bilan massique, le taux de partage et le rendement sont ainsi déduits. Dans un deuxième temps, le pH est préalablement réglé dans différentes gamme acido-basiques de 1,5 à 11 par ajout d'HCl ou de NaOH 0,5 et 2N à l'aide d'un pH-mètre (HI255 pH/mV/°C) avec compensation de température. La même procédure est appliquée à un mélange contenant 10 ml d'acide formique 0,1N et d'acide benzoïque 0,025N et un autre mélange de 10ml d'acide formique 0,1N et 10ml d'ammoniaque 0,1N

5. Résultats et discussion

5. 1. Détermination des coefficients de partage K_p et de dimérisation K_{dim}

La figure 1 représente les isothermes des concentrations en phase organique et aqueuse en acide formique dans les solvants pentan-1-ol, butan-1-ol et le cyclohex-1-ol pour différentes solution en concentrations initiales 0,05- 0,1-0,15-0,2 et 0,3 N en acide. Le butan-1-ol donne un bon partage physique par rapport aux autres alcools sans constituer de dimères. Le tableau1 renferme les valeurs des coefficients de partage et de dimérisation dans les alcools précités. Les coefficients de partage de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque dans le butan-1-ol déterminés de la même façon que pour l'acide formique sont respectivement : $K_{p(C_6H_5COOH)}=29,26$ et $K_{p(NH_4OH)}=0,65$.

**Tableau 1 : valeurs de K_p et K_{dim} de l'acide formique
Dans : pentan-1-ol, butan-1-ol et cyclohex-1-ol**

Solvants	Pentan-1-ol	Butano-1-ol	Cyclohex-1-ol
K_p	0,896	0,902	0,351
K_{dim}	-	-	0,833

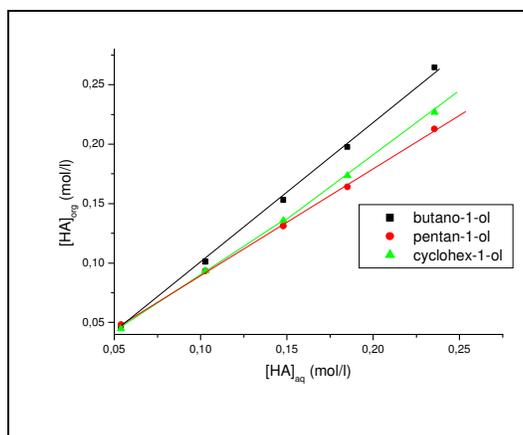


Figure 2: isothermes des concentrations aqueuses et organiques de l'acide formique dans pentan-1-ol, butan-1-ol et cyclohex-1-ol

Le tableau 2 renferme les valeurs des taux de partage et des rendements de l'extraction d'acide formique de concentration initiale 0,1 mol/l, lorsque aucune modification de pH n'est apportée au mélange de départ, pour les trois cas étudiés : acide seul (HCOOH 0,1N) ; mélange de deux acides faibles (HCOOH 0,1N+C₆H₅COOH 0,025N) et un mélange d'un acide et d'une base (HCOOH

0,1N + NH₄OH 0,1N). Le rendement est maximum pour le premier cas (46,5%) et chute de 10% pour un mélange d'acide à pH 2,47, valeur comprise entre pKa(HCOOH)=3,75 et pKa(C₆H₅COOH)=4,2. Pour le 3ème cas et à pH 5, ni l'acide ni la base sont extrait quantitativement, le rendement de l'acide est très faible (3%).

5. 2. Extraction sans correction de pH

Tableau 2 : Valeurs du taux de partage et du rendement pour l'extraction de l'acide formique contenu seul en solution puis en mélange sans correction de pH (solvant : butan-1-ol ; Vaq/Vorg = 1 :1 ; T=20°C)

Mélange de départ	Entité extraite	Ci (mol/l)	pH _{ex} p	[HA] ^T _a q (mol/l)	[HA] ^T _o rg (mol/l)	D _{mod}	D _{exp}	R _{mod} (%)	R _{exp} (%)
un acide	HCOOH	0,1	2,29	0,0538	0,0462	0,8717	0,8571	46,5715	46,1523
				0,0534	0,0466			0,87357	37,2992
Deux acides	HCOOH	0,1	2,47	0,0534	0,0466	65,9032	61,5	19,7011	19,6800
	C ₆ H ₅ COOH	0,025	-	0,0004	0,0246			19,7011	19,6800
Un acide et une base	HCOOH	0,1	5,01	0,0067	0,0933	0,0604	0,0721	2,8480	3,3626
	NH ₄ OH	0,1	-	0,0002	0,0998			0,0549	0,0849

