HAL open science

étude et modelisation du systeme tributylphosphate – acides monocarboxyliques

Azeddine Idrissi Bouraqadi

To cite this version:

Azeddine Idrissi Bouraqadi. étude et modelisation du systeme tributylphosphate – acides monocarboxyliques. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2006. Français. NNT : . tel-00144577

HAL Id: tel-00144577

https://theses.hal.science/tel-00144577v1

Submitted on 3 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2404

THESE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Transferts, Dynamique Des Fluides, Energétique et Procédés

Spécialité : Sciences des Agroressources

Par M

Azeddine BOURAQADI IDRISSI

EXTRACTION PAR SOLVANT : ÉTUDE ET MODELISATION DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE - ACIDES MONOCARBOXYLIQUES

Soutenue le 24 Novembre 2006 devant le jury composé de :

M. **Michel CABASSUD** **Président**
Professeur HDR au CNRS – INP – UPS, Toulouse, France

MM. **Galo CARILLO LE ROUX** **Rapporteurs**
Professeur à l'Ecole Polytechnique de l'Université de São Paulo, Brésil
Dragomir YANKOV
Professeur à L'Institut de Génie Chimique, Sofia, Bulgarie

Mme. **Martine DECLOUX** **Examinateurs**
Professeur HDR à L'ENSIA, Massy, France

MM. **George KYUCHOUKOV**
Professeur à L'Institut de Génie Chimique, Sofia, Bulgarie
Joël ALBET *
Maître de Conférences HDR, INRA/INP-ENSIACET, Toulouse, France

MM. **Jacques MOLINIER** **Invités**
Professeur retraité INP/ENSIACET
Pierre-Yves PONTALIER
Maître de Conférences HDR, INRA/INP-ENSIACET, Toulouse, France

---

* Directeur de Thèse

OUR FINDINGS SHOWED THAT THERE WAS A FORM OF PREDICTABLE ORDER IN THE RANDOMNESS OF TURBULENT MOTION.
THERE WAS, AS MY FATHER TAUGHT ME, A NATURAL LAW GUIDING THE CHAOS.

Theodore. Von Kármán, with Lee. Edson, The Wind and Beyond.

REMERCIEMENTS

Premièrement et avant toute choses, j'aimerais remercier les membres de mon jury sans lesquels je n'aurais simplement pas pu écrire ce manuscrit.

Il y a 3 ans, mon directeur de thèse, en la personne de Joël ALBET, a accueillit un étudiant désorienté en Génie Chimique et a su comment faire face avec l'ingénuité de quelqu'un dans le tout début de son expérience de recherche. Durant ces années au sein de l'INP/ENSIACET, il n'a pas cessé de m'assurer avec une inspiration constante, conseils et soutien, alors que je reste en admiration devant son énergie inlassable et son enthousiasme infatigable.

Professeur George KYUCHOUKOV, cela a été un énorme plaisir pour moi de côtoyer et d'apprendre d'une personne d'une aussi grande imagination avec une force de caractère peu comparable. J'exprime aussi ma gratitude au Professeur Jaques MOLINIER qui m'a accueilli au sien de son équipe et m'a faciliter la première incorporation au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle. A vous deux je dis « mille merci ».

Bien avant le début de cette thèse, j'ai eu l'occasion de travailler avec le Professeur Michel CABASSUD sur la thématique de la modélisation des procédés à l'aide des réseaux de neurones, j'en garde un très bon souvenir d'une personne doté d'une grande capacité de travail et d'une gentillesse inouïe, cela a été un énorme plaisir de vous retrouver encore une fois présider mon jury de thèse.

Je remercie également très chaleureusement le Professeur Galo CARILLO LE ROUX et le professeur Yankov DRAGOMIR d'avoir accepter d'examiner ce travail ainsi que d'en être les rapporteurs et aussi de m'éclairer encore le chemin par leurs commentaires pénétrants ainsi que leurs suggestions constructives.

Je tiens à remercier le professeur Martine DECLOUX à l'ENSIA d'avoir accepter d'examiner ce travail et de me faire profiter de ses remarques pertinentes qui m'ont permis d'améliorer la présentation finale de ce manuscrit.

Docteur Pierre-Yves Pontalier, je te remercie vivement pour tes conseils éclairés et tes consignes notamment lors des premières versions brutes de ce manuscrit.

Egalement, j'adresse de vifs remerciements au professeur Michel DELMAS ainsi qu'au docteur Bouchra BENJELLOUN qui ont montré un intérêt à ma thématique de recherche qui n'a cessé d'être grandissant avec l'aboutissement de ce travail, je vous remercie pour vos encouragements spécialement aux périodes difficiles.

J'adresse aussi mes remerciements aux personnels (enseignants ou non) et administratifs du Laboratoire ou de l'école, et pour citer quelque uns ; Carlos Vaca-Garcia, Laure Candy, Jérôme Peydecataing, Michel, Didier et le personnel de la médiathèque.

Les doctorants du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (toutes nationalités confondues) ont été d'une grande assistance morale et intellectuelle durant cette thèse, je pense nécessairement aux amateurs invétérés du foot-ball, Julien Humbert, Philipe Micone, Abraham Andrias, Mathieu Mazza, Olivier Pignolet, Fabien Gasc, Laurent Augier. Je vous remercie encore pour les parties de pétanque. Et je n'oublie pas bien sur tous les autres pour leur bonne humeur de tous les jours, Delphine Terrier, Matthieu Bandres, Phillippe Evon, Claire Vialle…

Merci à mes amis, Hubert Coffin, Virginie Fontanier, Maria Marinova, Daniel Ben-Gurion, Mohamed Ben-Ali, Antonin Ponsich , Mohamed Saadaoui, Youness Lamrani, Ahmed Touhami, pour leurs soutiens et encouragement et Othmane Kouihi pour sa gentillesse et ces parties d'échecs on-line !.

Finalement, j'adresse des remerciements du fond du cœur pour ma famille spécialement à mes parents et à mon frère Charif, je vous remercie pour les coups de téléphone à répétition, c'est dommage qu'on n'ai pas pu être ensemble à la soutenance de ma thèse, mais j'avais toujours une pensée très affective pour vous tous.

Une dernière pensée à Maria, je te remercie du fond du cœur pour ton aide et ta présence à ma soutenance de thèse, je te souhaite une très bonne chance pour la tienne dans 2 à 3 mois, garde toujours ce sourire éblouissant !

Merci à tous,

TITRE : EXTRACTION PAR SOLVANT : ÉTUDE ET MODELISATION DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE – ACIDES MONOCARBOXYLIQUES.

RÉSUMÉ

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-liquide comme méthode de récupération et de valorisation des acides carboxyliques dans les effluents agro-industriels. La faisabilité d'un tel procédé passe par l'étude des équilibres mis en jeu lors du processus d'extraction.

Dans un premier temps, une étude détaillée du mécanisme dit de réaction à l'interface a permis de déterminer les limites d'application de ce modèle quand les paramètres opératoires changent. Cette critique a débouché sur une révision des hypothèses fondatrices de ce modèle.

Tenant compte de la solubilité du Tributylphosphate en phase aqueuse, un nouveau modèle dit de « réaction dans la phase aqueuse » a été proposé. Il a été appliqué avec succès sur cinq monoacides avec un large domaine de concentrations initiales en acide, trois taux de solvant et huit concentration en extractant (TBP) dilué dans le dodécane.

Enfin, le modèle a été extrapolé et validé sur des données d'équilibre liquide-liquide lors de l'extraction d'un mélange de deux acides carboxyliques.

Mots clés

Extraction Liquide-Liquide, Acides Carboxyliques, Tributylphosphate, Modélisation, Valorisation d'Effluents Agro-Industriels, Transfert de la Matière.

TITLE : SOLVENT EXTRACTION : STUDY AND MODELING OF TRIBUTYLPHOSPHATE – MONOCARBOXYLIC ACIDS SYSTEM

ABSTRACT

This work concerns the study of the liquid-liquid extraction as a method of recovery and valorization of the carboxylic acids in agro-industrial's effluents. The feasibility of such a process can be established only by investigating all the equilibria involved during the process of extraction.

Initially, a detailed study of the mechanism known as "reaction at the interface" made it possible to touch the limits of application of this model when the operational parameters change, thus, this criticism led to a revision of the assumptions on which this model is founded.

Taking into account the solubility of Tributylphosphate in aqueous phase, a model known as of "reaction in the aqueous phase" was proposed. It was applied successfully to five monoacids with a broad area of initial concentration of acid, three solvent ratios and eight concentration of extractant (TBP) diluted in dodecane.

Finally, the model was extrapolated and validated on liquid-liquid equilibrium data with two carboxylic acids extracted at the same time.

Key Words

Liquid-Liquid Extraction, Carboxylic acids, Tributylphosphate, Modeling, Agro-industrial effluent's Valuation, Mass Transfer.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS ---------- **VII**

RÉSUMÉ ---------- **IX**

ABSTRACT ---------- **XI**

SOMMAIRE ---------- **XIII**

LISTES DES TABLEAUX ---------- **XVIII**

LISTE DES FIGURES ---------- **XIII**

AVANT PROPOS ---------- **1**

INTRODUCTION GENERALE ---------- **5**

CHAPITRE I. ---------- **11**

ACIDES CARBOXYLIQUES : GENERALITES ---------- **11**

I.1. INTRODUCTION ---------- 13

I.1.1. Acides Carboxyliques : ---------- 13

I.1.2. Synthèse et Production des Acides Carboxyliques : ---------- 14

I.2. LES MONOACIDES CARBOXYLIQUES ---------- 16

I.2.1. Acide Formique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 16

I.2.1.1. Propriétés ---------- 16

I.2.1.2. Production ---------- 16

I.2.1.3. Utilisation ---------- 17

I.2.2. Acide Acétique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 19

I.2.2.1. Propriétés ---------- 19

I.2.2.2. Production ---------- 19

I.2.2.3. Utilisation ---------- 21

I.2.3. Acide Propionique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 23

I.2.3.1. Propriétés ---------- 23

I.2.3.2. Production ---------- 23

I.2.3.3. Utilisation ---------- 24

I.2.4. Acide Lactique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 25

I.2.4.1. Propriétés ---------- 25

I.2.4.2. Production ---------- 25

I.2.4.3. Utilisation ---------- 27

I.2.5. Acide Butyrique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 28

I.2.5.1. Propriétés ---------- 28

I.2.5.2. Production ---------- 28

I.2.5.3. Utilisation ---------- 30

I.3. CONCLUSION ---------- 31

CHAPITRE II. ---------- **33**

PROCEDES DE SEPARATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET EXTRACTION ------- **33**

LIQUIDE-LIQUIDE ---------- **33**

II.1. INTRODUCTION ---------- 35
II.2. PROCEDES DE SEPARATION POUR LA RECUPERATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ---------- 35
II.2.1. Précipitation ---------- 36
II.2.2. Electrodialyse ---------- 36
II.2.3. Echange d'ions ---------- 36
II.2.4. Cristallisation ---------- 36
II.2.5. Ultrafiltration extractive ---------- 37
II.2.6. Extraction liquide-liquide ---------- 37
II.3. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ---------- 40
II.3.1. Présentation ---------- 40
II.3.2. Propriétés de l'Extractant ---------- 43
II.3.3. Propriétés du Diluant ---------- 45
II.3.4. Classification des extractants ---------- 46
II.3.5. Choix de l'extractant ---------- 47
II.3.5.1.Solvant avec un oxygène donneur d'électrons lié à un atome de carbone ---------- 47
II.3.5.2.Solvant avec oxygène lié à un atome de phosphore ---------- 47
II.3.5.3.Amines aliphatiques de masse molaire élevée ---------- 48
II.3.6. Choix du Tributylphosphate (TBP) comme Extractant ---------- 48
II.3.7. Choix du Dodécane comme Diluant ---------- 48
II.4. MECANISMES D'EXTRACTION ---------- 50
II.6. CONCLUSION REVUE BIBLIOGRAPHIQUE ---------- 57

CHAPITRE III. ---------- **59**

ETUDE EXPERIMENTALE ET PARAMETRES DE SUIVI DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ---------- **59**

III.1. PRODUITS ---------- 61
III.1.1. Extractant ---------- 61
III.1.2. Diluant ---------- 62
III.1.3. Acides Carboxyliques ---------- 62
III.2. PROCESSUS EXPERIMENTAL ---------- 63
III.3. APPAREILLAGE ET METHODES ANALYTIQUES ---------- 64
III.4. EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE ---------- 64
III.4.1. Paramètres de suivi ---------- 65
III.4.1.1. Le coefficient de distribution ou de partage ---------- 65
III.4.1.2. Sélectivité ---------- 66
III.4.1.3. Facteur de Séparation ---------- 66
III.4.1.4. Pureté ---------- 66

III.4.1.5. Pourcentage d'Acide Extrait ---------- 67

CHAPITRE IV. ---------- 69

MODELE DE REACTION A L'INTERFACE ---------- 69

IV.1. INTRODUCTION ---------- 71
IV.2. HYPOTHESES ET MECANISMES D'EXTRACTION ---------- 72
IV.3. ELABORATION DU MODELE ---------- 73
IV.4. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE ---------- 75
IV.4.1. Calcul de la concentration en extractant libre $[\overline{E}]$ ---------- 75
IV.4.2. Calcul de la concentration du complexe $[\overline{HAE}]$ en phase organique : ---------- 75
IV.4.3. Calcul de la concentration des molécules non-dissociées en phase aqueuse : ---------- 76
IV.4.4. Coefficient de partage physique D_{ph} ---------- 77
IV.5. RESOLUTION ---------- 78
IV.5.1. Application d'un Estimateur Ponctuel ---------- 78
IV.5.2. Application d'un Estimateur Global ---------- 78
IV.6. APPLICATION DU MODELE ---------- 79
IV.6.1. Calcul du Coefficient de partage physique D_{ph} ---------- 79
IV.6.2. Isotherme d'équilibre ---------- 79
IV.6.3. Calcul de la Constante d'Extraction Chimique K_{11} ---------- 82
IV.7. LIMITES D'APPLICATION DU MODELE ---------- 87
IV.7.1. Valeurs du Coefficient de partage physique D_{ph} ---------- 87
IV.7.2. Dépendance de la constante d'Extraction chimique et la concentration en Extractant ---------- 88
IV.7.3. Nombre de Complexation ---------- 90
IV.8. CONCLUSION ---------- 91

CHAPITRE V. ---------- 93

MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ---------- 93

V.1. INTRODUCTION ---------- 95
V.2. POSITION DU PROBLEME ---------- 95
V.3. MECANISMES D'EXTRACTION ---------- 97
V.3.1. Equilibres Chimiques ---------- 98
V.3.1.1. Au Sein de la Phase Aqueuse : ---------- 98
V.3.1.2. Au Sein de la Phase Organique : ---------- 99
V.3.2. Transferts Physiques ---------- 99
V.3.2.1. Solubilité de l'Extractant ---------- 99
V.3.2.2. Transfert des Molécules Non-Dissociées d'Acide ---------- 100
V.3.2.3. Solubilité du Produit d'Interaction ---------- 100
V.3.3. Mise en évidence du produit d'interaction ou complexe dans la phase aqueuse ---------- 100
V.4. CONSTANTE DE DISTRIBUTION ---------- 104

V.5. CONSTRUCTION DU MODELE ---------- 104
V.6. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE ---------- 106
V.6.1. Coefficient de distribution physique dû au diluant $D_{HA(D)}$ ---------- 106
V.6.2. Constante d'association à l'équilibre en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et Coefficient de distribution physique dû à l'extractant $D_{HA(\overline{E})}$ ---------- 106
V.6.3. Coefficient de distribution physique dû au complexe $D_{HA(\overline{E:HA})}$ ---------- 113
V.7. APPLICATION DU MODELE ---------- 113
V.7.1. Influence du taux de solvant ---------- 113
V.7.2. Influence du taux d'extractant libre ---------- 114
V.7.3. Validation du modèle sur des faibles et fortes concentrations ---------- 115
V.7.4. Calcul du coefficient de distribution global de l'acide ---------- 117
V.8. CONCLUSION ---------- 119

CHAPITRE VI. ---------- 121

VALIDATION ET EXTRAPOLATION DU MODELE AU CAS D'EXTRACTION DE DEUX ACIDES ---------- 121

VI.1. INTRODUCTION ---------- 123
VI.2. POSITION DU PROBLEME ---------- 123
VI.3. MELANGE D'ACIDE ACETIQUE ET D'ACIDE FORMIQUE ---------- 123
VI.4. MELANGE D'ACIDE ACETIQUE ET D'ACIDE PROPIONIQUE ---------- 126
VI.5. MELANGE D'ACIDE BUTYRIQUE ET D'ACIDE PROPIONIQUE ---------- 129
V.6. EXTRAPOLATION DU MODELE ---------- 132
VI.7. CONSTRUCTION DU MODELE ---------- 133
VI.7.1. Coefficient de Distribution Global ---------- 133
VI.7.2. Concentration du Complexe (produit d'interaction) ---------- 134
VI.7.3. Taux d'Extractant Libre ---------- 135
VI.7.4. Constante de distribution ---------- 136
VI.7.5. Concentration des Protons $[H^+]$: ---------- 136
VI.8. RESOLUTION DU MODELE ---------- 137
VI.9. VALIDATION DU MODELE ---------- 140
VI.10. CONCLUSION ---------- 142

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES ---------- 145

ANNEXES ---------- 149

ANNEXE I : CALCUL DU COEFFICIENT DE PARTAGE PHYSIQUE ---------- 151
ANNEXE II : DONNEES D'ÉQUILIBRE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION _MODELE DE REACTION A L'INTERFACE ---------- 155
ANNEXE III : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL ---------- 167

ANNEXE IV : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT----------171
ANNEXE V : CALCUL DU NOMBRE DE SOLVATATION----------177
ANNEXE VI : CALCUL DES PARAMETRES DU MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE------181
ANNEXE VII : MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE DANS LES RAFFINATS _ MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ----------185
ANNEXE VIII : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE A FORTES CONCENTRATIONS EN ACIDE --189
ANNEXE IX : APPLICATION DU MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ----------195
ANNEXE X: COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DONNE PAR LE MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ----------199

REFERENCES----------203

LISTES DES TABLEAUX

TABLEAU 1: NOMS ET SOURCES DES MONO ACIDES CARBOXYLIQUES 14
TABLEAU 2 : PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ACIDE FORMIQUE 16
TABLEAU 3 : PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ACIDE ACETIQUE 19
TABLEAU 4 : PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ACIDE PROPIONIQUE 23
TABLEAU 5 : PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ACIDE LACTIQUE 25
TABLEAU 6 : PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ACIDE BUTYRIQUE 28
TABLEAU 7 : APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE [10] 42
TABLEAU 8 : SYSTEMES D'EXTRACTION ET VALEURS DU NOMBRE DE COMPLEXATION POUR LES MONOACIDES CARBOXYLIQUES 55
TABLEAU 9 : PROPRIETES PHYSIQUES DU TRIBUTYLPHOSPHATE 61
TABLEAU 10 : PROPRIETES PHYSIQUES DU DODECANE 62
TABLEAU 11 : PROPRIETES ET PURETES DES ACIDES CARBOXYLIQUES UTILISES 62
TABLEAU 12 : VALEUR DU COEFFICIENT DE PARTAGE DANS LE 79
TABLEAU 13 : VALEURS DES CONSTANTES D'EXTRACTION CHIMIQUE K_{11} POUR LES MONOACIDES ETUDIES. 83
TABLEAU 14 : EXEMPLES DE RESULTATS DE MODELISATION POUR LES ACIDES ACETIQUE ET FORMIQUE. 84
TABLEAU 15 : EXEMPLES DE RESULTATS DE MODELISATION POUR LES ACIDES LACTIQUE PROPIONIQUE ET BUTYRIQUE 85
TABLEAU 16 : COMPARAISON DE LA VARIATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE GLOBAL ET DU COEFFICIENT DE PARTAGE PHYSIQUE DES MONOACIDES ETUDIES 88
TABLEAU 17 : COEFFICIENTS DE CORRELATION ET PARAMETRES DE 109
TABLEAU 18 : CONSTANTE D'ASSOCIATION A L'EQUILIBRE EN PHASE ORGANIQUE $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ ET COEFFICIENT DE DISTRIBUTION PHYSIQUE DU A L'EXTRACTANT $D_{HA(\overline{E})}$ 110
TABLEAU 19 : PARAMETRES DU MODELE PAR RAPPORT AU TAUX DE SOLVANT POUR 113
TABLEAU 20 : CONSTANTE D'ASSOCIATION A L'ÉQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE $K_{R(E:HA)}$ POUR LES MONOACIDES UTILISES. 117
TABLEAU 21 : RESULTAT D'EXTRACTION DE L'ACIDE FORMIQUE PRIS INDIVIDUELLEMENT. 124
TABLEAU 22 : RESULTAT D'EXTRACTION DE L'ACIDE ACETIQUE PRIS INDIVIDUELLEMENT. 124
TABLEAU 23 : RESULTAT D'EXTRACTION POUR LE MELANGE ACIDE ACETIQUE – ACIDE FORMIQUE. 124
TABLEAU 24 : RESULTAT D'EXTRACTION DE L'ACIDE PROPIONIQUE PRIS INDIVIDUELLEMENT. 127
TABLEAU 25 : RESULTAT D'EXTRACTION POUR LE MELANGE ACIDE ACETIQUE – ACIDE PROPIONIQUE. 127
TABLEAU 26 : RESULTAT D'EXTRACTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE PRIS INDIVIDUELLEMENT. 130
TABLEAU 27 : RESULTAT D'EXTRACTION DU MELANGE ACIDE BUTYRIQUE – ACIDE PROPIONIQUE. 131
TABLEAU 28 : COEFFICIENT DE PARTAGE PHYSIQUE D_{ph} POUR LES ACIDES FORMIQUE ACETIQUE ET LACTIQUE 152
TABLEAU 29 : COEFFICIENT DE PARTAGE PHYSIQUE D_{ph} DES ACIDES PROPIONIQUE ET BUTYRIQUE 153
TABLEAU 30 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE ACETIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE1/2 156
TABLEAU 31 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE ACETIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE2/2 157
TABLEAU 32 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE FORMIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE1/2 158
TABLEAU 33 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE FORMIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE2/2 159
TABLEAU 34 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE LACTIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE1/2 160
TABLEAU 35 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE LACTIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE2/2 161
TABLEAU 36 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE PROPIONIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE1/2 162