5. 3. Etude de l'effet du pH sur l'extraction

5. 3. 1. Cas où l'acide est le seul constituant du mélange

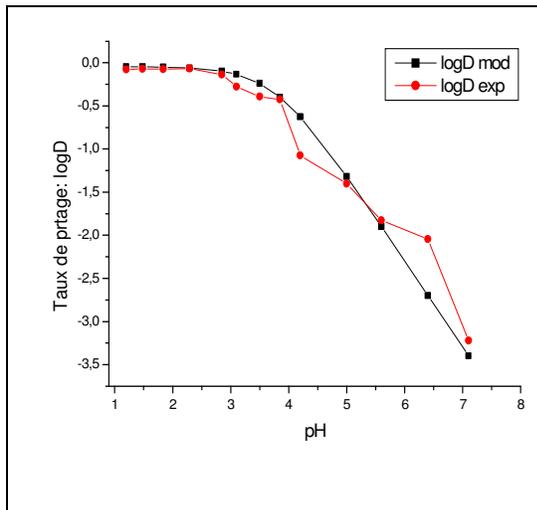


Figure 3-a : log(D) en fonction du pH pour l'extraction de l'acide formique (Ci=0,1 mol/l)

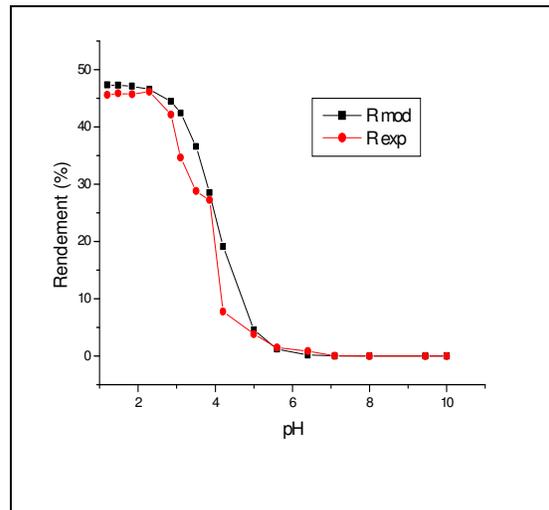


Figure 3-b : R en fonction du pH pour l'extraction de l'acide formique (Ci=0,1 mol/l)

Tableau 3 : Valeurs expérimentales et modèles de R et D pour l'extraction de l'acide formique en fonction du pH (solvant : butan-1-ol ; $V_{aq}/V_{org} = 1 : 1$; $T=20^{\circ}C$)

pH	Concentration mol/l		Taux de partage			Rendement %		
	$[HA]_{aq}^T$	$[HA]_{org}^T$	D_{mod}	D_{exp}	Erreur	R_{mod}	R_{exp}	Erreur
1,2	0,0544	0,0456	0,8994	0,8374	0,062	47,3531	45,5753	1,7778
1,48	0,0541	0,0459	0,8972	0,8475	0,0497	47,2895	45,8719	1,4176
1,84	0,0543	0,0457	0,891	0,8427	0,0483	47,1175	45,7321	1,3854
2,29	0,0538	0,0462	0,8717	0,8571	0,0146	46,5715	46,1523	0,4192
2,85	0,0578	0,0422	0,8009	0,7294	0,0715	44,4732	42,1755	2,2977
3,1	0,0654	0,0346	0,7368	0,5302	0,2066	42,4221	34,6474	7,7747
3,5	0,0712	0,0288	0,5772	0,4042	0,173	36,5967	28,7851	7,8116
3,85	0,0728	0,0272	0,3994	0,3745	0,0249	28,5389	27,2463	1,2926
4,2	0,0922	0,0078	0,2364	0,0843	0,1521	19,1219	7,7746	11,3473
5	0,0962	0,0038	0,0482	0,0398	0,0084	4,5956	3,8295	0,7661
5,6	0,0985	0,0015	0,0126	0,0000	0,0126	1,2466	1,4681	0,2215
6,4	0,0991	0,0009	0,002	0,0000	0,002	0,2025	0,8920	0,6895
7,1	0,0999	0,0001	0,0004	0,0000	0,0004	0,0406	0,0599	0,0193
8	0,1000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0051	0,0000	0,0051