TABLEAU 37 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE PROPIONIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE2/2 163
TABLEAU 38 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE1/2 ... 164
TABLEAU 39 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE – MODELE DE REACTION A L'INTERFACE – PARTIE2/2 ... 165
TABLEAU 40 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE FORMIQUE DANS L'EXTRAIT– MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE - PARTIE 1/2 190
TABLEAU 41 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE FORMIQUE DANS L'EXTRAIT– MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE - PARTIE 2/2 191
TABLEAU 42 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ACETIQUE DANS L'EXTRAIT– MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE 192
TABLEAU 43 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE PROPIONIQUE DANS L'EXTRAIT– MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE 193
TABLEAU 44 : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE BUTYRIQUE DANS L'EXTRAIT– MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE 194

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : CYCLE DE KREBS 15
FIGURE 2 : UTILISATIONS MONDIALES DE L'ACIDE ACETIQUE 21
FIGURE 3 : PRODUCTION DE L'ACIDE LACTIQUE PAR FERMENTATION DE RESIDUS AGRICOLES. 26
FIGURE 4 : TECHNOLOGIES DE SEPARATION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOLUTE. 35
FIGURE 5 : EXEMPLE DE PROCEDE PROPOSE POUR L'EXTRACTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES A PARTIR DES 38
FIGURE 6 : TRAITEMENT DE LA SOLUTION D'ALIMENTATION POUR UN PROCEDE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES EFFLUENTS AGRO-INDUSTRIELS. 39
FIGURE 7 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE (ETAGE THEORIQUE) 41
FIGURE 8 : CONFIGURATION DU TRIBUTYLPHOSPHATE 61
FIGURE 9 : MECANISME D'EXTRACTION SUPPOSE LORS 72
FIGURE 10 : ISOTHERMES D'EQUILIBRE DE L'ACIDE FORMIQUE POUR DIFFERENTS POURCENTAGES VOLUMIQUES DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE – DODECANE. 80
FIGURE 11 : ISOTHERMES D'EQUILIBRE DE L'ACIDE ACETIQUE POUR DIFFERENTS POURCENTAGES VOLUMIQUES DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE – DODECANE. 80
FIGURE 12 : ISOTHERMES D'EQUILIBRE DE L'ACIDE LACTIQUE POUR DIFFERENTS POURCENTAGES VOLUMIQUES DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE – DODECANE. 81
FIGURE 13 : ISOTHERMES D'EQUILIBRE DE L'ACIDE PROPIONIQUE POUR DIFFERENTS POURCENTAGES VOLUMIQUES DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE – DODECANE. 81
FIGURE 14 : ISOTHERMES D'EQUILIBRE DE L'ACIDE BUTYRIQUE POUR DIFFERENTS POURCENTAGES VOLUMIQUES DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE – DODECANE. 82
FIGURE 15 : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE ACETIQUE PAR UNE CONSTANTE D'EXTRACTION CALCULEE PAR UN ESTIMATEUR PONCTUEL 86
FIGURE 16 : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE ACETIQUE PAR UNE CONSTANTE D'EXTRACTION CALCULEE EN APPLIQUANT UN ESTIMATEUR GLOBAL (METHODE DES MOINDRE CARREES MMC) 87
FIGURE 17 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11} POUR L'ACIDE ACETIQUE 88
FIGURE 18 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11}/(%TBP) POUR L'ACIDE ACETIQUE 89
FIGURE 19 : CALCUL DU NOMBRE DE SOLVATATION DE L'ACIDE ACETIQUE 91
FIGURE 20 : SCHEMA DU MECANISME D'EXTRACTION DES MONOACIDES 97
FIGURE 21 : DIFFERENCE ENTRE LE PH CALCULE ET LE PH MESURE 102
FIGURE 22 : DIFFERENCE ENTRE LE PH CALCULE ET LE PH MESURE 103
FIGURE 23 : DETERMINATION DE $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ ET DE $D_{HA(\overline{E})}$ POUR L'ACIDE ACETIQUE 108
FIGURE 24 : DETERMINATION DE $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ ET DE $D_{HA(\overline{E})}$ POUR L'ACIDE ACETIQUE 108
FIGURE 25 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE DANS LE RAFFINAT POUR L'ACIDE ACETIQUE 110
FIGURE 26 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE DANS LE RAFFINAT POUR L'ACIDE LACTIQUE 112
FIGURE 27 : SCHEMA MODIFIE DU MECANISME D'EXTRACTION DE L'ACIDE 112
FIGURE 28: TAUX D'EXTRACTANT LIBRE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE A L'ÉQUILIBRE DANS LES RAFFINATS POUR LES MONOACIDES CARBOXYLIQUES UTILISES. 114
FIGURE 29 : VALIDATION DU MODELE POUR DE FAIBLES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACIDE ACETIQUE 116
FIGURE 30 : VALIDATION DU MODELE POUR DE FORTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACIDE ACETIQUE 116
FIGURE 31 : COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL POUR L'ACIDE BUTYRIQUE 118
FIGURE 32 : COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL POUR L'ACIDE BUTYRIQUE 118
FIGURE 33 : COEFFICIENT DE PARTAGE DE L'ACIDE ACETIQUE SEUL ET MELANGE AVEC L'ACIDE FORMIQUE. 125

FIGURE 34 : COEFFICIENT DE PARTAGE DE L'ACIDE FORMIQUE SEUL ET MELANGE AVEC L'ACIDE ACETIQUE. 125
FIGURE 35 : PARAMETRES DE SUIVI DE L'EXTRACTION DES ACIDES ACETIQUE ET FORMIQUE 126
FIGURE 36 : COEFFICIENT DE PARTAGE DE L'ACIDE PROPIONIQUE SEUL ET MELANGE AVEC L'ACIDE ACETIQUE. 128
FIGURE 37 : COEFFICIENT DE PARTAGE DE L'ACIDE ACETIQUE SEUL ET MELANGE AVEC L'ACIDE PROPIONIQUE. 128
FIGURE 38 : PARAMETRES DE SUIVIE DE L'EXTRACTION DES ACIDES ACETIQUE ET PROPIONIQUE 129
FIGURE 39 : COEFFICIENT DE PARTAGE DE L'ACIDE BUTYRIQUE SEUL ET MELANGE AVEC L'ACIDE PROPIONIQUE. 130
FIGURE 40 : COEFFICIENT DE PARTAGE DE L'ACIDE PROPIONIQUE SEUL ET MELANGE AVEC L'ACIDE BUTYRIQUE. 131
FIGURE 41 : PARAMETRES DE SUIVI DE L'EXTRACTION DES ACIDES PROPIONIQUE ET BUTYRIQUE 132
FIGURE 42 : SCHEMA DU MECANISMES D'EXTRACTION DE DEUX ACIDES CARBOXYLIQUES 132
FIGURE 43 : VALIDATION ET EXTRAPOLATION DU MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE POUR LE MELANGE ACIDE FORMIQUE – ACIDE ACETIQUE. 140
FIGURE 44 : VALIDATION ET EXTRAPOLATION DU MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE POUR LE MELANGE ACIDE ACETIQUE– ACIDE.PROPIONIQUE 141
FIGURE 45 : VALIDATION ET EXTRAPOLATION DU MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE POUR LE MELANGE ACIDE PROPIONIQUE – ACIDE BUTYRIQUE. 142
FIGURE 46 : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE FORMIQUE PAR UNE CONSTANTE D'EXTRACTION CALCULEE PAR UN ESTIMATEUR PONCTUEL 168
FIGURE 47 : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE LACTIQUE PAR UNE CONSTANTE D'EXTRACTION CALCULEE PAR UN ESTIMATEUR PONCTUEL 168
FIGURE 48 : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE PROPIONIQUE PAR UNE CONSTANTE D'EXTRACTION CALCULEE PAR UN ESTIMATEUR PONCTUEL 169
FIGURE 49 : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE PAR UNE CONSTANTE D'EXTRACTION CALCULEE PAR UN ESTIMATEUR PONCTUEL 169
FIGURE 50 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11}/%TBP POUR L'ACIDE FORMIQUE 172
FIGURE 51 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11} POUR L'ACIDE FORMIQUE 172
FIGURE 52 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11}/%TBP POUR L'ACIDE PROPIONIQUE 173
FIGURE 53 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11} POUR L'ACIDE PROPIONIQUE 173
FIGURE 54 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11}/%TBP POUR L'ACIDE LACTIQUE 174
FIGURE 55 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11} POUR L'ACIDE LACTIQUE 174
FIGURE 56 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11}/%TBP POUR L'ACIDE BUTYRIQUE 175
FIGURE 57 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ET EN ACIDE A L'EQUILIBRE EN PHASE AQUEUSE SUR LES VALEURS DE K_{11} POUR L'ACIDE BUTYRIQUE 175
FIGURE 58 : CALCUL DU NOMBRE DE SOLVATATION DE L'ACIDE FORMIQUE 178
FIGURE 59 : CALCUL DU NOMBRE DE SOLVATATION DE L'ACIDE PROPIONIQUE 178
FIGURE 60 : CALCUL DU NOMBRE DE SOLVATATION DE L'ACIDE LACTIQUE 179
FIGURE 61 : CALCUL DU NOMBRE DE SOLVATATION DE L'ACIDE BUTYRIQUE 179
FIGURE 62 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE DANS LE RAFFINAT POUR L'ACIDE FORMIQUE 186
FIGURE 63 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE DANS LE RAFFINAT POUR L'ACIDE PROPIONIQUE 186
FIGURE 64 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE DANS LE RAFFINAT POUR L'ACIDE ACETIQUE 187
FIGURE 65 : VALIDATION DU MODELE POUR DE FAIBLES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACIDE FORMIQUE 196
FIGURE 66 : VALIDATION DU MODELE POUR DE FORTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACIDE FORMIQUE 196

FIGURE 67 : VALIDATION DU MODELE POUR DE FAIBLES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACIDE PROPIONIQUE 197
FIGURE 68 : VALIDATION DU MODELE POUR DE FORTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACIDE PROPIONIQUE 197
FIGURE 69 : VALIDATION DU MODELE POUR DE FAIBLES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACIDE BUTYRIQUE 198
FIGURE 70 : VALIDATION DU MODELE POUR DE FORTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACIDE BUTYRIQUE 198
FIGURE 71 : COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL POUR L'ACIDE ACETIQUE 200
FIGURE 72 : COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL POUR L'ACIDE ACETIQUE 200
FIGURE 73 : COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL POUR L'ACIDE FORMIQUE 201
FIGURE 74 : COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL POUR L'ACIDE FORMIQUE 201
FIGURE 75 : COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL POUR L'ACIDE PROPIONIQUE 202
FIGURE 76 : COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL POUR L'ACIDE PROPIONIQUE 202

AVANT PROPOS

Au cours des trois dernières années, le prix du baril de pétrole a régulièrement augmenté, passant de moins de 30$ le baril en Mars 2004 pour s'établir à plus de 70$ en Mai 2006. L'adaptation de notre mode de vie et de nos infrastructures s'oriente sur les questions énergétiques (transport, énergie domestique) vers le développement des énergies renouvelables [1]. En revanche, pour les produits dérivés du pétrole, il n'existe pas toujours de sources alternatives.

La production mondiale des acides carboxyliques est assurée pour plus de 50% par des procédés pétrochimiques [2]. Ces produits subissent les aléas de l'augmentation du prix du pétrole. Les grandes industries chimiques annoncent l'augmentation de leur prix [3,4] résultant principalement des augmentations des prix des matières premières et des coûts énergétiques, ainsi BASF annonce l'augmentation à 40 €/tonne de l'acide formique en Mai 2006.

Les acides carboxyliques sont des molécules à haute valeur ajoutée, dont les applications concernent l'industrie chimique, alimentaire, pharmaceutique et biotechnologique. Le marché annuel est évalué à 18 millions de tonnes en Europe et à 5 millions aux Etats-Unis [2]. Leur fabrication est assurée essentiellement par des procédés de fermentation extractive ou par synthèse chimique. Néanmoins, la demande de production de ces acides ne cesse de croître, et par conséquent la recherche d'autres voies de production s'avère primordiale.

Les acides carboxyliques sont présents en quantités abondantes dans les effluents des industries agro-alimentaire et papetière [5 – 8]. Leur présence dans les rejets aqueux engendre une pollution conséquente, et des perturbations affectent le fonctionnement du traitement biologique des rejets souvent utilisé dans ces industries. L'élimination des acides carboxyliques des effluents permet ainsi de diminuer la charge polluante tout en favorisant la méthanisation.

Les différents techniques déjà utilisés, distillation, précipitation, séparation membranaire… qui sont généralement couplées entre elles et de ce fait le procédé global devient économiquement peu rentable [9 – 10]. L'extraction liquide-liquide est un procédé fondamental en génie chimique qui permet la séparation des composés et qui repose d'autant plus sur les propriétés chimiques que sur les propriétés physiques [11], elle peut être proposée comme une alternative intéressante par sa très grande sélectivité. Le coût de cette séparation est plus avantageux que la distillation ou un autre procédé de séparation pour les situations où l'extraction liquide-liquide peut être applicable [11].

INTRODUCTION GENERALE

De nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière, et plus spécialement, les industries agroalimentaires et papetières sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant divers espèces chimiques (substances organiques, métaux lourds…etc.) [5 – 8] qu'il est nécessaire de traiter avant rejet afin de limiter leurs effets polluants pour l'environnement.

Notre travail s'est focalisé spécifiquement sur l'étude de la récupération, en vue de la valorisation, des acides carboxyliques qui constituent, en effet, de forts pourcentages de la charge organique totale contenue dans les effluents aqueux résiduaires de nombreuses agro- industries.

Il faut noter à ce stade, que l'exigence de la protection de l'environnement peut être résolue via différents procédés physico-chimiques, cependant, le problème de la valorisation, reste entier. En effet, il existe plusieurs procédés qui permettent de récupérer les acides carboxyliques contenus dans les effluents aqueux des industries agro-alimentaires, parmi lesquels on peut citer la précipitation [3, 12, 13]. Ce procédé consiste à précipiter les sels de calcium obtenus par réaction des acides carboxylique avec une base telle que la chaux. La phase solide récupérée est traitée ensuite avec une solution d'acide sulfurique qui permet de libérer les acides organiques et provoque simultanément la précipitation du sulfate de calcium. Avant de procéder à l'évaporation de l'eau qui doit entraîner la formation de cristaux de solutés, la solution d'acides carboxyliques est préalablement purifiée sur du charbon actif. Dans certains cas, la cristallisation sélective s'avère difficile et son rendement est relativement faible.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressé à l'extraction liquide-liquide comme une technique alternative qui s'avère intéressante par rapport aux autres procédés en terme de productivité et de pureté [3, 9, 10]. On s'est penché dans un premier temps sur la modélisation du transfert du soluté (acide carboxylique) de la phase aqueuse vers la phase organique. Pour cela, on a tenté de formuler un modèle physico-chimique basé sur la loi d'action de masse et les équilibres chimiques afin de déterminer les facteurs qui gouvernent ce transfert. Le modèle développé, basé sur la loi d'action de masse et les équilibres chimiques, a été modifié dans un premier temps pour tenir compte de la réaction à l'interface. Dans un deuxième temps, il a été considéré que la réaction intervient en phase aqueuse.

L'objectif principal de ce travail consiste à expliciter et comprendre les mécanismes mis en jeu lors du processus d'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques afin d'investiguer la voie de la récupération et de la valorisation de ces acides à partir des effluents agro-industriels. Deux types de modèles ont fait l'objet de cette étude, nous démontrerons les limitations du modèle de réaction à l'interface, et nous vérifierons les hypothèses fondatrices. On a pu

aussi proposer un autre modèle avec réaction dans la phase aqueuse qui tient compte de la solubilité de l'extractant dans la phase aqueuse.

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Dans le chapitre I, on mettra l'accent sur l'importance des acides carboxyliques en tant que molécules à haute valeur ajoutée. On rappellera brièvement pour les différents monoacides étudiés dans ce mémoire, les propriétés physico-chimiques ainsi que les modes de production et les domaines d'utilisation de chacun de ces acides. On présentera les différentes sources des acides carboxyliques à savoir les industries chimiques et pétrochimiques et on montrera ce que les procédés de fermentation peuvent apporter comme alternative intéressante.

Le chapitre II sera consacré à une présentation des différents procédés pour la récupération des acides carboxyliques à partir des effluents agro-industriels et on comparera par la suite ces différents procédés à l'extraction liquide-liquide. On montrera l'apport que peut avoir l'extraction liquide-liquide en terme d'efficacité et de coût. La section suivante sera consacrée au choix de l'extractant et du diluant (Tributylphosphate – Dodécane) les mieux adaptés pour cette application. La dernière section sera dédiée à une présentation des mécanismes d'extraction engendrée lorsque le système Tributylphosphate-Dodécane est utilisé, on relèvera par la suite les différentes natures des complexes considérés par différents auteurs pour ces mêmes systèmes.

Une présentation des principaux produits utilisés, ainsi que le mode opératoire et les méthodes d'analyses feront l'objet d'une première section du 3ème chapitre. Dans une seconde section, il sera présenté les paramètres de suivi de l'extraction liquide-liquide

La synthèse bibliographique conduira à un modèle physico-chimique dit de « réaction à l'interface » pour représenter les équilibres liquide-liquide survenus lors de l'utilisation du système Tributylphosphate-Dodécane comme solvant d'extraction des acides carboxyliques à partir de solutions aqueuses modèles représentant les effluents agro-industriels. Dans un premier temps, on analysera le modèle en explicitant ses hypothèses fondatrices et en déterminant ses paramètres, et puis on l'appliquera sur les données d'équilibre des cinq monoacides objets de l'étude. Dans une dernière section, on montrera les limites d'application de ce modèle, ce qui fera l'objet du 4ème chapitre.

Un 5ème chapitre sera consacré à une proposition de modification du modèle précédent. On vérifiera alors les nouvelles hypothèses et on proposera un second modèle dit de « réaction dans la phase aqueuse » où on supposera trois équilibres chimiques couplés avec trois transferts physiques entre les

espèces transférées et les produits de réaction de chacune des deux phases. Le modèle sera ensuite testé sur les cinq monoacides objets de l'étude.