Le tableau 3 ci-dessus compare les résultats du taux de partage ainsi que du rendement calculées à partir des modèles à ceux déterminés expérimentalement, il est évidemment remarquable, d'une part, que les valeurs de D et R prédites par nos modèles et celles déterminées expérimentalement sont en bonne corrélation vue les faibles erreurs entre les deux valeurs . D'autre part, l'acide est extrait avec un bon rendement dépassant 46 % l'extraction est d'autant meilleure que le $pH < pK_a$ (3,75), au delà de cette valeur l'acide ne pourra pas être extrait. Les figures 3-a et 3-b représentant les variations de logD et de R en fonction du pH de la solution confirment bien ce résultat.

5. 3. 2. Extraction séparée des acides formique et benzoïque

Les résultats des tableaux 4-a et 4-b montrent que l'acide benzoïque peut être isolé quantitativement de l'acide formique avec un rendement d'extraction $R=19\%$ dans la zone où le pH est compris entre les pK_a des deux acides : 3,75 et 4,2 respectivement, dans cette zone l'acide formique est sous forme dissocié en ion formiate. L'acide formique peut être extrait en diminuant davantage le pH à 1,5 avec un rendement de 37,5%.

Tableau 4-a : Valeurs expérimentales et modèles de R et D en fonction du pH pour l'extraction de l'acide formique contenu en mélange avec l'acide benzoïque2 (solvant : butan-1-ol ; $V_{aq}/V_{org} = 1 : 1$; $T=20^{\circ}C$)

pH	Acide 1 : HCOOH							
	Concentration mol/l		Taux de partage			Rendement %		
	$[HA_1]_{aq}^T$	$[HA_1]_{org}^T$	$D_{1 mod}$	$D_{1 exp}$	Erreur	$R_{1 mod}$	$R_{1 exp}$	Erreur
1,53	0,0537	0,0463	0,8966	0,8623	0,0343	37,8193	37,0424	0,7769
2,4	0,0543	0,0457	0,8633	0,8427	0,0206	37,0654	36,5854	0,48
3,5	0,0677	0,0324	0,5772	0,4783	0,0989	29,2772	25,8838	3,3934
4,1	0,0839	0,0161	0,2787	0,1923	0,0864	17,4365	12,9028	4,5337
5,06	0,0995	0,0005	0,0423	0,0054	0,0369	3,2467	0,4297	2,817
6,1	0,0999	6E-05	0,004	0,0006	0,0034	0,3187	0,0480	0,2707
7,22	0,1000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003	0,0240	0,0000	0,024
8,7	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
9,1	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tableau 4-b : Valeurs expérimentales et modèles de R et D en fonction du pH pour l'extraction de l'acide benzoïque2 contenu en mélange avec l'acide formique1 (solvant : butan-1-ol ; $V_{aq}/V_{org} = 1 : 1$; $T=20^{\circ}C$)

Acide 2 : C ₆ H ₅ COOH								
pH	Concentration mol/l		Taux de partage			Rendement %		
	[HA ₂] ^T _{aq}	[HA ₂] ^T _{org}	D _{2 mod}	D _{2 exp}	Erreur	R _{2 mod}	R _{2 exp}	Erreur
1,53	0,0008	0,0242	29,1971	28,422	0,7751	19,3377	19,3202	0,0175
2,4	0,0009	0,0241	28,8014	27,175	1,6264	19,3289	19,2902	0,0387
3,5	0,0010	0,0240	24,3856	23,5688	0,8168	19,2122	19,186	0,0262
4,1	0,0016	0,0234	16,3051	14,486	1,8191	18,8443	18,7085	0,1358
5,06	0,0081	0,0169	3,556	2,1004	1,4556	15,6102	13,5492	2,0610
6,1	0,0135	0,0115	0,3656	0,8534	0,4878	5,3544	9,2090	3,8546
7,22	0,0181	0,0069	0,0281	0,3816	0,3535	0,5466	5,5240	4,9774
8,7	0,0236	0,0014	0,0009	0,0614	0,0605	0,0180	1,1570	1,1390
9,1	0,0250	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004	0,0080	0,0000	0,0080