Une des motivations essentielles de ce travail est d'arriver à optimiser l'opération d'extraction des acides carboxyliques qui ne se trouvent pas nécessairement seuls en phase aqueuse, un 6ème chapitre sera dédié donc à l'élargissement du modèle de réaction dans la phase aqueuse au cas de l'extraction de deux acides carboxyliques, où on analysera les performances de l'extraction en terme de pureté et du pourcentage d'acide récupéré. Ce même modèle sera validé par la suite sur les données d'équilibre et une méthode de résolution sera proposée.

Les travaux inscrits en cette thèse ont donné lieu aux réalisations scientifiques suivantes :

- *Actes de Colloques*

[1] Proceedings of the 28th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology. Efficient Use of Water Ressources in Industry (Process Water and Waste Water Treatment), 15-19 May 2006, Frankfurt am Main, Ed.DECHEMA e.v., p220.

[2] Proceeding Xème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP. Récents Progrès en Génie des Procédés, 20-22 Septembre 2005, Toulouse, Ed. SFGP, France, 92, C-2, p1-7.

- *Communications Orales*

[1] IDRISSI Azeddine*, ALBET Joël, KYUCHOUKOV Georges And MOLINIER Jacques.
Predictive Model of Liquid-Liquid Extraction of Carboxylic Acids in the Effluents. In the 28th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology. ACHEMA. Frankfurt 2006

[2] IDRISSI Azeddine*, FLORES MORALES Areli, ALBET Joël, KYUCHOUKOV George et MOLINIER Jacques. Modélisation de l'Extraction par Solvant d'Acides Carboxyliques Présent dans les Effluents. Xème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP- Toulouse 2005.

- *Article Soumis*

IDRISSI Azeddine*, ALBET Joël, KYUCHOUKOV Georges And MOLINIER Jacques."Model Based on Reaction in the Aqueous Phase for Liquid-Liquid Extraction of Monocarboxylic Acids" au journal Industrial & Engineering Chemistry Research.

CHAPITRE I.

ACIDES CARBOXYLIQUES : GENERALITES

CHAPITRE I. ---------- **11**

ACIDES CARBOXYLIQUES : GENERALITES ---------- **11**

I.1. INTRODUCTION ---------- 13

I.1.1. Acides Carboxyliques : ---------- 13

I.1.2. Synthèse et Production des Acides Carboxyliques : ---------- 14

I.2. LES MONOACIDES CARBOXYLIQUES ---------- 16

I.2.1. Acide Formique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 16

I.2.1.1. Propriétés ---------- 16

I.2.1.2. Production ---------- 16

I.2.1.3. Utilisation ---------- 17

I.2.2. Acide Acétique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 19

I.2.2.1. Propriétés ---------- 19

I.2.2.2. Production ---------- 19

I.2.2.3. Utilisation ---------- 21

I.2.3. Acide Propionique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 23

I.2.3.1. Propriétés ---------- 23

I.2.3.2. Production ---------- 23

I.2.3.3. Utilisation ---------- 24

I.2.4. Acide Lactique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 25

I.2.4.1. Propriétés ---------- 25

I.2.4.2. Production ---------- 25

I.2.4.3. Utilisation ---------- 27

I.2.5. Acide Butyrique : Propriétés, Production et Utilisation ---------- 28

I.2.5.1. Propriétés ---------- 28

I.2.5.2. Production ---------- 28

I.2.5.3. Utilisation ---------- 30

I.3. CONCLUSION ---------- 31

I.1. Introduction

I.1.1. Acides Carboxyliques :

Les acides carboxyliques sont des molécules à forte valeur ajoutée et uniques en leur genre. On les trouve de manière abondante dans la nature sous la forme d'acide gras (lipide). Leurs propriétés physico-chimiques leur confèrent une haute réactivité et par là même une utilisation importante dans différents types d'industries.

La fonction acide carboxylique est fortement polaire grâce au groupe carbonyle et au groupe hydroxyle qui la compose. Ceci permet la création de ponts hydrogène par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, les alcools à courte chaîne carbonée…etc. De part cette propriété, les acides carboxyliques de petite taille (jusqu'à l'acide butyrique) sont complètement solubles dans l'eau. Les molécules d'acides sont capables de former des dimères stables par liaison hydrogène, ce qui explique pourquoi leur température d'ébullition est plus élevée que celle des alcools correspondants.

Dans les conditions normales de température et de pression, les acides carboxyliques se présentent à l'état liquide (tant que leur chaîne carbonée comporte moins de 9 atomes de carbone), solide, et sous la forme d'isomères optiques. En solution dans l'eau, l'acide se dissocie partiellement en ion carboxylate, selon l'équation :

$$RCOOH + H_2O \rightleftarrows RCOO^- + H_3O^+$$

Ce sont des acides faibles (*pKa* entre 3 et 5), ils ont une acidité relativement forte pour des composés organiques.

Comme les alcools, les acides carboxyliques montrent un caractère acide et basique : la déprotonation en ions carboxylates est facile, mais la protonation est plus difficile. Ils possèdent donc un *pKa* plus faible que celui des alcools. En fait l'acidité des acides carboxyliques s'explique par l'effet inductif dans le groupement carboxyle : la liaison C=O est très polarisée (l'électronégativité de l'oxygène est supérieure à celle du carbone) ce qui fait que le carbone est électrophile, et qu'il attire les électrons de l'autre oxygène. Or cet autre oxygène est lui-même lié à un hydrogène, et cette liaison est aussi polarisée, donc l'électron de l'hydrogène qui s'est rapproché de l'oxygène est attiré à son tour par le carbone électrophile. Cet hydrogène devient donc très facilement mobile, d'où l'acidité du groupement carboxyle.

Les principaux sites de réactivité résident dans la fonction carbonyle (double liaison carbone oxygène C=O), celle –ci permet une protonation sur le carbone et d'autre part une liaison hydroxyle (liaison oxygène hydrogène O – H) cette liaison est plus sensible à réagir.

Structure	Nom UICPA	Nom Commun	Source
HCOOH	Acide Méthanoïque	Acide Formique	Latin : Formica, (fourmis) sécrété par certaines fourmis
CH_3 – COOH	Acide Ethanoïque	Acide Acétique	Latin : Acetum, vinaigre
CH_3CH_2 – COOH	Acide Propanoïque	Acide Propionique	Grec : Pion, gras
CH_3CH (OH) – COOH	Acide 2-Hydroxy Propanoïque	Acide Lactique	_
$CH_3CH_2CH_2$ – COOH	Acide Butanoïque	Acide Butyrique	Latin : Butyrum, beurre

Tableau 1: Noms et Sources des Mono Acides Carboxyliques

I.1.2. Synthèse et Production des Acides Carboxyliques :

La quasi-totalité des acides carboxyliques sont obtenus par synthèse chimique, principalement par oxydation des aldéhydes, donc d'une double oxydation des alcools primaires [2,18]. Néanmoins, la fermentation extractive constitue une voie incontournable de production de ces acides [3]. En effet, le procédé de fermentation aérobie appliqué à la formation des acides carboxyliques est l'un des procédés de conversion bactérienne. Brièvement, la voie glycolytique Embden–Meyerhof est le mécanisme le plus répandu de conversion du glucose, dans laquelle l'acide pyruvique est l'intermédiaire métabolique clé. Il est oxydé d'une manière cyclique (Figure 1), dans la voie de formation des di et triacides carboxyliques de 4 à 6 atomes de carbone. Des modifications affectant la nature et les conditions de culture des bactéries utilisées conduisent à la formation des acides lactique, acétique ou propionique comme produit majeur [3,18,19].

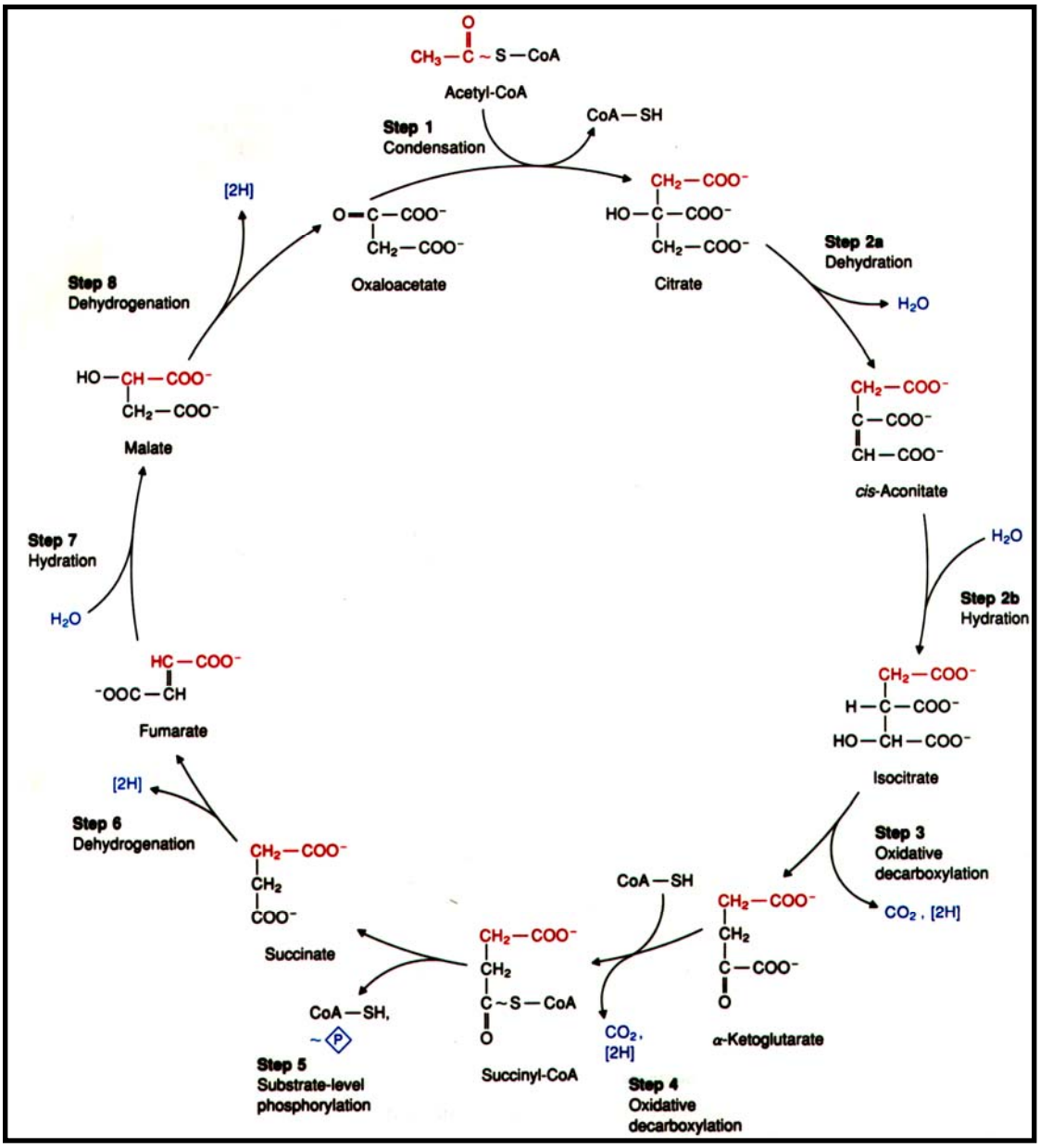


Figure 1 : Cycle de KREBS

I.2. Les Monoacides Carboxyliques

I.2.1. Acide Formique : Propriétés, Production et Utilisation

I.2.1.1. Propriétés

L'acide formique est le plus simple des acides carboxyliques. De formule chimique $HCOOH$. Dans la nature on le trouve dans le dard de plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des Urticacées (orties).

Il est aussi un produit principal de la combustion des biocarburants comme l'éthanol (ou le méthanol si il est contaminé avec l'eau) quand ils sont mélangés à l'essence. C'est un liquide incolore peu toxique en faibles quantités. Il est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques polaires.

Ses propriétés physiques sont résumées dans le Tableau 2 suivant :

Propriétés	Valeurs	Références
N° CAS	[64-18-16]	[3]
Masse Molaire (g mol^{-1})	46,03	[20]
Point de Fusion (°C)	8,4	[20]
Point d'ébullition (°C)	100,7	[20]
Masse Volumique (g cm^{-3})	1,220*	[20]
Indice de Réfraction n^{20}_D	1,3714	[20]
Tension de surface (mN m^{-1} ou dyn cm^{-1})	37,67*	[20]
Viscosité (mPa.s ou cP)	1,784*	[20]

Tableau 2 : Propriétés Physiques de l'Acide Formique
* : Valeurs à 20°C

I.2.1.2. Production

Des quantités significatives d'acide formique sont générées comme sous produits d'autres industries chimiques, spécialement lors de la production de l'acide acétique. Cependant cette production est insuffisante pour répondre à la demande actuelle pour cet acide d'où l'existence d'autres voies de fabrication, parmi lesquelles :

- La synthèse chimique du monoxyde de carbone par réaction de condensation avec l'eau:

$$CO + H_2O \xrightarrow{\text{Catalyseur}} HCOOH$$

Condensation du monoxyde de carbone avec de l'eau

- Par condensation du méthanol et du monoxyde de carbone où ils réagissent en présence d'une base forte, pour produire un dérivé d'acide formique : le formate de méthyle :

$$CH_3OH + CO \rightleftharpoons HCOOCH_3$$

Dans l'industrie, cette réaction est réalisé à haute pression, les conditions opératoire de cette réaction sont une température de 80°C, une pression de 40 atm, avec du méthyle-oxyde de sodium comme catalyseur. L'hydrolyse du formate de méthyle produit ensuite l'acide formique selon :

$$HCOOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + CH_3OH$$

Cependant, l'hydrolyse directe du formate de méthyle requiert des quantités importantes en eau. Quelques producteurs évitent ce problème par une méthode indirecte en faisant réagir le formate de méthyle avec l'ammoniac pour produire le formamide et par la suite hydrolyse ce dernier en présence d'acide sulfurique pour former l'acide formique selon les deux réactions suivantes :

$$HCOOCH_3 + NH_3 \rightarrow HCONH_2 + H_2O$$

$$HCONH_2 + H_2O + 1/2H_2SO_4 \rightarrow HCOOH + 1/2(NH_4)_2SO_4$$

Ce procédé est développé par BASF (premier producteur mondiale en acide formique).

Durant ces dernières décennies, les techniques biologiques sont de plus en plus utilisées, ces techniques sont devenues incontournables en matière de production de substances organiques et notamment des acides carboxyliques.

En effet, l'utilisation de micro-organismes du genre entérobactéries (*Shigella*), présentent une excellente capacité de production de l'acide formique par voie anaérobie, avec cependant une étape de purification coûteuse [21].

I.2.1.3. Utilisation

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

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

Il sert aussi pour la production du caoutchouc naturel coagulé utilisé pour la fabrication des pneus [22,23].

I.2.2. Acide Acétique : Propriétés, Production et Utilisation

I.2.2.1. Propriétés

L'acide acétique pur, de formule chimique CH_3COOH , connu sous le nom d'acide acétique glacial est un liquide conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût aigre et son odeur piquante. C'est un antiseptique et un désinfectant.

Propriétés	Valeurs	Références
N° CAS	[64-19-7]	[3]
Masse Molaire (g mol^{-1})	60,05	[24]
Point de Fusion (°C)	16,635	[24]
Point d'ébullition (°C)	117,87	[24]
Masse Volumique (g cm^{-3})	1,0495*	[24]
Indice de Réfraction n^{20}_D	1,36965	[24]
Tension de surface (mN m^{-1} ou dyn cm^{-1})	27,57*	[24]
Viscosité (mPa.s ou cP)	11,83*	[24]

Tableau 3 : Propriétés Physiques de l'Acide Acétique
* : Valeurs à 20°C

L'usage de l'acide acétique en chimie remonte à l'antiquité. Au 3ème siècle avant JC, le philosophe grec Théophraste décrit comment le vinaigre agit sur le métal et produit ainsi des pigments utiles pour l'art. Les anciens romains faisaient bouillir le vin aigre dans des récipients de plomb pour produire un sirop très sucré appelé sapa. L'alchimiste arabe Jabir Ibn Hayyan (Geber) concentra l'acide acétique à partir du vinaigre par distillation.

L'acide acétique liquide est un solvant protique hydrophile, qui peut dissoudre non seulement les composés polaires tels que les sels inorganiques et les sucres, mais aussi les composés non polaires tels que les huiles, ou des éléments comme le soufre et l'iode. Ces propriétés de solvant et la miscibilité de l'acide acétique font qu'il est largement utilisé dans l'industrie chimique.

I.2.2.2. Production

L'acide acétique est produit de façon synthétique ou par fermentation bactérienne. Aujourd'hui, la méthode biologique ne concerne plus que 10% de la production, à cause des coûts élevés engendrés par la récupération et la séparation à partir de la biomasse [25]. Environ 75% de l'acide acétique destiné à l'industrie chimique est produit par la carbonylation du méthanol (détaillé ci-dessous). Le reste est constitué de diverses méthodes alternatives (oxydation de l'acétaldéhyde ou l'oxydation de l'éthylène).

La production totale d'acide acétique est estimée à 5 Mt/an (millions de tonnes par an), dont environ la moitié vient des États-Unis [26]. La production européenne est proche de 1Mt/an, et 0,7Mt/an sont fabriquées au Japon. 1,5 Mt/an sont recyclées ce qui amène le marché mondial à 6,5 Mt/an.

La majorité de l'acide acétique non recyclé est produit par carbonylation du méthanol. Dans ce procédé, le méthanol et le monoxyde de carbone réagissent pour produire l'acide acétique selon l'équation :

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Ce procédé utilise de l'iodométhane comme intermédiaire et se produit en trois étapes. Un catalyseur, généralement un complexe métallique, est nécessaire pour la carbonylation (étape 2).

$$(1)\, CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$$
$$(2)\, CH_3I + CO \rightarrow CH_3COI$$
$$(3)\, CH_3COI + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI$$

En modifiant le processus, l'anhydride acétique peut être produit par la même usine. Le méthanol et le monoxyde de carbone étant des matières premières courantes, la carbonylation du méthanol est longtemps apparue comme une méthode intéressante pour la production de l'acide acétique. Henry Dreyfus de la British Celanese a développé une usine pilote de carbonylation du méthanol dès 1925. Cependant, le manque de matériel adéquat pour contenir le mélange réactionnel corrosif aux pressions nécessaires (200 atm ou plus) a freiné la commercialisation de cette méthode pendant un certain temps. Le premier procédé de carbonylation du méthanol commercialisé, qui utilise du cobalt comme catalyseur, a été développé par l'entreprise chimique allemande BASF en 1963. En 1968, on a découvert un nouveau catalyseur à base de rhodium (*cis*−$[Rh(CO)_2I_2]^-$) capable d'agir efficacement à basse pression et avec très peu de sous-produits. La première usine utilisant ce catalyseur a été bâtie par l'entreprise américaine Monsanto en 1970, et la carbonylation du méthanol catalysée au rhodium est alors devenue la méthode dominante de production d'acide acétique (connue sous le nom de procédé Monsanto). Vers la fin des années 90, BP a commercialisé le catalyseur Cativa ([Ir(CO)2I2]−), favorisé par l'Iridium. Ce procédé plus écologique et efficace, a supplanté le processus Monsanto, souvent dans les mêmes usines [27].