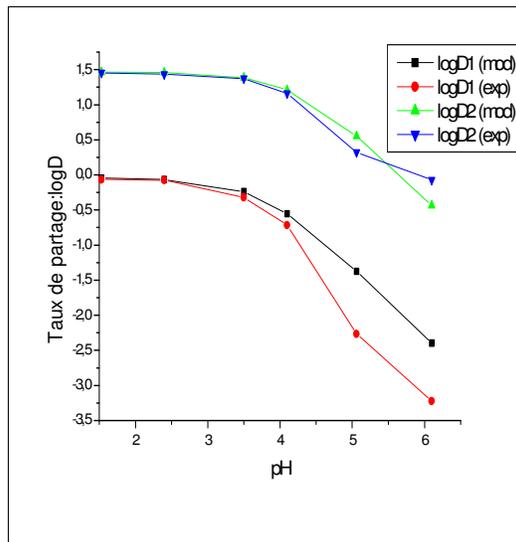


Figure 4-a : log(D) en fonction du pH pour l'extraction de l'acide formique1 avec l'acide benzoïque2

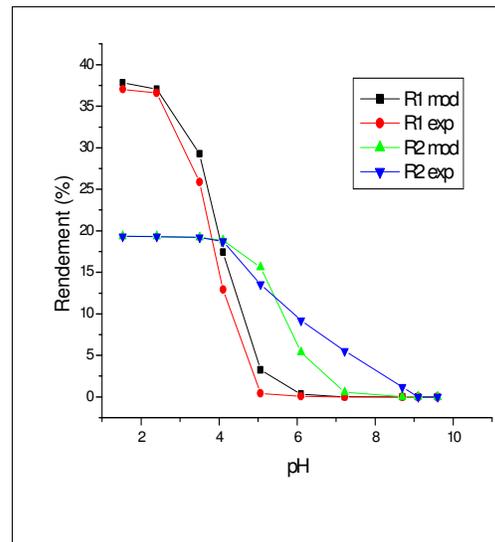


Figure 4-b : de R en fonction du pH pour l'extraction de l'acide formique1 avec l'acide benzoïque2

5. 3. 3. Extraction séparée de l'acide HCOOH et de NH₄OH

Les tableaux 5-a et 5-b montrent que l'acide formique peut être isolé quantitativement de la base avec un rendement d'extraction R=22,5 % dans la zone où le pH inférieur à 3, contrairement à la base qui peut être isolée à pH au-delà de 9 avec un rendement de 17 % , entre ces deux valeurs, aucune des entités susmentionnées ne peut être extraite quantitativement.

Tableau 5-a : Valeurs expérimentales et modèles de R et D en fonction du pH pour l'extraction de l'acide formique¹ contenu en mélange avec l'ammoniaque² (solvant : butan-1-ol ; $V_{aq}/V_{org} = 1 : 1$; $T=20^{\circ}C$)

Acide 1 : HCOOH								
pH	Concentration mol/l		Taux de partage			Rendement %		
	$[HA_1]_{aq}^T$	$[HA_1]_{org}^T$	$D_{1\ mod}$	$D_{1\ exp}$	Erreur	$R_{1\ mod}$	$R_{1\ exp}$	Erreur
2,41	0,0550	0,0450	0,8633	0,8178	0,0455	23,1659	22,4942	0,6717
3,05	0,0580	0,0420	0,7517	0,7241	0,0276	21,4563	20,9994	0,4569
3,56	0,0690	0,0310	0,5480	0,4487	0,0993	17,7003	15,4863	2,214
4,1	0,0757	0,0243	0,2787	0,3205	0,0418	10,8978	12,1356	1,2378
4,75	0,0906	0,0094	0,0822	0,1039	0,0217	3,7978	4,7060	0,9082
6,5	0,0985	0,0015	0,0016	0,0149	0,0133	0,0799	0,7341	0,6542
6,95	0,0990	0,0010	0,0006	0,0010	0,0004	0,0300	0,5046	0,4746
7,17	0,0995	0,0005	0,0003	0,0054	0,0051	0,0150	0,2686	0,2536
8,24	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
9,57	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10,1	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tableau 5-b : Valeurs expérimentales et modèles de R et D en fonction du pH pour l'extraction de l'ammoniaque² contenu en mélange avec l'acide benzoïque¹ (solvant : butan-1-ol ; $V_{aq}/V_{org} = 1 : 1$; $T=20^{\circ}C$)