I.2.2.3. Utilisation

L'acide acétique est le plus utilisé des acides carboxyliques. C'est un réactif utilisé pour la production de beaucoup de produits chimiques. L'utilisation la plus fréquente la fabrication du monomère d'acétate de vinyle [23,28], suivi par l'anhydride acétique et la production d'esters [29]. Le volume d'acide acétique utilisé pour la production du vinaigre est comparativement faible comme montré sur la Figure 2 suivante :

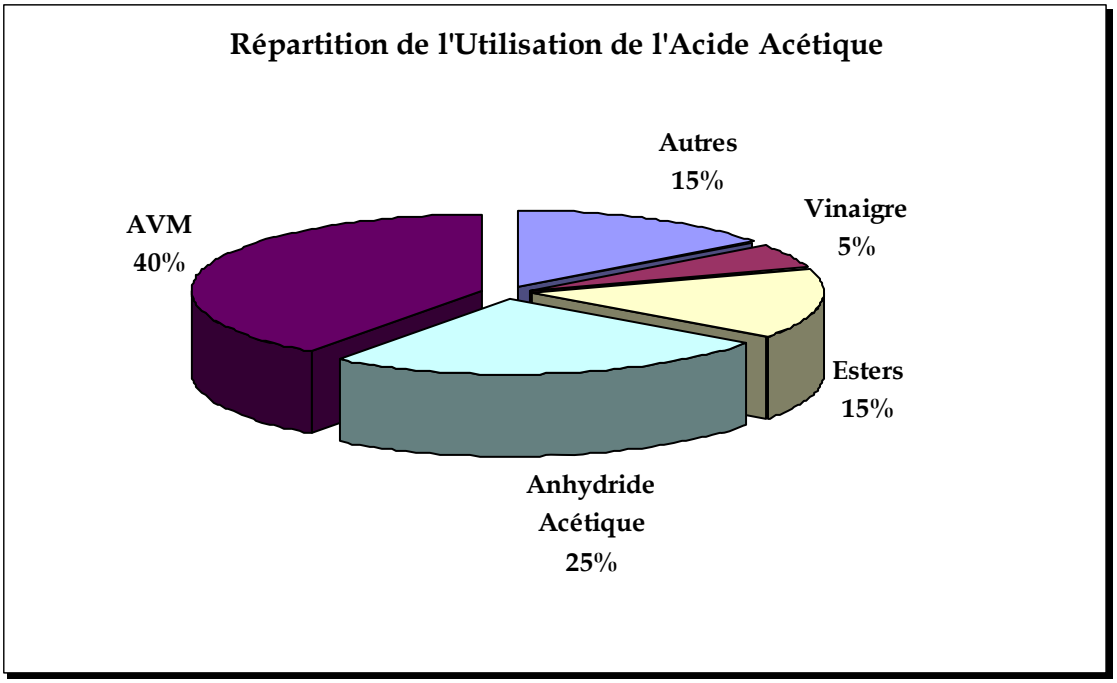


Figure 2 : Utilisations Mondiales de l'Acide Acétique

Monomère d'Acétate de Vinyle

L'utilisation majeure de l'acide acétique se rencontre dans la production du monomère d'acétate de vinyle (AVM), par réaction de l'éthylène et de l'oxygène en présence de palladium comme catalyseur.

$$2H_3C-COOH + 2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_3C-CO-O-CH=CH_2 + 2H_2O$$

L'acétate de vinyle peut être polymérisé en polyacétate de vinyle ou en d'autres polymères avec des applications en peintures et pour des adhésifs.

Anhydride Acétique

Le produit de condensation de deux molécules d'acide acétique est l'anhydride acétique.

L'anhydride acétique est un puissant agent d'acétylation, son application majeure est la fabrication d'acétate de cellulose (un textile synthétique). Il est aussi utilisé pour les films photographiques. L'anhydride acétique et aussi un réactif pour la production de l'aspirine et autres composés.

Esters

La majeure partie des esters d'acide acétique est communément utilisée comme solvant pour les encres, peintures et revêtements. Ces esters incluent l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isobutyle et l'acétate de propyle. Ils sont typiquement produits par réaction catalytique à partir de l'acide acétique et l'alcool correspondant selon la réaction :

$$H_3C - COOH + 2HO - R \rightleftharpoons H_3C - CO - O - R + H_2O$$

Avec R : groupement alkyle.

La plupart des esters d'acétate sont cependant produit à partir de l'acétaldéhyde en utilisant la réaction de Tishchenko. De plus, quelques esters d'acétate sont utilisés comme solvants pour la nitrocellulose et les résines acryliques, comme détachant de vernis et colorants du bois.

Vinaigre

Sous la forme de vinaigre, les solutions d'acide acétique (typiquement 5% à 18% en volume) sont utilisées directement comme condiment et conservateur de produits végétaux et alimentaires. Le vinaigre de table tend à être plus dilué (5% à 8% en volume d'acide acétique). La totalité de l'acide acétique utilisé comme vinaigre dans le commerce international n'est pas très importante, mais historiquement, c'est la plus veille application connue.

Solvant

L'acide acétique est un excellent solvant polaire protique, il est fréquemment utilisé comme solvant de recristallisation pour purifier les composés organiques. L'acide acétique est utilisé comme solvant pour la production de l'acide téréphtalique (TPA) qui est la matière première pour la fabrication du téréphtalate puis du polyéthylène téréphtalate (PET). Bien qu' actuellement cette application spécifique demande 5% à 10% de l'acide acétique produit mondialement, on s'attend à une augmentation significative dans les prochaines décennies due à l'accroissement de la production du PET.

I.2.3. Acide Propionique : Propriétés, Production et Utilisation

I.2.3.1. Propriétés

L'acide propionique (ou acide Propanoïque) est un acide carboxylique naturel de formule chimique CH_3CH_2COOH. À l'état pur, c'est un liquide incolore, corrosif avec une odeur âcre.

L'acide propionique a des propriétés physiques intermédiaires entre celles des petits acides carboxyliques, acides formique et acétique, et celles des gros acides gras. Il est miscible avec l'eau mais il peut en être récupéré par addition de sels. Il peut former des dimères à l'état liquide.

Quelques propriétés physiques de cet acide sont regroupées dans le tableau suivant :

Propriétés	Valeurs	Références
N° CAS	[79-09-4]	[3]
Masse Molaire (g mol^{-1})	74,08	[2]
Point de Fusion (°C)	-22	[2]
Point d'ébullition (°C)	141,1	[2]
Masse Volumique (g cm^{-3})	0,992*	[2]
Indice de Réfraction n^{20}_D	1,3874	[2]
Tension de surface (mN m^{-1} ou dyn cm^{-1})	20,7*	[2]
Viscosité (mPa.s ou cP)	1,099*	[2]

Tableau 4 : Propriétés Physiques de l'Acide Propionique
* : Valeurs à 20°C

Chimiquement, l'acide propionique présente les propriétés générales des acides carboxyliques, et comme la plupart d'entre eux, il peut former des amides, des esters, des anhydrides et des dérivés chlorés. Il peut aussi subir une alpha halogénation avec le brome en présence de PBr_3 comme catalyseur (réaction HVZ) pour former $CH_3CHBrCOOH$.

I.2.3.2. Production

Industriellement, l'acide propionique est usuellement formé par oxydation à l'air du propionaldéhyde. En présence des ions cobalt ou manganèse, cette réaction s'achève rapidement à des températures modérées.

Habituellement, le procédé industriel opère à 40-50°C, et est représenté par la réaction chimique suivante :

$$CH_3CH_2CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH$$

De larges quantités d'acide propionique sont obtenues comme sous produit de la production d'acide acétique, mais les changements qui ont affecté les procédés de production d'acide acétique ont fait que cette méthode est devenue une source mineure d'acide propionique aujourd'hui.

Le plus gros producteur mondial de cet acide est BASF, avec approximativement 80 kt/an de capacité de production.

L'acide propionique est produit biologiquement par la rupture métabolique des acides gras contenant une quarantaine d'atomes de carbone, et aussi par la rupture de quelques aminoacides. Des bactéries du genre *Propionibacterium* produisent l'acide propionique comme produit final de leur métabolisme anaérobique [30]. Ces bactéries sont communément trouvées dans l'estomac des ruminants, et leur activité est responsable de l'odeur du fromage suisse et de la sueur.

I.2.3.3. Utilisation

L'acide propionique inhibe la croissance de la moisissure de certaines bactéries [31]. Par conséquent la majeure partie de l'acide propionique produit est utilisé comme conservateur dans l'alimentation humaine et animale [32 – 34]. Pour l'alimentation animale il est utilisé soit directement soit sous forme de son sel d'ammonium. Pour l'alimentation humaine, spécialement pour le pain et autre article cuits, il est utilisé sous forme de sel de sodium ou de calcium. Des usages similaires sont connus pour quelques poudres anti-inflammatoires.

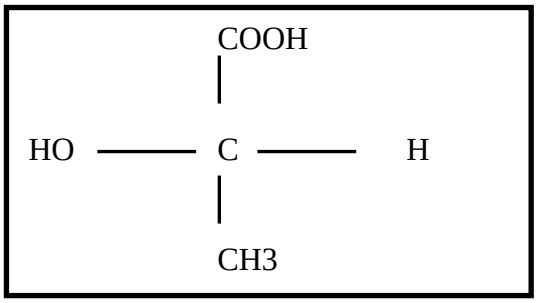
L'acide propionique est aussi un intermédiaire chimique utile. Il peut être utilisé pour modifier les fibres de cellulose synthétiques. Il est aussi utilisé pour la fabrication de pesticides et de produits pharmaceutiques [35,36]. Les esters de l'acide propionique sont parfois utilisés comme solvants ou agents de saveur artificielle.

I.2.4. Acide Lactique : Propriétés, Production et Utilisation

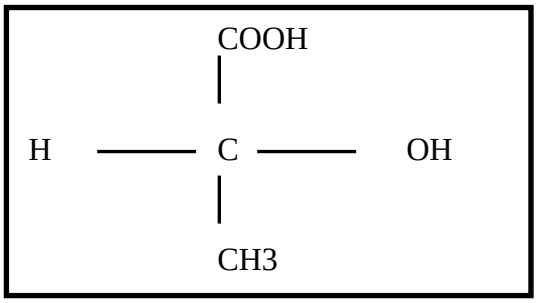
I.2.4.1. Propriétés

L'acide lactique connu aussi sous le nom d'acide du lait, est un acide organique qui joue un rôle important dans divers processus biochimiques. Sa formule chimique est $C_3H_6O_3$ et sa structure se reflète dans son nom systématique, l'acide 2-hydroxy-propanoïque. Comme il possède un carbone asymétrique, il existe 2 énantiomères de l'acide lactique. Le premier est connu sous le nom L(+) acide lactique ou (S) acide lactique, son image dans un miroir, est la forme D(-) acide lactique ou (R) acide lactique. C'est la forme L(+) qui est la plus importante au niveau biologique.

A l'état pur il se présente sous la forme de cristaux sirupeux, hygroscopiques, extrêmement solubles dans l'eau à température ambiante, il est aussi soluble dans certains solvants organiques.



Acide Lactique L(+)



Acide Lactique D(-)

Propriétés	Valeurs	Références
N° CAS	L:[79-33-4] D:[10326-41-7] D/L:[598-82-3]	[2]
Masse Molaire (g mol^{-1})	90,08	[37]
Point de Fusion (°C)	25-28	[37]
Point d'ébullition (°C)	122	[38]
Masse Volumique (g cm^{-3})	1,21*	[37]
Indice de Réfraction n^{20}_D	1,4392	[38,39]

Tableau 5 : Propriétés Physiques de l'Acide Lactique
* : Valeurs à 20°C

I.2.4.2. Production

Environ 50% de la production mondiale de l'acide lactique provient des procédés de fermentation, la seconde moitié est assurée par des synthèses chimiques [40]. Le marché mondial de l'acide lactique est en croissance chaque année [41], le niveau de production est aux alentours de 0,35 Mt/an.

L'accroissement mondial de la production est pronostiqué par certains observateurs aux alentours de 12 à 15% par an. La méthode classique pour récupérer l'acide lactique à partir des jus de fermentation est basée sur la précipitation du lactate de calcium par ajout de $Ca(OH)_2$ au jus après séparation des microorganismes [12]. Le sel est filtré et le gâteau est traité avec de l'acide sulfurique donnant lieu à la formation de l'acide lactique (libre) et du $CaSO_4$. Techniquement, ce procédé est complexe et des étapes de purifications additionnelles sont nécessaires pour produire de l'acide lactique de pureté commerciale. Les inconvénients majeurs de ce procédé sont la forte solubilité du lactate de calcium (5% en masse dans la liqueur mère à 20°C) et la formation du $CaSO_4$ qui doit être récupéré. Pour éviter la formation du $CaSO_4$, l'acide lactique peut être récupéré par extraction réactive. Différents auteurs ont investi la voie de la récupération de l'acide lactique à partir des jus de fermentation par extraction liquide-liquide [42 – 49].

L'acide lactique peut être produit à partir du lactosérum sous l'action de la bactérie *Lactobacillus Bulgaricus* et est séparé après par ultrafiltration [50]. D'autres microorganismes utilisés pour obtenir l'acide lactique sont *Lactobacillus Delbrueckii, L. Casei, L.Leichmanii, Streptococcus Lactic*…etc [51,52]. La fermentation à l'aide de *Rhizopus Arrhizus* s'avère très avantageuse car ce champignon rend possible la production de la forme L(+) de l'acide lactique tandis que la plupart des autres bactéries produisent un mélange DL [53,54].

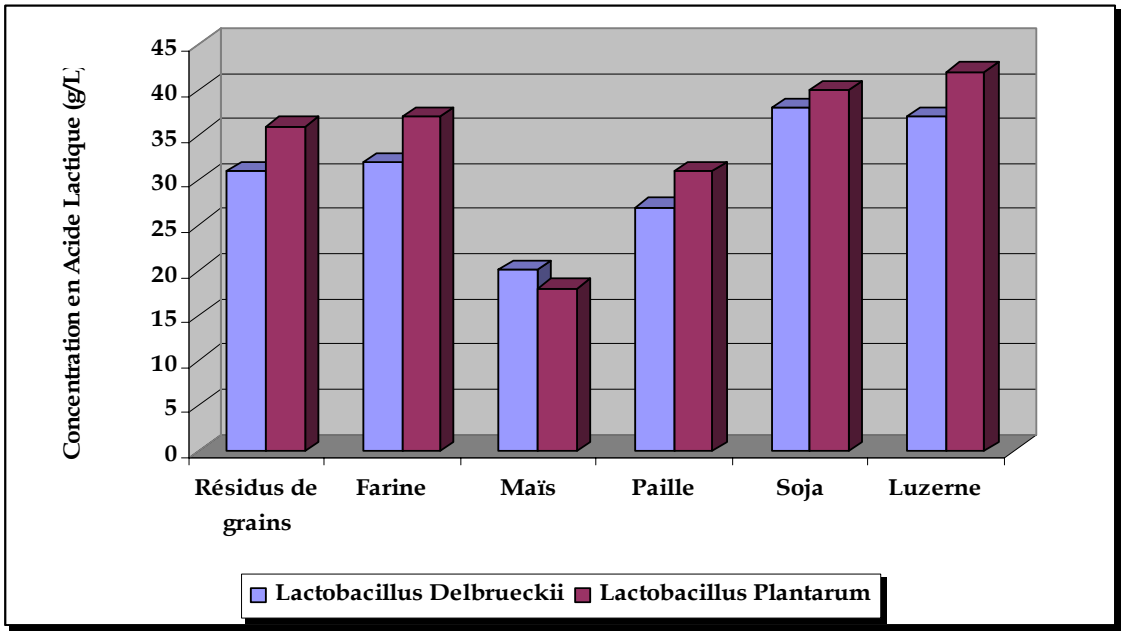


Figure 3 : Production de L'acide Lactique par Fermentation de Résidus Agricoles.

Une grande variété de matières premières comme le mais, les fourrages, les fruits, mais aussi la canne à sucre représente une source importante d'acide lactique [55 – 57] comme présenté par exemple sur la Figure 3 ci-dessus.

L'acide lactique peut être synthétisé à partir de pétrole, de gaz naturel, de charbon [58] et spécifiquement par hydratation du lactonitrile synthétisé à partir d'HCN et d'acétaldéhyde.

I.2.4.3. Utilisation

En 1982, la production mondiale en acide lactique atteignait 24 à 28 Kt. Plus de la moitié de cette production était utilisée dans l'industrie agro-alimentaire (comme acidifiant et conservateur). Presque un cinquième était utilisé pour produire le stearoyl-2-lactylate de calcium ou de sodium (levures), le reste était utilisé dans l'industrie pharmaceutique (coagulant de sang…) ou bien dans des applications techniques (plastiques biodégradables) [12,60].

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

Il possède aussi des applications non alimentaires particulièrement pour la fabrication de colorants, l'amélioration de la qualité des textiles ainsi que la synthèse d'insecticides [59]. Il est largement utilisé aussi dans la production de produits cosmétiques comme une alternative à l'acide glycolique.

I.2.5. Acide Butyrique : Propriétés, Production et Utilisation

I.2.5.1. Propriétés

L'acide Butanoïque, usuellement appelé acide butyrique du grec βουτυρος (beurre), est un acide carboxylique saturé de formule $CH_3CH_2CH_2$-COOH que l'on trouve par exemple dans le beurre rance et le parmesan, et qui dégage un odeur forte et désagréable. Dans des conditions normales de température et de pression, l'acide butanoïque est un liquide légèrement huileux. Il est facilement soluble dans l'eau, l'éthanol, et l'éther et se dissocie de son solvant par l'addition de chlorure de calcium. Le dichromate de potassium et l'acide sulfurique l'oxydent en dioxyde de carbone et en acide acétique, alors que le permanganate de potassium alcalin l'oxyde seulement en dioxyde de carbone.

Propriétés	Valeurs	Références
N° CAS	[107-92-6]	[3]
Masse Molaire (g mol^{-1})	88,11	[2]
Point de Fusion (°C)	-7,9	[2]
Point d'ébullition (°C)	163,5	[2]
Masse Volumique (g cm^{-3})	0,959*	[2]
Indice de Réfraction n^{20}_D	1,39906	[2]
Tension de surface (mN m^{-1} ou dyn cm^{-1})	21,8*	[2]
Viscosité (mPa.s ou cP)	1,538*	[2]

Tableau 6 : Propriétés Physiques de l'Acide Butyrique
* : Valeurs à 20°C

C'est aussi un acide gras à courte chaîne présent dans les huiles végétales et les graisses animales. Le glycéride (ester de glycérol) de l'acide butyrique compose 3% à 4% en masse du beurre. Quand le beurre rancit, les glycérides sont hydrolysées, libérant ainsi de l'acide butyrique à l'odeur désagréable. L'acide butyrique normal ou l'acide butyrique de fermentation est également présent comme ester hexylique dans l'huile de Heracleum giganteum et comme ester octylique dans celle du panais Pastinaca sativa ; il est aussi présent dans la transpiration.

I.2.5.2. Production

L'acide butyrique est habituellement produit par la fermentation du sucre ou de l'amidon, provoquée par l'addition à du fromage en décomposition, de carbonate de calcium pour neutraliser les acides formés pendant la réaction. La fermentation butyrique de l'amidon est facilitée par l'addition directe de *Bacillus subtilis*.

Il peut aussi être produit par synthèse chimique, qui s'effectue essentiellement par oxydation des aldéhydes en présence d'oxydant doux (Cu, Fe, Co) [19].

Fabrication des butyrates

- **Fermentation Classique**

Les butyrates, ou esters d'acide butanoïque, sont issus de fermentations faisant intervenir des bactéries anaérobiques. Ce processus a été découvert par Louis Pasteur en 1861. Voici quelques unes des principales bactéries productrices de butyrates :

Clostridium butyricum
Clostridium kluyveri
Clostridium pasteurianum
Fusobacterium nucleatum
Butyrivibrio fibrisolvens
Eubacterium limosum

Le bilan de la réaction est le suivant :

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$$

La première étape de la production des butyrates emprunte la chaîne métabolique de la glycolyse, qui aboutit à la formation de deux molécules de pyruvate par molécule de glucose. Le pyruvate obtenu est ensuite oxydé en éthanoate (sous la forme d'éthanoyl-coenzyme A) par un processus enzymatique unique faisant intervenir une série d'enzymes appelée "complexe pyruvate déshydrogénase", avec formation parallèle de dioxyde de carbone (CO_2) qui quitte alors la cellule par diffusion et réduction de NAD+ en NADH.

- **Acétone et Fermentation des Butyrates**

Certaines bactéries produisent de l'acétone et du butanol par un autre processus commençant comme une fermentation de butyrates, comme :

Clostridium acetobutylicum: (la plus importante, utilisée dans l'industrie chimique)
Clostridium beijerinckii
Clostridium tetanomorphum
Clostridium aurantibutyricum

Ces bactéries suivent le processus de fermentation décrit précédemment mais lorsque le pH est inférieur à 5, elles produisent du butanol et de l'acétone pour empêcher une plus forte baisse du pH qui leur serait fatale.

I.2.5.3. Utilisation

Différents type de médicament sont dérivés de l'acide butyrique et ont des effets thérapeutiques pour le traitement du cancer colorectal et l'hémoglobinémie [31,61]. Il sert aussi à la fabrication de l'acétobutyrate de cellulose, ester mixte pouvant être transformé en revêtements résistants à la lumière, la chaleur et l'humidité [18]. Les divers esters obtenus à partir de l'acide butyrique (ceux à faible masse molaire comme le méthylbutyrate) ont la plupart du temps des arômes plaisants. Ils sont ainsi utilisés comme additifs alimentaires ou dans les parfums [62,63].

I.3. Conclusion

Lors de ce chapitre introductif, nous avons mis l'accent sur l'importance des acides carboxylique en tant que molécules à haute valeur ajoutée, et nous avons présenté dans le détail les propriétés physico-chimiques des monoacides.

Il apparaît que les acides organiques, qui conduisent à de nombreuses applications industrielles, sont principalement produits à partir de dérivés du pétrole. Les procédés de fermentation sont des alternatives intéressantes, mais dont le développement industriel est souvent limité par des coûts de purification élevés. La récupération de ces acides dans les effluents agro-industriels pourrait être une nouvelle voie de production à condition de trouver un procédé de fractionnement sélectif.

Plusieurs équipes de recherche se sont focalisées sur l'étude de la récupération de ces acides, plus précisément sur le procédé industriel qui permettra d'atteindre cet objectif

Le chapitre suivant présente une critique des différents procédés utilisés ou envisageables et une comparaison vis-à-vis de l'extraction liquide-liquide.

CHAPITRE II.

PROCEDES DE SEPARATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

CHAPITRE II. ---------- **33**

PROCEDES DE SEPARATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET EXTRACTION ------- **33**

LIQUIDE-LIQUIDE ---------- **33**

II.1. INTRODUCTION ---------- 35
II.2. PROCEDES DE SEPARATION POUR LA RECUPERATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ---------- 35
II.2.1. Précipitation ---------- 36
II.2.2. Electrodialyse ---------- 36
II.2.3. Echange d'ions ---------- 36
II.2.4. Cristallisation ---------- 36
II.2.5. Ultrafiltration extractive ---------- 37
II.2.6. Extraction liquide-liquide ---------- 37
II.3. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ---------- 40
II.3.1. Présentation ---------- 40
II.3.2. Propriétés de l'Extractant ---------- 43
II.3.3. Propriétés du Diluant ---------- 45
II.3.4. Classification des extractants ---------- 46
II.3.5. Choix de l'extractant ---------- 47
II.3.5.1.Solvant avec un oxygène donneur d'électrons lié à un atome de carbone ---------- 47
II.3.5.2.Solvant avec oxygène lié à un atome de phosphore ---------- 47
II.3.5.3.Amines aliphatiques de masse molaire élevée ---------- 48
II.3.6. Choix du Tributylphosphate (TBP) comme Extractant ---------- 48
II.3.7. Choix du Dodécane comme Diluant ---------- 48
II.4. MECANISMES D'EXTRACTION ---------- 50
II.5. CONCLUSION ---------- 56
II.6. CONCLUSION REVUE BIBLIOGRAPHIQUE ---------- 57

II.1. Introduction

La récupération et/ou séparation des acides carboxyliques contenus dans les effluents aqueux des industries agro-alimentaires (industrie de la canne à sucre, industrie vinicole…) et les industries papetières a retenu l'attention de nombreux chercheurs au cours de ces dernières décennies. Pour atteindre ce but, différents procédés physico-chimiques de séparation ont été étudiés, cependant la spécificité du système et les contraintes d'ordre biologique ont fait que le choix du procédé le plus convenable pour cette application doit forcément tenir compte de paramètres aussi variés que complexes.

II.2. Procédés de séparation pour la récupération des acides carboxyliques

Ainsi, selon la concentration du soluté (acide) dans la phase aqueuse, il existe différents procédés et techniques de séparation [5], (Figure 4):

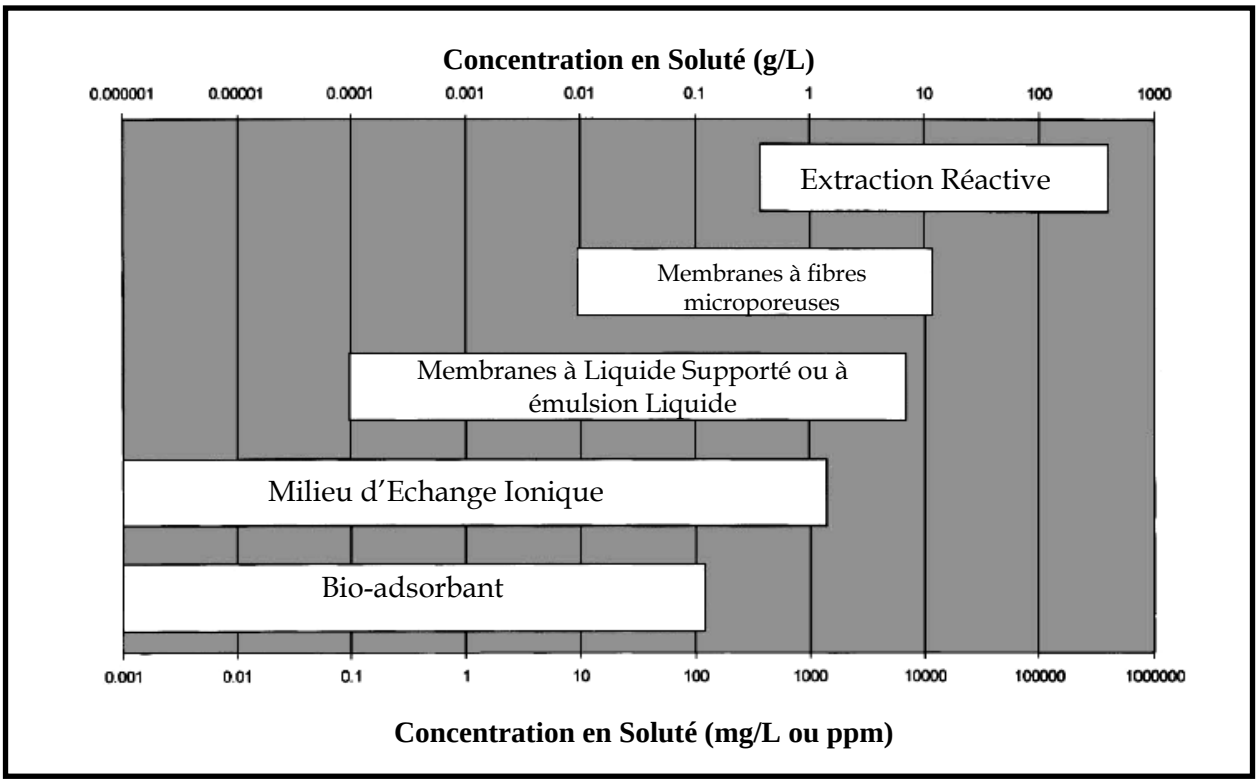


Figure 4 : Technologies de Séparation en Fonction de la Concentration en Soluté.

L'accumulation des acides carboxyliques dans les procédés de fermentation inhibe la production et la formation de ces mêmes acides carboxyliques. Cet effet inhibiteur est dû à la réduction du pH à de faibles

valeurs quand les acides s'accumulent. La récupération in situ des acides carboxyliques par précipitation, électrodialyse, échange d'ion, cristallisation, séparation membranaire, ultrafiltration extractive et extraction réactive a été étudiée pour diminuer cet effet inhibiteur [64,66,67].

II.2.1. Précipitation

La précipitation est établie comme la méthode de récupération des acides citrique et lactique. Ces acides sont précipités par ajout d'hydroxyde de calcium. Les sels citrate et lactate de calcium précipitent à cause de leurs faibles solubilités dans l'eau. Le précipité est récupéré et traité avec de l'acide sulfurique ce qui permet la libération de l'acide carboxylique et du sulfate de calcium [12,13]. Cependant, à cause de sa complexité et les faibles rendements en acides produits, cette méthode est progressivement écartée.

II.2.2. Electrodialyse

L'électrodialyse a été utilisée pour récupérer différents acides, parmi lesquels on peut citer : l'acide lactique [68,69], l'acide acétique [70,71], et l'acide propionique [72,73]. Ce procédé se caractérise par un même niveau de production que le procédé de séparation avec l'hydroxyde de calcium, il est toute fois nécessaire de le coupler à d'autres techniques de séparation comme l'ultrafiltration [66,69].

II.2.3. Echange d'ions

Une résine échangeuse d'anion (Amberlite IRA-420) a été utilisée pour récupérer l'acide lactique pour des applications biomédicales. Cette résine fixe uniquement l'acide lactique sans interagir avec les acides aminées [74,75]. La productivité d'un procédé faisant appel à ce type de résine se retrouve multiplié par un facteur de 5 comparé aux autres procédés conventionnels.

II.2.4. Cristallisation

La cristallisation de certains acides carboxyliques peut être effectuée à faibles températures (entre 0 et 50°C), selon leur concentration, il est donc possible de précipiter le sel d'un acide carboxylique en abaissant progressivement la température [66].

II.2.5. Ultrafiltration extractive

Ce procédé novateur est considéré actuellement comme une voie d'intensification de l'extraction liquide-liquide [76 – 78]. Cette technique de séparation combine une étape d'extraction avec une étape de filtration (en utilisant des membranes en céramique comme séparateur de phases). Cette combinaison offre l'avantage d'une très grande sélectivité due à l'extraction réactive et des taux élevés de filtration dus à l'étape d'ultrafiltration. Cette technique a été appliquée avec succès pour la récupération des composés organiques comme l'acide valérique [77,79] et le phénol [80] à partir d' effluents aqueux ayant de faibles concentrations en soluté.

II.2.6. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui semble être la plus adaptée pour des concentrations moyennes en soluté (acide carboxylique) selon la Figure 4. En effet la majorité des acides carboxyliques présents dans les effluents agro-industriels (ciblés lors de notre étude) présentent des concentrations de cet ordre [6] et [7].

C'est une technique efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [81].

Dans le cas d'un procédé agro-industriel, le schéma de récupération des acides carboxyliques à partir des effluents aqueux (matière première) est présenté sur la figure suivante :

Ce procédé contient trois étapes essentielles :

1. Une étape d'extraction à l'aide d'un solvant approprié, où l'essentiel du soluté contenu dans la phase aqueuse passe dans la phase organique.

2. La 2ème étape correspond au lavage de la phase organique ainsi obtenue afin de récupérer les impuretés éventuellement transférées lors de la 1ère étape d'extraction.

3. La dernière étape correspond à la récupération du soluté désiré (acide carboxylique) soit à l'aide d'un procédé de distillation soit en alimentant le procédé de réextraction par une solution aqueuse. La phase organique ainsi épuisée peut être le siège d'un recyclage au sein de la 1ère étape du procédé.

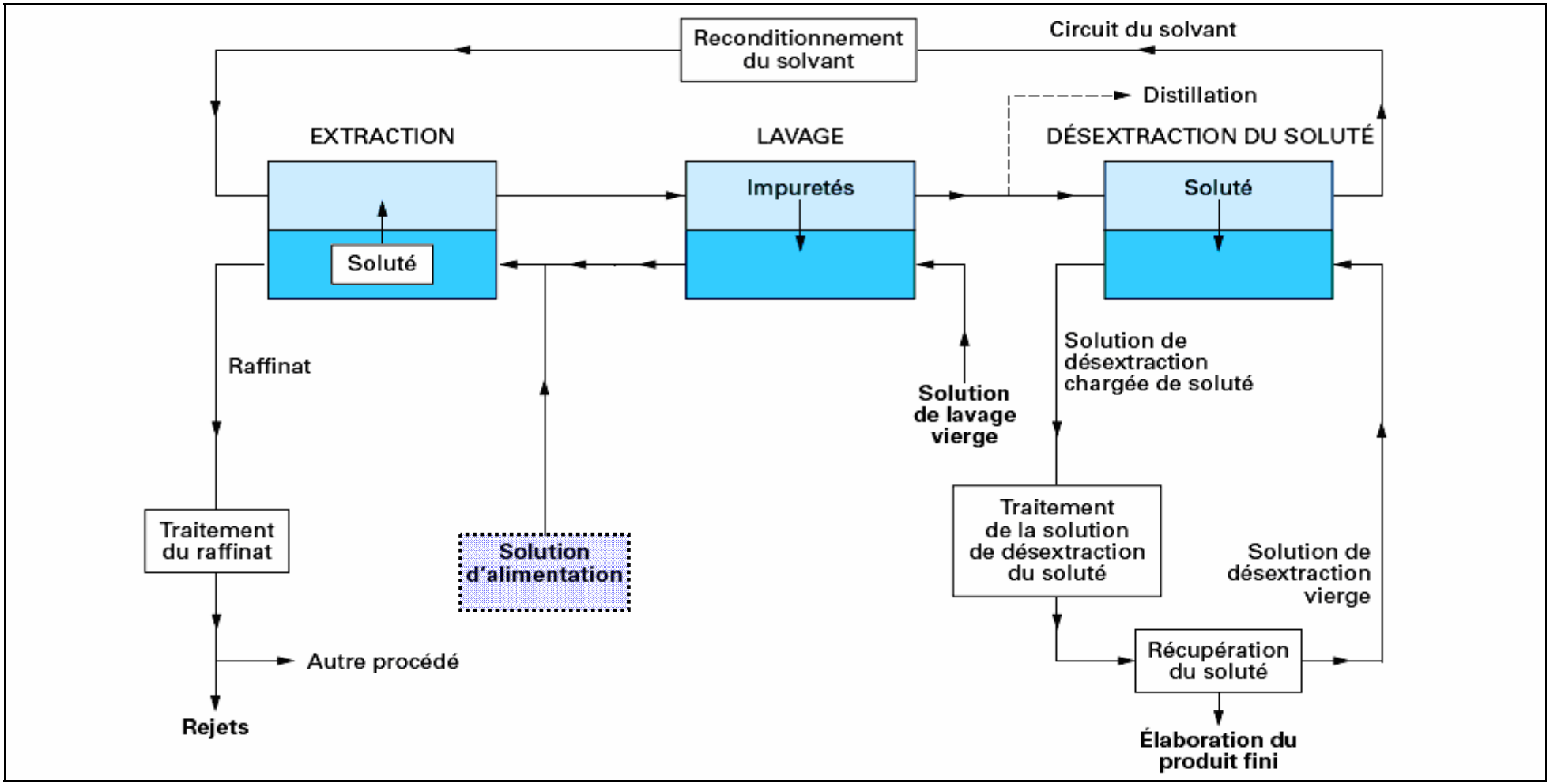


Figure 5 : Exemple de Procédé Proposé pour l'Extraction des Acides Carboxyliques à partir des Effluents Aqueux des Agro-Industries.

La solution d'alimentation au niveau de la 1ère étape (effluent aqueux) (Figure 5) doit éventuellement subir un traitement préalable qui consiste en une étape de macération suivie d'une filtration pour séparer la phase solide généralement présente dans ce genre d'effluents (Figure 6).

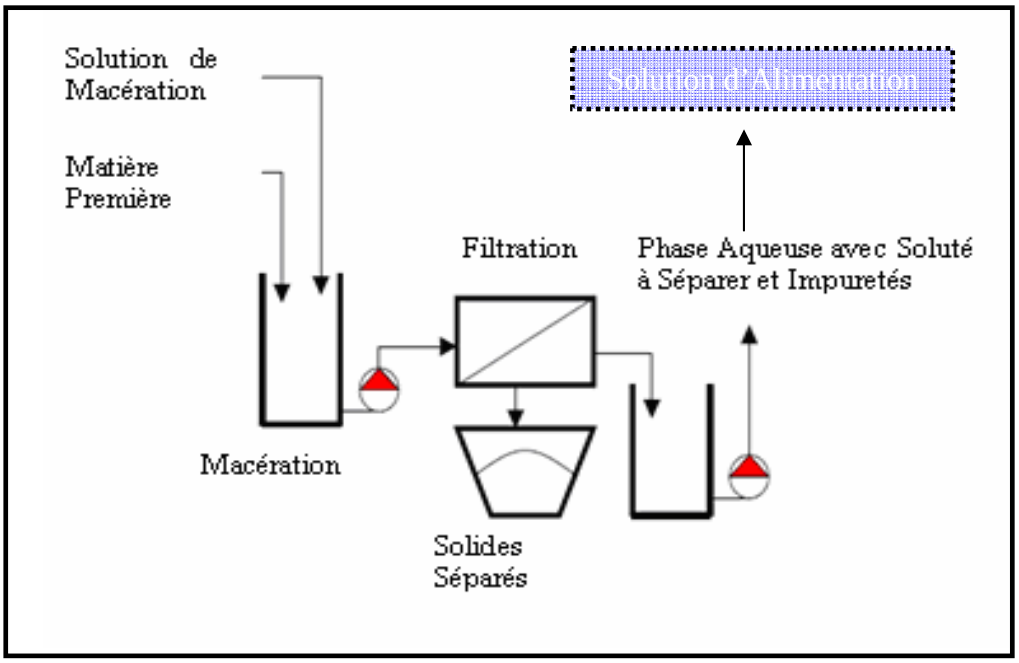


Figure 6 : Traitement de la Solution d'Alimentation pour un Procédé d'Extraction Liquide-Liquide des Effluents Agro-Industriels.

II.3. Extraction Liquide-Liquide

II.3.1. Présentation

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption…etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [82,83]:

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotropique
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques)
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives (Figure 7):

- La mise en contact intime des deux phase liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.

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

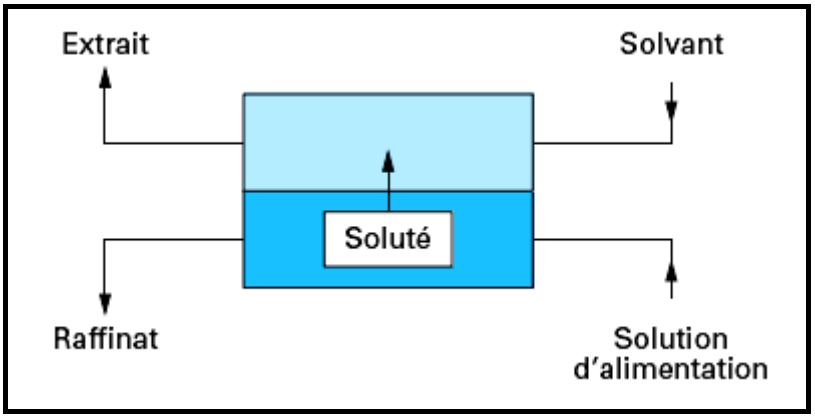


Figure 7 : Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide (Etage théorique)

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [84].

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire…etc.

Le Tableau 7 donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique.

Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnementale
Applications	* Production d'aromatiques * Purification du Pétrole * Alkylation	* Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides…	* Récupération des antibiotiques et Vitamines * Purification des produits génétiques	* Récupération et purification des métaux	* Traitement des déchets	* Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sous-produits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation et développement du procédé	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement de procédés	Optimisation et développement du procédé

Tableau 7 : Application de l'Extraction Liquide-Liquide [10]

II.3.2. Propriétés de l'Extractant

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire

- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.

- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un 2ème élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).

- Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes…) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.

- La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.

- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.

- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules

les extractants peu volatil peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.

- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [9,10,87].

II.3.3. Propriétés du Diluant

Souvent les extractant purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial.

Deux types de diluant peuvent être utilisés :

- **les diluant inertes** qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide [88 – 91].

- **Les diluants actifs** qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2ème phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant–soluté [87,90,92].

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- insolubilité avec l'eau.

- Faible viscosité.

- Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120 Kg m^{-3}.

- Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10N m^{-1}.

- Une stabilité chimique et une absence de toxicité.

- Une température d'ébullition supérieure à 170°C dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation.

Le mélange extractant + diluant constitue le solvant.

II.3.4. Classification des extractants

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert du soluté. Lo, Baird et Hanson [93] classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales :

- Les extractants solvatants.
- Les extractants échangeurs de cations.
- Les extractants chélatants.
- Les extractants échangeurs d'anions.

D'autre part KERTES A.S. et KING C.J. [3] par le biais d'un article référence (cité plus de 300 fois) structurent l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques en trois catégories essentielles :

- Extraction de l'acide par solvatation à l'aide d'extractants possédant un oxygène donneur d'électron lié à un atome de carbone (alcool, esther, cétones…), ils incluent sous cette rubrique la partition des acides carboxyliques entre la phase aqueuse et des hydrocarbures aliphatique ou aromatiques.

- Extraction des acides avec des composés organophosphorés.

- Extraction des acides avec un transfert de proton ou avec formation de paire d'ions, les extractants de cette catégorie renferment les amines aliphatiques de masse molaire élevée.