Base 2 : NH ₄ OH								
pH	Concentration mol/l		Taux de partage			Rendement %		
	$[B_2]_{aq}^T$	$[B_2]_{org}^T$	$D_{2\ mod}$	$D_{2\ exp}$	Erreur	$R_{2\ mod}$	$R_{2\ exp}$	Erreur
2,41	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,05	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,56	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4,1	0,1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4,75	0,0999	0,0001	0,0000	0,0011	0,0011	0,0000	0,0549	0,0549
6,5	0,0995	0,0005	0,0012	0,0046	0,0034	0,0599	0,2290	0,1691
6,95	0,0993	0,0008	0,0033	0,0076	0,0043	0,1645	0,3771	0,2126
7,17	0,0977	0,0023	0,0054	0,0231	0,0177	0,2686	1,1289	0,8603
8,24	0,0924	0,0077	0,0592	0,0828	0,0236	2,7946	3,8234	1,0288
9,57	0,0726	0,0274	0,4395	0,3773	0,0622	15,2657	13,6971	1,5686
10,1	0,0661	0,0339	0,5694	0,5122	0,0572	18,1407	16,9356	1,2051

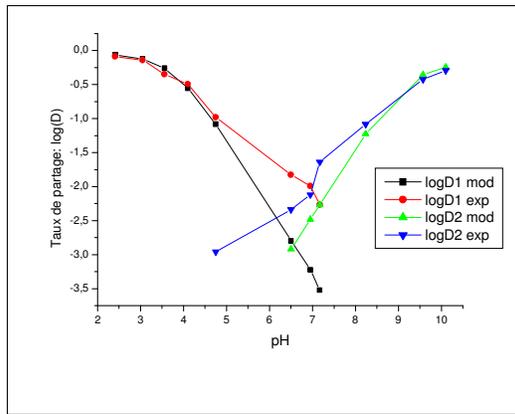


Figure 5-a : log(D) en fonction du pH pour l'extraction de l'acide formique 1 avec l'ammoniaque2

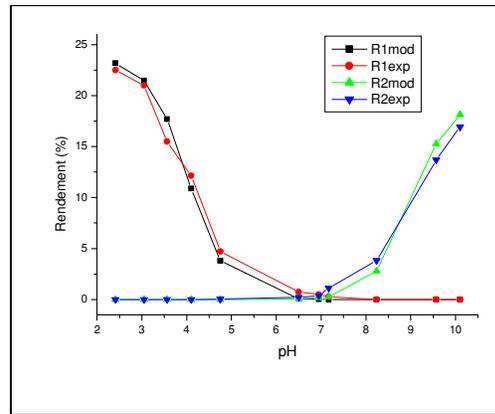


Figure 5-b : R en fonction du pH pour l'extraction de l'acide formique1 avec l'ammoniaque2

6. Conclusion

La validation expérimentale des modèles d'équations permettent d'estimer le rendement et le taux de partage dans une extraction liquide-liquide développées dans cette étude, appliquée à la récupération de l'acide formique à partir de sa solution aqueuse, en faisant varier le pH de la solution. Elle montre que les résultats prédits par nos modèles appliqués pour les différents cas d'extraction étudiés : i) acide seul en solution (HCOOH 0,1N) ; ii) deux acides (HCOOH 0,1N+ C₆H₅COOH 0,025N) et iii) acide et base (HCOOH 0,1N+NH₄OH 0,1N) sont très cohérents à ceux déterminés expérimentalement. En effet, il a été remarqué que, d'une part et si le mélange de départ ne subit aucun ajustement préalable de pH, l'acide formique peut être extrait avec un bon rendement atteignant 46,6 % lorsqu'il est seul en solution. Le rendement diminue jusqu'à 37,4 % s'il est en mélange avec l'acide benzoïque et chute à la valeur de 2 % en présence de l'ammoniaque, là où il ne peut jamais être extrait.

D'une autre part, en variant le pH de la solution de départ sur une gamme étendue de pH (1,5 - 11), afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux de partage et le rendement d'extraction, pour les trois cas : i), ii) et iii) susmentionnés, on a pu extraire l'acide formique séparément de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque, après correction de pH et avec des rendements de 37,8 et 23,2 % respectivement. Ces valeurs sont meilleures par rapport aux cas où le mélange est traité sans correction de pH, ce qui confirme l'authenticité et la validité des modèles postulés au début de cette étude.