Les deux premières catégories d'extractants impliquent la solvatation de l'acide par des liaisons donneur/accepteur, qui doivent être distinguées des liaisons covalentes ou ioniques considérés plus fortes. La 3ème catégorie correspond à un échange d'anions avec l'acide. La distinction entre les deux premières catégories est basée sur la force des liaisons de solvatation et la spécificité de chacune des solvatations. La solvatation avec des alcools, des éthers et des cétones (des composés avec un oxygène donneur d'électron lié à un atome de carbone) n'est pas considérée comme étant particulière ; les liaisons engagés entre l'hydrogène de l'acide et l'oxygène donneur d'électrons de l'extractant sont si faibles qu'un nombre important de molécules d'extractant est nécessaire pour avoir une extraction efficace. D'un autre coté, les composés organophosphorés (significativement plus basiques) rendent le processus d'extraction plus spécifique et le nombre de complexation est plus important.

II.3.5. Choix de l'extractant

Les acides carboxyliques (et plus spécialement les monoacides carboxyliques) présentent la caractéristique d'être très solubles dans l'eau. Leur extraction n'est rendue possible alors qu'à condition que l'extractant choisi permette la formation du complexe acide – extractant avec des énergies d'interactions au moins du même ordre de grandeur que les énergies de solvatation avec l'eau.

Suivant la classification des extractants établis par KERTES A.S. et KING C.J. [3], on peut analyser l'influence de chacune de ces classes sur les performances de l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques :

II.3.5.1.Solvant avec un oxygène donneur d'électrons lié à un atome de carbone

L'atome d'oxygène dans ce type « d'extractant » est lié à un radical carboné, ce qui lui confère une propriété de base de Lewis capable de solvater les acides carboxyliques.

Sous cette rubrique, on peut inclure les alcools, les éthers, les esters et les cétones [3,91]. Néanmoins le mécanisme d'extraction engendré par ce type « d'extractant » est le résultat d'une extraction physique avec une quasi absence d'interaction chimique. Il est surtout basé sur la solubilité du soluté dans la phase organique considérée, ce qui explique les faibles coefficients de partage généralement observés lors d'une extraction conduite avec ce type d'extractant. Cette caractéristique fait que cette classe d'extractant est délaissée, et est surtout utilisée comme diluants pour le système.

II.3.5.2.Solvant avec oxygène lié à un atome de phosphore

Contrairement à la première classe, les extractant contenant un oxygène lié à un atome de phosphore présentent plus d'affinité vis-à-vis des acides carboxyliques. Ce sont des fortes bases de Lewis [22] dont le pouvoir basique de l'oxygène donneur d'électrons s'accroît dans l'ordre suivant: Trialkylephosphate [$(RO)_3P=O$], Di-alkylphosphate [$(RO)_2RP=O$], alkyl Di-alkyl phosphinate [$(RO)R_2P=O$] et l'oxyde de Tri-alkylphosphine [$R_3P=O$].

Les composés organophosphorés ont reçu une attention particulière de la part de nombreux chercheurs pour extraire les acides carboxyliques à partir des

solutions aqueuses [3,22,45]. Parmi ceux-ci, le Tributylphosphate (TBP) s'avère être un extractant qui présente les propriétés requises à cette application, il fera l'objet d'une étude plus approfondi concernant ces mécanismes d'extraction lors des chapitres qui suivent.

II.3.5.3.Amines aliphatiques de masse molaire élevée

L'extraction liquide-liquide à l'aide des amines aliphatiques à longue chaîne carbonée est devenue l'un des champs de recherche spécifiques le plus populaire durant ces dernières années. Il y a plusieurs raisons pour cet intérêt grandissant et le développement rapide de ce thème [94].

Les cations des sels d'ammonium quaternaire $R_4N^+X^-$ et des sels des amines tertiaires $R_3NH^+X^-$ possèdent un caractère basique marqué. Ils peuvent alors échanger facilement leurs anions avec les groupes carboxylates de la phase aqueuse [64,65]. Le mécanisme correspondant à ce type d'extractant est communément appelé extraction par échange d'anions.

II.3.6. Choix du Tributylphosphate (TBP) comme Extractant

De ce qui précède, notre choix s'est porté sur le Tributylphosphate comme extractant des acides carboxylique. Ce choix se justifie par le fait que le TBP présente une affinité prononcé par rapport aux acides carboxyliques et que les mécanismes qu'il peut engendrer dans un tel système sont relativement simples (comparé aux amines aliphatique de masse molaire élevée).

En général, les composés organophosphorés donnent des coefficients de partage moins importants que les amines aliphatiques de masse molaire élevée pour l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques (tout en restant important par rapport à la 1ère catégorie d'extractants - avec un oxygène donneur d'électrons lié à un atome de carbone -). Néanmoins, leur utilisation est plus adaptée pour cette application puisqu'ils ne forment pas de 3ème phase lors du processus d'extraction (phénomènes assez fréquent lors de l'utilisation des amines aliphatiques).

II.3.7. Choix du Dodécane comme Diluant

Les caractéristiques physico-chimiques du Tributylphosphate, plus particulièrement sa viscosité relativement élevée (μ = 3,56 mPa.s à 25°C) et sa masse volumique proche de l'unité (ρ = 0,98 Kg dm^{-3} à 25°C) ne permettent pas d'employer cet extractant à l'état pur dans un procédé d'extraction. Par conséquent, il est primordial de le mélanger à un diluant de viscosité et de

masse volumique faible afin de faciliter la décantation et éviter une consommation excessive d'énergie au cours du mélange.

Le Tributylphosphate et généralement les composés organophosphorés habituellement sont mélangés à des diluants tel que :

- le diisipropyléther (D.I.P.E)
- le méthylisobutyl cétone (M.I.B.K)
- le Dodécane

Dans les travaux antérieurs au sein de notre équipe de recherche, le Dodécane s'est montré comme le diluant le plus adapté pour les composés organophosphorés [8, 19, 54, 55, 59]. Ces travaux ont permis de construire des bases de données volumineuses d'équilibre liquide-liquide avec les acides carboxyliques. Suite à ces travaux, et dans l'objectif d'élaborer un modèle physico-chimique de prédiction de ces équilibres, le Dodécane a été choisi dans notre étude comme diluant.

II.4. Mécanismes d'extraction

La distribution de constituant entre deux phases liquides est affectée par plusieurs facteurs. Parmi ces facteurs on peut citer le changement de l'activité des espèces chimiques qui est l'un des plus compliqués, il peut être traité statistiquement en introduisant des corrélations empiriques (équation de Pitzer [14], corrélation Othmer and Tobias[15]) si la concentration de l'électrolyte est faible ou bien en faisant appel à l'un des modèles donnant les coefficient d'activité dans le cas des équilibre liquide-liquide par exemple UNIFAC(UNIquac Functional-group Activity Coefficient), UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) ou le NRTL (NonRandom Two-Liquid) [11]. Cependant dans le cas où les coefficients d'activité des espèces concernés peuvent être considérés comme constant, le comportement de la distribution liquide-liquide peut alors être expliqué par l'application de la loi d'action de masse, ce qui sera le cas pour le reste de ce travail.

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891 [16, 17]. Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide-liquide.

Lorsqu'un soluté M est distribué entre deux phases (aqueuse et organique) et est à l'équilibre avec [M] et $[M]_{org}$ les concentrations dans la phase aqueuse et la phase organique respectivement, la loi de distribution est exprimée de la façon suivante :

$$M \leftrightarrow M_{org} \qquad K_d = \frac{[M]_{org}}{[M]}$$

Les travaux de Nernst ont montré expérimentalement que K_d est indépendante de la concentration en soluté M à une température donnée, la validité de ce principe à été démontré pour un large champ de composés organiques et inorganiques en équilibre entre un solvant organique et l'eau.

Le potentiel chimique de M dans les deux phases μ et μ_{org} est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases et :

$$\mu^\circ + RT\ln[M] + RT\ln\gamma = \mu^\circ{}_{org} + RT\ln[M]_{org} + RT\ln\gamma_{org}$$

Avec μ° le potentiel chimique de M pour une hypothétique solution idéale de 1 molaire, et γ est le coefficient d'activité molaire. A partir de cette

équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par :

$$K_d = \frac{[M]_{org}}{[M]} = \frac{\gamma}{\gamma_{org}} \times e^{-(\mu^\circ_{org} - \mu^\circ)/RT}$$

Puisque le terme $(\mu^\circ_{org} - \mu^\circ)/RT$ est une constante à une température donnée, le rapport de distribution stochiometric K_d est constant quand le rapport $\frac{\gamma}{\gamma_{org}}$ est constant.

Donc la constante thermodynamique pour l'équilibre donné par l'équation (1) est exprimée en employant l'activité du soluté selon :

$$K_d{}^T = \frac{\{M\}_{org}}{\{M\}}$$

Elle devrait être constante à une température donnée. Elle peut aussi être exprimée en utilisant les coefficients d'activité :

$$K_d{}^T = \frac{\gamma_{org}}{\gamma} \times \frac{[M]_{org}}{[M]} = \frac{\gamma_{org}}{\gamma} \times K_d$$

Dans le cas où le soluté est un acide carboxylique, l'étude de la stochiométrie, la formation des complexe et des équations donnant la constante de distribution deviennent moins évidentes dû au fait que l'acide carboxylique est un acide faible, il se dissocie en phase aqueuse et donc il se présente sous différentes formes (forme dissociée et non-dissociée) dont on a difficilement accès à partir des données expérimentales brutes d'une part et qui doivent forcément être prises en compte pour l'authenticité des bilans massiques d'autre part.

Afin de modéliser et d'optimiser le processus d'extraction des acides carboxyliques par extraction liquide-liquide, la conception par ordinateur de tels procédés requiert un modèle physico-chimique pour les équilibres liquide-liquide d'un système multi-constituants (par exemple acide carboxylique + eau + solvant organique).

Cette thématique a été largement abordée par plusieurs chercheurs, et différents solvants et diluants ont été étudiés par exemple les chlorures d'ammonium quaternaire (Aliquat 336), les amines aliphatiques et les composés organophosphorés dilués dans divers diluants comme le dodécane, l'hexane, le kérosène….

Les composés organophosphorés et plus particulièrement le Tributylphosphate apparaît comme étant un extractant efficace des acides carboxyliques [3] et fera l'objet d'une analyse plus fine concernant les mécanismes d'extraction mis en jeu lors de son utilisation, dilué dans le dodécane. La première introduction du Tributylphosphate comme extractant est due à PAGEL *et col.* [95,96] à la fin des années 40, depuis, et durant les décennies qui ont suivies, plusieurs travaux de séparation et de récupération des acides carboxyliques avec cette catégorie d'extractants ont été décrit et brevetés [97 – 100].

KERTES A.S. et KING C.J. [3] ont été les premiers à étudier en détails les mécanismes d'extraction provoqués par l'emploi du Tributylphosphate comme extractant des acides carboxyliques en lui accordant une catégorie à part dans la classification des extractants.

Dans le cas général on peut admettre que p molécules d'acide (HA) s'associent avec n molécules d'extractant $\overline{E}$.

$$pHA + n\overline{E} \leftrightarrow \overline{HA_pE_n}$$

avec la constante d'extraction

$$K_{pn} = \frac{[\overline{HA_pE_n}]}{[\overline{E}]^n[HA]^p}$$

Avec HA : molécules d'acide non dissociées

$\overline{E}$: Extractant Libre

$\overline{HA_pE_n}$: Complexe formé dans la phase organique

n : Nombre de complexation lorsque p est différent de 1

WODZKI R. et NOWACZYK J. [35], 2002, ont utilisé un système hybride multimembranaire contenant du TBP et de la trioctyl phosphine (TOPO) afin d'étudier la séparation des acides acétique et propionique par comparaison des flux induits par la diffusion des solutés en question. Ils ont établis par ailleurs l'ordre régissant cette séparation en terme de flux ainsi que le facteur de facilitation de transport résultant, ceci par rapport aux différents extractants utilisés (TBP et TOPO).

INGALE M.N. et MAHAJANI V.V. [101], 1996, ont utilisé le TBP pour extraire les acides carboxyliques. Ils ont étudié l'effet de l'ajout d'acides inorganique ou de leurs sels (afin de maintenir les solutions aqueuses à un pH équivalent aux procédés industriels) sur les performances du système d'extraction des acides Acétique, Propionique, Butyrique, Valérique, Caproïque dans le cas où ils sont seuls ainsi que pour différents mélanges. Les résultats

montrent que l'acidification de la phase aqueuse avec un acide inorganique améliore l'extraction, et que le système HCl/NaCl est plus efficace que le système H_2SO_4-Na_2SO_4.

L'oxyde de trialkylphosphine (TRPO) mélangé avec du Kérosène a été utilisé par WANG Y. *et col.* [102], 2001, pour étudier l'extraction des acides carboxyliques (Formique, Acétique, Propionique, Butyrique, Caproïque, Monochloroacétique, Trichloracétique, Lactique). Les auteurs ont établi un modèle mathématique basé sur les équilibres chimiques lors du processus de l'extraction pour décrire les données expérimentales. Ce modèle tient compte de la solubilité physique du soluté entre la phase aqueuse et la phase organique. Le complexe formé est du type 1 : 1. Les auteurs remarquent que tous les acides utilisés étaient fortement polaires -sauf l'acide caproïque- ce qui explique leur faible solubilité dans un diluant non polaire type Kérosène. Les auteurs concluent que les coefficients de partage augmentent avec la concentration en TRPO et par contre, ils diminuent si la teneur en acide dans la solution augmente.

HANO T *et col.*[45], 1990, ont étudié l'extraction de plusieurs acides carboxyliques (Acétique, Glycolique, Propionique, Lactique, Pyruvique, Butyrique, Succinique, Fumarique, Maléique, Malique, Itaconique, Tartrique, Citrique, Iso Citrique) par le TOPO dilué avec l'hexane. Le choix de ce dernier a été justifié par comparaison avec d'autres diluants (Kérosène, Toluène, n-heptane…). Ils ont remarqué que leur effet sur la constante d'extraction était faible. De plus l'hexane présente l'avantage d'une plus faible solubilité dans l'eau et peut être facilement récupéré des solutions aqueuses par évaporation. Le modèle qu'ils ont établi se base sur la loi d'action de masse et sur les équilibres de dissociation, distribution et de dimerisation. Le nombre de complexation est égal au nombre de fonctions carboxyles de l'acide (mono, di ou tri). Ils ont remarqué par ailleurs que les valeurs de la constante d'extraction pour les acides hydrocarboxyliques étaient plus faibles que leurs correspondants pour les acides carboxyliques aliphatiques. En se basant sur la corrélation de LEO A *et col.* [103], 1971, donnant le coefficient de partage de l'acide carboxylique entre l'hexane et l'eau, les auteurs montrent que le pKa de l'acide n'a aucune incidence sur l'extraction, par contre, c'est l'hydrophobie de l'acide qui est le paramètre clé qui contrôle le processus d'extraction.

MATSUMOTO M. *et col.* [104], 2001, tirent les mêmes conclusions que HANO T et al. [45], 1990. Ils ont utilisé des extractants différents (TBP et/ou TOA), et concluent que la constante d'extraction dépend seulement de l'hydrophobie des acides en examinant log(K) (K constante d'extraction) en fonction du log(m) (où m est le coefficient de partage de l'acide entre l'octanol et l'eau –corrélation le LEO A *et col.* [103]-), ils trouvent que les valeurs de K calculées sont corrélées avec log(P) (facteur exprimant l'hydrophobie de l'acide). Ils ont pris comme hypothèse que un nombre de solvatation égal au

nombre de groupements fonctionnels de l'acide étudié (mono, di ou tri). De plus ils rajoutent que le fait d'utiliser un extractant mixte (TOA+TBP) permet d'observer une synergie pour l'extraction des acides étudiés.

FAN M. *et col* [105] ont établi un modèle mathématique basé sur la loi d'action de masse pour décrire les résultats d'extraction liquide-liquide de l'acide benzoïque avec les deux systèmes : TBP+Kérosène ou l'octanol pur. Il a été observé lors de leurs travaux qu'une équivalence entre l'extratabilité de l'acide benzoïque pour 100% d'octanol et 30% TBP+70% Kérosène a lieu. Dans leur modèle, ils négligent l'extraction physique car le coefficient de partage est estimé à des valeurs inférieures à 1. De plus, ils trouvent que le nombre de complexation varie entre 1 et 2 ceci pour une concentration initiale fixe en acide et 6 concentrations en extractant (+diluant). Les constantes « apparentes » d'extraction varient en fonction des conditions opératoires. Ils expliquent ce fait par l'existence de dimères dans le solvant non polaire (Kérosène).

CAI W.C. *et col.*[22] ont étudié l'extraction liquide-liquide des acides formique et acétique par le TBP et le TRPO. Le mécanisme d'extraction est décrit comme étant une réaction où il y a formation de deux types de complexes 1 : 1 et 1 : 2. Le modèle physico-chimique élaboré se base sur la loi d'action de masse. Par ailleurs, les auteurs expliquent pourquoi le TRPO donne des coefficients de partage de l'acide plus importants que dans le cas ou le TBP est utilisé comme extractant. De plus la raison pour laquelle ils observent une diminution plus rapide du coefficient de partage de l'acide dans le cas du TRPO que dans le cas du TBP.

Ces auteurs ont évalué la constante d'extraction et les coefficients stoechiométriques à partir de la loi d'action de masse, mais les valeurs obtenues étaient différentes suivant la concentration en extractant et en acide pour un même extractant.

Il ressort de ces études que les paramètres gouvernant le processus d'extraction sont divers, à savoir la concentration en extractant, la concentration en acide, l'effet du diluant, le pH, le pKa et l'hydrophobie de l'acide. Ce qui influe inévitablement sur la nature des mécanismes d'extraction proposés par les auteurs.

Le Tableau 8 suivant récapitule la nature des différents complexes supposés formés lors de l'extraction des monoacides carboxyliques par des extractants organophosphorés.

Acide	Extractant	Diluant	Nature du Complexe Acide :Extractant	Référence
Formique	TBP	Kérosène	1 : 1	[22]
		Dodécane	1 : 1,08	[108]
	TRPO	Kérosène	1 : 2	[22]
Acétique	TOPO	n-Hexane	0,7 : 0,5	[106]
			1 : 1	[45]
			1 : 1	[3]
	TBP	n-Hexane	1 : 1	[106]
			1 : 1	[104]
		Kérosène	1 : 1	[22]
		*	1 : 1	[107]
		Dodécane	1 : 1,16	[108]
	TRPO	Kérosène	1 : 2	[22]
Propionique	TOPO	n-Hexane	0,6 : 0,4	[106]
			1 : 1	[45]
			1 : 1	[3]
	TBP	n-Hexane	1 : 1	[104]
			0,9 : 0,9	[106]
		Dodécane	1 : 1,07	[108]
Lactique	TOPO	n-Hexane	1 : 1	[45]
			1 : 1	[3]
		Kérosène	1 : 1	[109]
	TBP	Dodécane	1 : 1,3	[110]
			1 : 1,64	[108]
			1 : 1	[55]
Butyrique	TBP	Dodécane	1 : 0,94	[108]
	TRPO	Kérosène	1 : 2	[45]

Tableau 8 : Systèmes d'Extraction et Valeurs du Nombre de Complexation pour les Monoacides Carboxyliques

II.6. Conclusion Revue Bibliographique

Cette étude bibliographique est axée sur deux points essentiels, d'une part mettre l'accent sur l'importance des acides carboxyliques en tant que molécules à haute valeur ajoutée, et d'autre part sur l'étude de l'extraction liquide-liquide en tant que procédé de récupération et valorisation de ces molécules à partir des effluents agro-industriels.

Ce chapitre a présenté les différents procédés d'extraction des acides carboxyliques à partir des effluents agro-industriels. La comparaison de ces procédés vis-à-vis de l'extraction liquide liquide plaide en faveur de cette dernière technique pour sa sélectivité par rapport aux acides carboxyliques.

Lors de cette étude, il a été question de choix d'un extractant efficace qui permettra d'achever l'objectif définit. Il est apparût que ce thème a retenu (et retient encore) l'attention de plusieurs chercheurs de part la complexité des mécanismes qui interviennent et la nécessité d'une approche globale pour la modélisation du comportement d'un tel système (Extractant+Diluant+Acide Carboxylique+Eau).

Notre choix s'est porté sur le Tributylphosphate comme extractant et le Dodécane comme diluant. Ce choix se justifie par la grande affinité que présente le Tributylphosphate vis-à-vis des acides carboxyliques.

Cependant, malgré la popularité de l'utilisation des composés organophosphorés à cette fin, les mécanismes qu'ils engendrent sont assez méconnus, et la modélisation de tel processus de transfert s'avère primordiale afin d'optimiser de tels procédés.

CHAPITRE III.

ETUDE EXPERIMENTALE ET PARAMETRES DE SUIVI DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

CHAPITRE III. ---------- **59**

ETUDE EXPERIMENTALE ET PARAMETRES DE SUIVI DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ---------- **59**

III.1. PRODUITS ---------- 61

III.1.1. Extractant ---------- 61

III.1.2. Diluant ---------- 62

III.1.3. Acides Carboxyliques ---------- 62

III.2. PROCESSUS EXPERIMENTAL ---------- 63

III.3. APPAREILLAGE ET METHODES ANALYTIQUES ---------- 64

III.4. EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE ---------- 64

III.4.1. Paramètres de suivi ---------- 65

III.4.1.1. Le coefficient de distribution ou de partage ---------- 65

III.4.1.2. Sélectivité ---------- 66

III.4.1.3. Facteur de Séparation ---------- 66

III.4.1.4. Pureté ---------- 66

III.1. Produits

III.1.1.Extractant

La formule développée du Tributylphosphate est présentée sur la figure suivante :

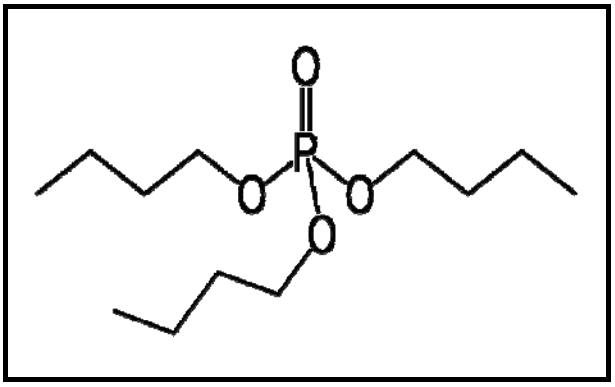


Figure 8 : Configuration du Tributylphosphate

Comme cela a été mentionné auparavant, l'extractant choisi pour ce travail est le Tributylphosphate, le tableau suivant résume ses propriétés physiques.

Numéro CAS ¤	[126-73-8]
Formule	$C_{12}H_{27}O_4P$
Etat Physique	Liquide Incolore
Masse Molaire ($g.mol^{-1}$)	266 ,32
Masse Volumique ($kg.L^{-1}$)	0,979*
Viscosité (mPa.s)	3,56 *
Point d'ébullition	298 °C à 760 mmHg
Point de Fusion	< -80 °C
Solubilité dans l'eau ($g.100mL^{-1}$)	0,6
Tension Interfaciale avec l'eau (mNm^{-1})	2, 3
Indice de Réfraction	1,424 à 20°C

Tableau 9 : Propriétés Physiques du Tributylphosphate

¤ Chemical Abstract Service ; *Valeurs à 25°C

Le Tributylphosphate présente donc des propriétés physiques intéressantes pour un procédé d'extraction, outre son affinité chimique vis-à-vis des acides carboxyliques, il présente un haut point d'ébullition. Néanmoins, sa viscosité importante ainsi que sa masse volumique proche de celle de l'eau nécessitent d'utiliser un autre composé organique (diluant) pour faciliter l'extraction.

Le Tributylphosphate utilisé lors des expériences est fourni par Acros Organics avec une pureté de 99% massique.

III.1.2. Diluant

Comme diluant pour la phase organique, le choix s'est porté sur le dodécane. C'est un alcane aliphatique de chaîne carbonée contenant 12 atomes de carbone dont les propriétés physiques sont résumées sur le tableau suivant :

Numéro CAS ¤	[112-40-3]
Formule	$C_{12}H_{26}$
Etat Physique	Liquide Incolore
Masse Molaire ($g.mol^{-1}$)	170 ,34
Masse Volumique ($kg.L^{-1}$)	0,753*
Viscosité (mPa.s)	1,15 *
Point d'ébullition	216,2 °C à 760 mmHg
Point de Fusion	-9,6 °C
Solubilité dans l'eau ($g.100mL^{-1}$)	Insoluble

Tableau 10 : Propriétés Physiques du Dodécane
¤ Chemical Abstract Service ; * Valeurs à 25°C

Le Dodécane est fourni par Acros Organics avec une pureté de 99% massique.

III.1.3. Acides Carboxyliques

Les acides carboxyliques utilisés sont fournis par Sigma-Aldrich avec une bonne pureté comme montré dans le tableau suivant :

Acide	Numéro CAS	Pureté (% massique)	Masse Molaire ($g.mol^{-1}$)	Masse Volumique ($kg.L^{-1}$)*
Formique	[64-18-6]	99	46,03	1,22
Acétique	[64-19-7]	99,5	60,05	1,05
Lactique	[79-33-4]	80	90,08	1,21
Propionique	[79-09-4]	99	74,08	0,99
Butyrique	[107-92-6]	99	88,11	0,95

Tableau 11 : Propriétés et Puretés des Acides Carboxyliques Utilisés
* 20°C

III.2. Processus Expérimental

Les solutions aqueuses modèles sont préparées en dissolvant l'acide organique correspondant avec de l'eau ultra pure obtenue avec un appareil « Millipore-Q Water System ». Cette dissociation se fait sans ajustement de pH.

Pour les acides formique, acétique, propionique et butyrique, cette étape suffit à elle seule pour l'obtention de la phase aqueuse. L'acide lactique quant à lui nécessite un chauffage à reflux pendant 8 à 10 heures pour briser les dimères formés à cause du groupement – OH de cet acide. L'absence ou la présence des dimères dans la solution aqueuse formée par l'acide lactique est contrôlée par HPLC (High-Performance Liquid Chromatography), la présence d'un seul pic correspondant à l'acide sous forme de monomère sur le chromatogramme est considérée comme test d'arrêt du chauffage à reflux. L'isomère optique (+)L sous forme de cristaux (pur à 98%) de l'acide lactique a été utilisé pour la préparation des standards pour les analyses HPLC des raffinats obtenus.

Les expériences sont réalisées dans des ampoules à décanter de 125 cm^3. Un volume de 20 cm^3 de solution aqueuse est ainsi introduit dans l'ampoule, et un volume de phase organique (extractant + diluant) est rajouté selon le taux de solvant correspondant (20, 60 ou 100 cm^3 correspondant à un taux de solvant de 1, 3 et 5 respectivement).

Les deux phases ainsi introduites sont par la suite agitées avec un agitateur mécanique (IKA HS501 Labortechnik) avec une fréquence d'agitation de 280 $coups.min^{-1}$. Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide des monoacides carboxyliques avec un système similaire (Tributylphosphate + Dodécane) a été étudié auparavant et a été fixé à 20 min [19]. Ce temps d'agitation est suffisant pour atteindre l'équilibre car la concentration en phase aqueuse de la majorité des acides étudiés reste constante après 15 min d'agitation.

Toutes les expériences sont réalisées à une température de 20°C ± 0,5°C.

Après un temps suffisant de décantation (obtention de deux phases claires avec une interface distincte, généralement environ une demi heure), les deux phases sont séparées, et les volumes correspondants sont mesurés. Le pH des solutions aqueuses avant et après l'extraction est mesuré à l'aide d'un pH mètre type : WTW Microprocessor pH-meter intégrant une compensation de l'influence de la température.

III.3. Appareillage et Méthodes Analytiques

La concentration en acide carboxylique des solutions initiales et des raffinats est déterminée par HPLC. La concentration correspondante en extrait (phase organique) est calculée par un bilan massique. La chaîne HPLC est composée d'une pompe (Spectra Physics, SP 8800), un injecteur (Spectra Physics, SP 8875), un intégrateur (Chromjet SP 4400) et d'un détecteur UV (Spectra Physics, 100UV – Vis Detector). La longueur d'onde pour les analyses des acides carboxyliques est de 210 nm. La colonne utilisée est une colonne spécifique aux acides carboxyliques (Bio-Rad Aminex Ion Exlusion HPX-87H) maintenue à une température de fonctionnement de 35°C.

La phase mobile est une solution d' H_2SO_4 à une concentration de 0,005 $mol.L^{-1}$, avec un débit de 0,6 $mL.min^{-1}$.

Chaque échantillon est analysé trois fois consécutivement sous ces mêmes conditions opératoires, et la valeur moyenne est reportée. Ces analyses sont effectuées immédiatement après la séparation des phases pour éviter toute oxydation possible par l'air, une évaporation ou une éventuelle dégradation bactériologique de l'acide analysé.

III.4. Equilibres liquide-liquide

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation) [84,85].

Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse.

Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes.

Cet état d'équilibre est traduit par la règle des phases introduite par GIBBS :

$$\phi + v = c + 2$$

Où ϕ est le nombre de phases misent en jeu,
v est le nombre de degré de liberté du système en question (les variables indépendantes du système)
c est le nombre de constituants

Donc selon la règle de phases, un système ternaire liquide liquide (soluté, solvant1 solvant2) présente trois degrés de liberté [86]. Autrement dit, à température et pression fixes, la composition (concentration) du soluté dans une phase détermine la composition de l'autre phase à l'équilibre.

III.4.1.Paramètres de suivi

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

Tout d'abord les concentrations du soluté à l'équilibre sont calculées par l'équation bilan :

$$C_{in}V_{in} = CV + \overline{C}\overline{V}$$

Où C_{in} : Concentration initiale en soluté (mol.L^{-1})
V_{in} : Volume de la phase aqueuse initiale (L)
C : Concentration en soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol.L^{-1})
V : Volume de la phase aqueuse à l'équilibre (L)
$\overline{C}$: Concentration en soluté dans la phase organique à l'équilibre (mol.L^{-1})
$\overline{V}$: Volume de la phase organique à l'équilibre (L)

On définit alors les différents paramètres : le coefficient de distribution, la sélectivité, le facteur de séparation et la pureté

III.4.1.1. Le coefficient de distribution ou de partage

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

$$m = \frac{\overline{C}}{C} = \frac{C_{in}V_{in} - CV}{C\overline{V}}$$

La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires pour les deux phases (extrait et raffinat), les variations de la concentration du soluté dans la phase riche en solvant, en fonction de la concentration en soluté dans la phase pauvre en solvant. C'est une courbe qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat.

III.4.1.2. Sélectivité

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

$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{Rapport entre les quantités molaires de soluté et d'inerte dans l'extrait}}{\text{Rapport entre les quantités molaires de soluté et d'inerte dans le raffinat}}$$

III.4.1.3. Facteur de Séparation

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

$$\beta^* = \textit{facteur de séparation}$$

$$\beta^* = \frac{\overline{C}_1 / \overline{C}_2}{C_1 / C_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé.

Donc le choix d'un extractant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants.

III.4.1.4. Pureté

La pureté d'un soluté peut être déterminée par rapport aux deux phases (organique et aqueuse). Elle est définie comme étant le rapport entre la concentration d'un soluté donné par rapport à la somme de tous les autres

solutés présents dans la phase. Si $\overline{P}_1(\%)$ désigne la pureté du soluté 1 dans la phase organique et $P_2(\%)$ la pureté du soluté 2 dans la phase aqueuse, on a :

$$\overline{P}_1(\%) = \frac{\overline{C}_1}{\overline{C}_1 + \overline{C}_2} \times 100 \text{ Et } P_2(\%) = \frac{C_2}{C_1 + C_2}$$

III.4.1.5. Pourcentage d'Acide Extrait

Le pourcentage d'acide extrait E(%) est la quantité de soluté extraite dans la phase organique par rapport à la quantité de soluté présente dans la phase aqueuse initiale. Il s'exprime de la façon suivante :

$$E(\%) = \frac{C_{in}V_{in} - CV}{C_{in}V_{in}} * 100$$

CHAPITRE IV.

MODELE DE REACTION A L'INTERFACE

CHAPITRE IV. ---------- **69**

MODELE DE REACTION A L'INTERFACE ---------- **69**

IV.1. INTRODUCTION ---------- 71
IV.2. HYPOTHESES ET MECANISMES D'EXTRACTION ---------- 72
IV.3. ELABORATION DU MODELE ---------- 73
IV.4. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE ---------- 75
IV.4.1. Calcul de la concentration en extractant libre $[\overline{E}]$ ---------- 75
IV.4.2. Calcul de la concentration du complexe $[\overline{HAE}]$ en phase organique : ---------- 75
IV.4.3. Calcul de la concentration des molécules non-dissociées en phase aqueuse : ---------- 76
IV.4.4. Coefficient de partage physique D_{ph} ---------- 77
IV.5. RESOLUTION ---------- 78
IV.5.1. Application d'un Estimateur Ponctuel ---------- 78
IV.5.2. Application d'un Estimateur Global ---------- 78
IV.6. APPLICATION DU MODELE ---------- 79
IV.6.1. Calcul du Coefficient de partage physique D_{ph} ---------- 79
IV.6.2. Isotherme d'équilibre ---------- 79
IV.6.3. Calcul de la Constante d'Extraction Chimique K_{11} ---------- 82
IV.7. LIMITES D'APPLICATION DU MODELE ---------- 87
IV.7.1. Valeurs du Coefficient de partage physique D_{ph} ---------- 87
IV.7.2. Dépendance de la constante d'Extraction chimique et la concentration en Extractant ---------- 88
IV.7.3. Nombre de Complexation ---------- 90
IV.8. CONCLUSION ---------- 91

IV.1. Introduction

Pour améliorer la récupération, et la séparation des acides organiques, il est très important de comprendre l'influence des différents paramètres agissant sur le coefficient global de distribution de chaque acide. L'évaluation de ce coefficient, nécessite la connaissance des valeurs de la constante d'extraction et du nombre de moles d'acides réagissant avec une mole d'extractant (nombre de solvatation).

Dans le cas général on peut admettre que n molécules d'acide (HA) s'associent avec p molécules d'extractant $\overline{E}$.

$nHA + p\overline{E} \leftrightarrow \overline{HA_n E_p}$ Avec la constante d'extraction $K_{np} = \dfrac{[\overline{HA_n E_p}]}{[\overline{E}]^p [HA]^n}$

Différents auteurs ont évalué la constante d'extraction et les coefficients stoechiométriques à partir de la loi d'action de masse, mais les valeurs obtenues sont différentes suivant la concentration en extractant et en acide pour un même extractant.

FLORES MORALES A. [19] a étudié l'extraction de quatorze acides carboxyliques avec six concentrations différentes en extractant et trois taux de solvant. Elle a mis en évidence les difficultés d'application du modèle dans certaines conditions expérimentales, difficultés liées à la nature de l'acide, aux liaisons que celui-ci peut former avec le solvant et aussi aux interactions entre molécules dans le mélange extractant-diluant. L'auteur souligne la nécessité d'études plus approfondies.

Dans la continuité de ces travaux, l'objectif est donc de tester un modèle prenant en compte non seulement l'extraction chimique par l'extractant [108] mais aussi l'extraction physique par le diluant [22, 102]. Le système retenu comme solvant est le mélange Tributylphosphate (TBP) et Dodécane, testé sur cinq monoacides utilisés seuls (formique, acétique, propionique, butyrique et lactique). L'acide lactique se distingue des quatre autres par la présence d'un groupement OH.

IV.2. Hypothèses et Mécanismes d'Extraction

La figure suivante représente le schéma du mécanisme supposé se produire lors du transfert d'un monoacide de la phase aqueuse vers la phase organique.

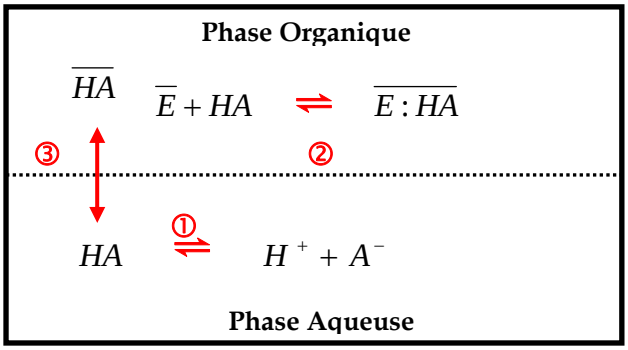


Figure 9 : Mécanisme d'Extraction Supposé lors d'un Transfert par Réaction à l'Interface.

Pour la description de l'équilibre, résultat de l'extraction d'un monoacide carboxylique par un extractant solvatant $\overline{E}$, le Tributylphosphate, la première étape lors de ce transfert hétérogène est la réaction de dissociation de l'acide dans la phase aqueuse (réaction①, Figure 9).

Seule la forme non dissociée de l'acide participe au processus d'extraction [45, 104]. Le mécanisme de réaction à l'interface suppose que l'essentiel du transfert a lieu à l'interface liquide-liquide séparant les deux phases organique et aqueuse. On suppose que le nombre de complexation (chiffre traduisant le nombre de molécules d'extractant capables de réagir avec une seule molécule d'acide $\overline{E_n : HA}$) est unitaire (n=1). Ceci traduit le fait que les acides carboxyliques utilisés lors de cette étude sont des monoacides, et donc, un seul site de réactivité qui peut être engagé lors du processus de solvatation avec le Tributylphosphate. Chaque molécule d'extractant s'associe donc à une molécule d'acide pour former le complexe acide-extractant $\overline{E:HA}$ par solvatation en phase organique (réaction②, Figure 9).

D'autre part, des molécules d'acide non liées à l'extractant et à l'état non dissocié peuvent se retrouver dans la phase organique sous l'effet d'une extraction purement physique (solubilité) due au diluant (dodécane) (réaction③, Figure 9).

On suppose alors que la présence d'acide dans la phase organique à l'équilibre est due à deux processus :

1. une extraction chimique (solvatation) due à la complexation de l'acide avec l'extractant utilisé (TBP).
2. une extraction physique due à la solubilité de l'acide dans le diluant (dodécane).

IV.3. Elaboration du Modèle

Dans le système, coexistent deux réactions chimiques et un transfert physique :

La 1ère réaction chimique, est la réaction de dissociation de l'acide en phase aqueuse suivant :

$$HA \leftrightarrow H^{+} + A^{-} \qquad \textbf{Éq 1}$$

Avec la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[H^{+}][A^{-}]}{[HA]} \qquad \textbf{Éq 2}$$

La 2ème réaction chimique correspondant à la réaction de complexation d'une molécule du monoacide de la solution aqueuse par le Tributylphosphate (TBP) présent en phase organique selon :

$$HA + \overline{E} \leftrightarrow \overline{HAE} \qquad \textbf{Éq 3}$$

Avec K_{11}, la constante d'extraction chimique :

$$K_{11} = \frac{[\overline{HAE}]}{[\overline{E}][HA]} \qquad \textbf{Éq 4}$$

Notons à ce niveau, que dans l'équation précédente seule la forme non dissociée de l'acide participe au processus d'extraction. Le complexe formé en phase organique est le résultat de la réaction entre une molécule d'extractant $\overline{E}$ et une molécule d'acide.

Le coefficient de distribution de l'acide est expérimentalement accessible, et est donné comme étant le rapport suivant :

$$D = \frac{\overline{C_{HA}}}{C_{HA}} \qquad \textbf{Éq 5}$$

Avec ;

C_{HA} La concentration molaire totale de l'acide en phase aqueuse sous toutes ses formes incluant la concentration en molécules non-dissocié [HA] et celle des anions [A^-].

$\overline{C_{HA}}$ La concentration molaire totale de l'acide en phase organique, essentiellement sous forme de complexe $[\overline{HAE}]$ et molécules non-dissociés $[\overline{HA}]$.

En prenant en compte l'extraction physique due au diluant (dodécane) et l'extraction chimique de l'extractant (TBP), On écrit alors :

$$D = \frac{\phi[\overline{HA}] + [\overline{HAE}]}{[HA] + [A^-]} \qquad \textbf{Éq 6}$$

Avec ;

$[\overline{HA}]$: La concentration molaire en acide dans la phase organique due à l'extraction physique par le dodécane.

$[\overline{HAE}]$: La concentration molaire en acide dans la phase organique due à l'extraction chimique.

ϕ : Le taux Volumique de diluant dans la phase organique initiale (extractant+diluant). $\phi = \frac{\overline{V_{dodécane}}}{\overline{V}}$ Avec $\overline{V}$, volume de la phase organique à l'équilibre.