7. Abréviation

R : rendement

D : taux de partage.

K_p : coefficient de partage.

K_{dim} : coefficient de dimérisation

[HA]_{org} : concentration en phase organique.

[HA]_{aq} : concentration en phase aqueuse.

[HA]_{T org} : concentration totale en phase organique.

[HA]_{T aq} : concentration totale en phase aqueuse.

HA : monoacide carboxylique.

V_{org} : volume de la phase organique.

V_{aq} : volume de la phase aqueuse.

K_a : constante d'acidité

Org : phase organique

Aq: phase aqueuse
E.L.L : extraction liquide-liquide
Mod : modèle
Exp : expérimental

8. Références

- [1] E. Abe, G. D. Stanilas, J. C. Alvarez ; '*liquid-liquid extraction : theory, application and difficulties*'; Ann Toxycol Anal, **22**(2), pp 51-59, (2010).
- [2] Cascaval D. and Galaction A. I.; '*New Separation Techniques on Bioseparations Reactive Extraction*'; Chem. Ind., Vol. **58**(9), pp 375-386, (2004).
- [3] A. S. Kertes, C. J. King ; '*Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids*' ; Biotechnol Bioeng, **28**, pp 269-282 ; (1986).
- [4] W. Cai, S. Zhu, X. Piao ; '*Extraction Equilibria of Formic Acid and Acetic Acid from Aqueous Solution by Phosphate Containing Extractants*' ; J Chem Data ; pp 1472-1475 (2001).
- [5] S.E. Kentish and G.W. Stevens ; '*Innovation in Separation Technology for the Recycling and re-Use of Liquid Waste Streams*' ; Chem Eng J., **84**, pp 149-159, (2001).
- [6] J. Mourouques, J. Maugenet et H. Vigne ; '*Les Eaux Résiduaires des Cuves de Vinification. Récupération de l'acide Tartrique dans les Solutions Alcalines de Détartrage des Cuves*' ; Ind Alim Agri , **87**(12) , pp 1535-1541 (1970) .
- [7] R.W. Cusack Solve ; '*Waste Water Problems with Liquid-Liquid Extraction*' ; Chem. Eng. Prog., pp 56-63 (1996).
- [8] A. Lininger and A. Jain ; '*Liquid-liquid extraction*', Che 396 Senior Design.
- [9] T. Sekine and Y. Hasegawa ; '*Solvent Extraction Chemistry: Fundamentals and Application*' ; Marcel Dekker, INC. New York and Basel (1977).
- [10] G. Maurer ; '*Modeling the liquid-liquid equilibrium for the recovery of carboxylic acids from aqueous solutions*' ; Fluid Phase Equilibria, **241** pp 86-95 (2006).
- [11] F. H. Mahfud, F. P. Van Geel, R. H. Venderbosch, H. J. Heeres ; '*Acetic Acid Recovery from Fast Pyrolysis Oil. An Exploratory Study on Liquid-Liquid Reactive Extraction Using Aliphatic Teriary Amines*' ; Separation Science and Technology; **43** pp 3056-3074 (2008).
- [12] G. Kyuchoukov, D. Yankov, M. Marinova, J. Molinier and J. Albet ; '*Mechanism of lactic acid extraction with quaternary ammonium chloride (Aliquat 336)*' ; Ind. Eng. Chem. Res. **44**, pp 5733–5739 (2005).
- [13] S. Chang-Hoon et al. ; '*A Solvent Extraction Approach to Recover Acetic Acid From Mixed Waste Acids Produced During Semiconductor Wafer Process*' ; Journal of Hazardous Materials, **162**, pp 1278-1284 (2009).
- [14] K. Amit, C. Shri and L. Kailas ; '*Recovery of Propionic Acid from Aqueous Phase by Reactive Extraction using Quarternary Amine (Aliquat 336) in Various Diluents*' ; Chemical Engineering Journal, **152**, pp 95-102 (2009).
- [15] M. Fan, W. Qun and Y. Dai ; '*Extraction Equilibria of Benzoic Acid with Tributyl Phosphate in Kerosene and 1-Octanol*' ; J. Chem. Eng. Data, **47**, pp 941-943 (2002).