Et si on désigne par :

D_{ph} : Le coefficient de partage physique (correspondant à l'extraction physique avec le dodécane pur)

$[\overline{E}]$: La concentration molaire en extractant libre

Par conséquent et à partir des équations Éq 2, Éq 4 et Éq 5.

$$D = \frac{\phi[\overline{HA}] + K_{11}[\overline{E}][HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{\phi\frac{[\overline{HA}]}{[HA]} + K_{11}[\overline{E}]}{\frac{[HA] + [A^-]}{[HA]}} = \frac{\phi D_{ph} + K_{11}[\overline{E}]}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}}$$

Que l'on peut écrire **(Équation du Modèle)**

$$\boxed{D = \frac{\phi D_{ph} + K_{11}[\overline{E}]}{1 + 10^{pH - pKa}}} \qquad \textbf{Éq 7}$$

Le coefficient de distribution D est une fonction d'un premier terme dépendant de l'extraction physique ϕD_{ph} (due au dodécane) et d'un deuxième terme dépendant de l'extraction chimique réalisée par le Tributylphosphate $K_{11}[\overline{E}]$, et dépendant du pH du milieu et de la force de l'acide (pKa).

IV.4. Détermination des Paramètres du Modèle

IV.4.1. Calcul de la concentration en extractant libre $[\overline{E}]$

La concentration en extractant libre, présente dans l'équation du modèle est déterminée par un bilan molaire de la façon suivante :

$n_{\overline{E}libre} = n_{\overline{E}ini} - n_{\overline{HAE}}$ (n N^{bre} de moles)

Avec $\overline{E_{ini}}$ désigne la quantité initiale d'extractant dans la phase organique et $\overline{E_{libre}}$ la quantité du même extractant non lié à des molécules d'acides à l'équilibre.

$\overline{V}[\overline{E}] = \overline{V}_{ini}[\overline{E_{ini}}] - \overline{V}[\overline{HAE}]$

$$\boxed{[\overline{E}] = \beta[\overline{E_{ini}}] - [\overline{HAE}]} \qquad \textbf{Éq 8}$$

$[\overline{E_{ini}}]$	: Concentration initiale en extractant.
$\overline{V_{ini}}$	: Volume initial de la phase organique.
$\overline{V}$	: Volume à l'équilibre de la phase organique.
$\beta = \frac{\overline{V_{ini}}}{\overline{V}}$	: Taux de variation de volume de la phase organique.

IV.4.2. Calcul de la concentration du complexe $[\overline{HAE}]$ en phase organique :

La concentration du complexe formé dans la phase organique apparaît dans l' Éq 8 donnant la concentration en extractant libre. Son calcul se fait à l'aide du bilan massique suivant :

$n_{acide(ini)} = n_{\overline{acide}} + n_{acide}$ (n étant le nombre de moles)

La quantité d'acide initialement mis en jeu est la somme de sa quantité dans les deux phases (aqueuse et organique) à l'équilibre.

D'où

$$C_{HA_0}V_0 = \overline{C_{HA}}\,\overline{V} + C_{HA}V$$

Et comme la concentration en acide dans la phase organique est la somme des concentrations des molécules non dissociées d'acide extraites par le dodécane et des molécules de complexe dues respectivement aux deux contributions physique et chimique, on a :

$$\overline{C_{HA}} = \frac{C_{HA_0}V_0 - C_{HA}V}{\overline{V}} = \phi[\overline{HA}] + [\overline{HAE}]$$

D'où

$$\boxed{[\overline{HAE}] = \frac{C_{HA_0}V_0 - C_{HA}V}{\overline{V}} - \phi D_{ph}[HA]} \qquad \textbf{Éq 9}$$

IV.4.3.Calcul de la concentration des molécules non-dissociées en phase aqueuse :

La concentration totale en acide dans la phase aqueuse est la somme de la concentration en acide sous ces différentes formes (formes dissociée et non-dissociée), ainsi :

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

Et utilisant l' Éq 2, on a :

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

D'où

$$[HA] = C_{HA}\frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

Et donc :

$$\boxed{[HA] = \frac{C_{HA}}{1+10^{pH-pKa}}} \qquad \textbf{Éq 10}$$

IV.4.4. Coefficient de partage physique D_{ph}

Cette constante est accessible expérimentalement en effectuant l'opération d'extraction avec du dodécane pur.

Cependant, expérimentalement ce sont les concentrations totales en acides dans chacune des phases qui sont accessibles alors que d'après sa définition le coefficient de partage physique dû au dodécane est le rapport des concentrations en molécules non-dissociées d'acide dans chacune des deux phases (dû au fait qu'il s'agit essentiellement de solubilité des molécules non-dissociées et que le mécanisme général stipule un transfert par solvatation). Le coefficient de partage physique D_{ph} est défini selon :

$$D_{ph} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]}$$

Et expérimentalement, on obtient :

$$m_{ph} = \frac{\overline{C_{HA}}}{C_{HA}}$$

D'où

$$m_{ph} = \frac{\overline{C_{HA}}}{C_{HA}} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]+[A^-]} = \frac{D_{ph}}{1+\frac{[A^-]}{[HA]}} = \frac{D_{ph}}{1+\frac{K_a}{[H^+]}}$$

Et donc

$$\boxed{D_{ph} = m_{ph}(1+10^{pH-pKa})}$$

IV.5. Résolution

A ce stade tous les paramètres et constantes du modèle sont déterminés, il ne reste que la constante d'extraction chimique K_{11} à calculer. Deux types de résolution sont testés lors de cette étude :

IV.5.1. Application d'un Estimateur Ponctuel

À partir des données expérimentales correspondant aux coefficients de distribution globaux « D » et en utilisant les équations Éq 8, Éq 9 et Éq 10 pour la détermination des concentrations en complexe $[\overline{HAE}]$ et en extractant libre $[\overline{E}]$,

$$[\overline{E}] = \beta[\overline{E_{ini}}] - [\overline{HAE}] \qquad \textbf{Éq.8}$$

$$[\overline{HAE}] = \frac{C_{HA_0}V_0 - C_{HA}V}{\overline{V}} - \phi D_{ph}[HA] \qquad \textbf{Éq.9}$$

$$[HA] = \frac{C_{HA}}{1+10^{pH-pKa}} \qquad \textbf{Éq.10}$$

et en se référant à l'équation Éq 7,

$$D = \frac{\phi D_{ph} + K_{11}[\overline{E}]}{1+10^{pH-pKa}} \qquad \textbf{Éq.7}$$

Alors

$$K_{11} = \frac{D(1+10^{pH-pKa}) - \phi D_{ph}}{[\overline{E}]}$$

On peut calculer les valeurs de la constante d'extraction chimique spécifique à chaque expérience, on obtient alors une valeur de K_{11} pour chaque condition expérimentale. Le modèle est ensuite utilisé en prenant la valeur moyenne des K_{11} obtenus pour un même acide K_{11}^{moy}. Les valeurs de D obtenues par le modèle sont comparées aux résultats expérimentaux.

IV.5.2. Application d'un Estimateur Global

En se servant des mêmes équations que précédemment, K_{11} est detérminée en minimisant le carré des écarts absolus entre les valeurs mesurées du coefficient de distribution D_{exp} et les valeurs D_{mod} obtenues par

le modèle $\min(critère) = \min(\sum_{i=1}^{N\exp}[D_{\exp(i)} - D_{\mathrm{mod}(i)}]^2)$ et ceci sur toute la fourchette des expériences réalisées.

IV.6. Application du modèle

IV.6.1. Calcul du Coefficient de partage physique D_{ph}

Il est tout d'abord nécessaire de déterminer pour chaque acide étudié, le coefficient de distribution physique D_{ph} dû au dodécane. Le Tableau suivant récapitule les valeurs obtenues pour ces coefficients ainsi que les valeurs de pKa utilisées dans les calculs. L'annexe I donne les détails de ce calcul par rapport à chaque taux de solvant et chaque concentration initiale des monoacides objets de l'étude.

Acide	D_{ph}	pKa
Butyrique	0,0389	4,82
Lactique	0,0165	3,86
Formique	0,0151	3,74
Acétique	0,0068	4,75
Propionique	0,0019	4,87

Tableau 12 : Valeur du coefficient de partage dans le dodécane et du pKa des monoacides carboxyliques.

IV.6.2. Isotherme d'équilibre

A partir des résultats d'équilibre figurant sur l'annexe II, on construit les isothermes correspondant aux cinq monoacides étudiés, aux six concentrations en extractant et aux trois taux de solvant (Figure 10, Figure 11, Figure 12, Figure 13 et Figure 14). On remarque que le comportement de l'extractant (Tributylphosphate) est quasi-similaire pour les cinq monoacides étudiés : l'augmentation de la concentration en extractant implique une augmentation en concentration de l'acide dans l'extrait ($\overline{C_{HA}}$).

D'autre part, chaque isotherme forme une courbe croissante (non-linéaire) ce qui indique que le système étudié correspond à une extraction chimique. Ce caractère est moins marqué quand on se place à des concentrations faibles en acides à l'équilibre dans la phase aqueuse (où on peut remarquer qu'il s'agit de droites) mais aussi dans le cas de faibles pourcentages en Tributylphosphate (10 à 30%). Dans ces deux cas le système étudié pourrait être assimilé à une extraction physique.

Ces isothermes d'équilibre montrent que les acides butyrique et propionique sont mieux extraits et qu'avec un faible pourcentage en Tributylphosphate (10%) on obtient des concentrations de l'ordre de 0,1 mol L^{-1}

en phase organique contre des concentrations inférieures à 0,03 mol L^{-1} pour les autres acides.

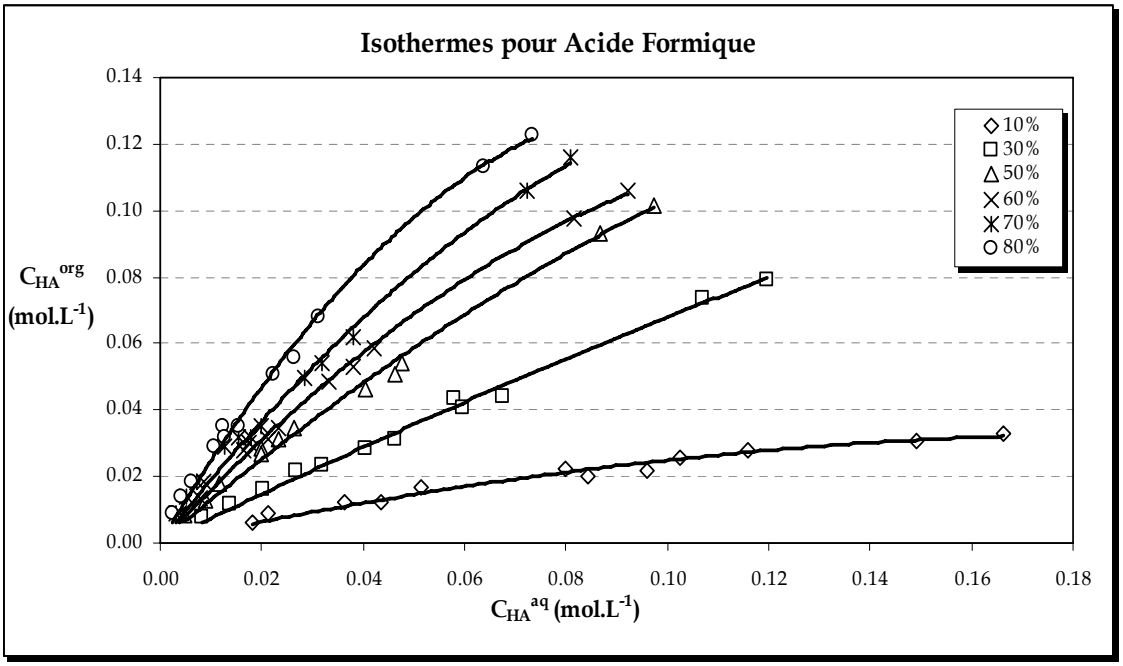


Figure 10 : Isothermes d'équilibre de l'acide formique pour différents pourcentages volumiques du système Tributylphosphate – Dodécane.

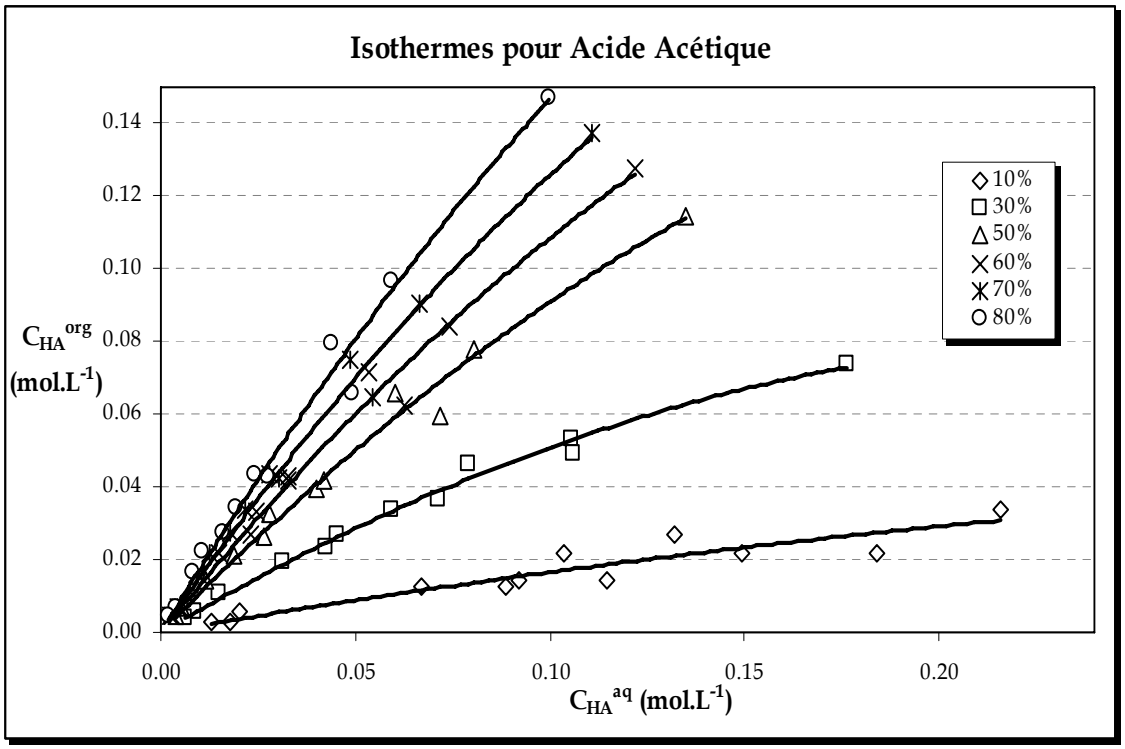


Figure 11 : Isothermes d'équilibre de l'acide acétique pour différents pourcentages volumiques du système Tributylphosphate – Dodécane.

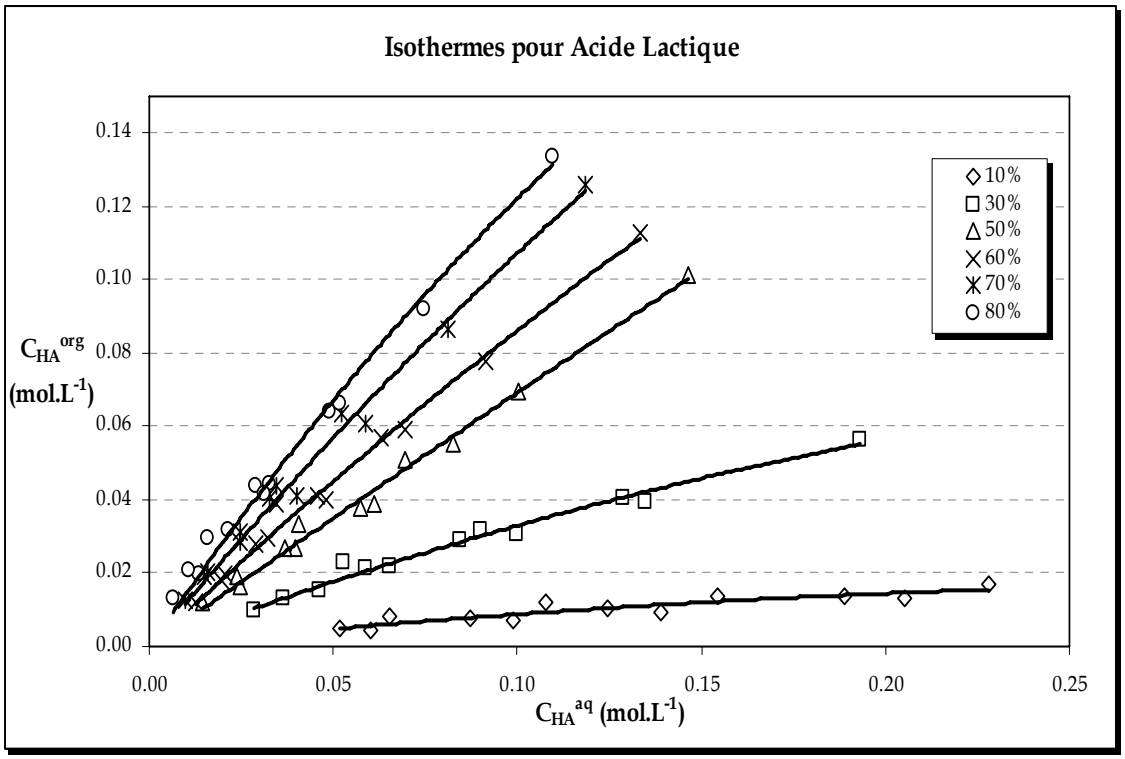


Figure 12 : Isothermes d'équilibre de l'acide lactique pour différents pourcentages volumiques du système Tributylphosphate – Dodécane.

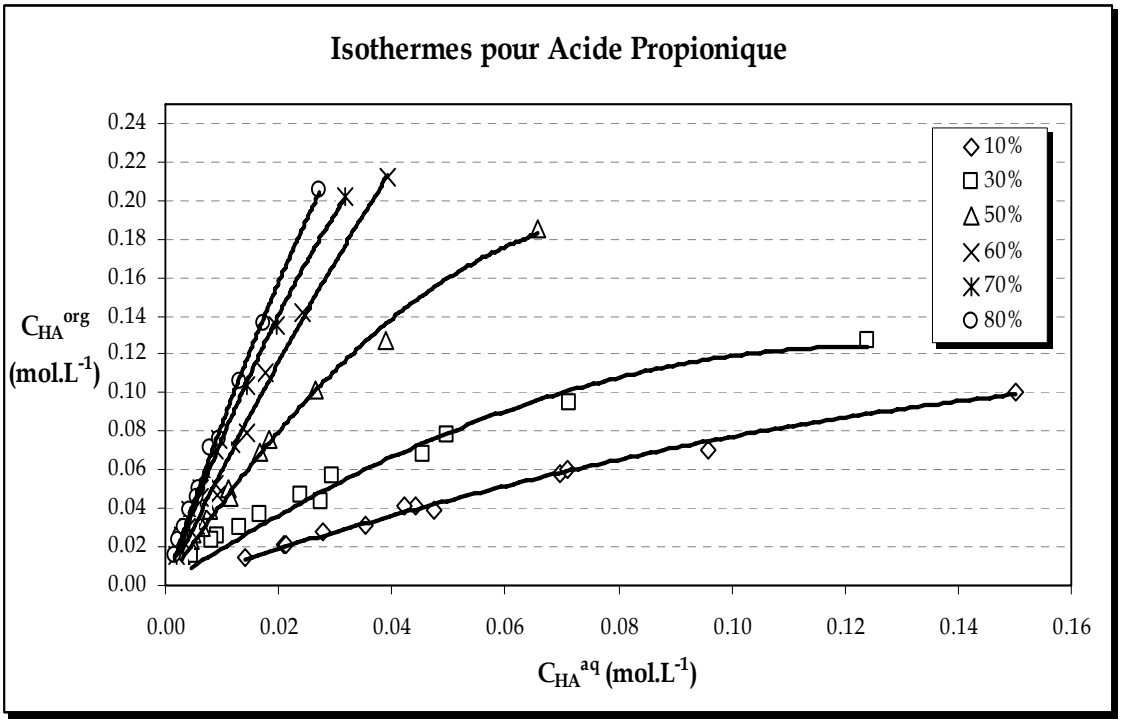


Figure 13 : Isothermes d'équilibre de l'acide propionique pour différents pourcentages volumiques du système Tributylphosphate – Dodécane.

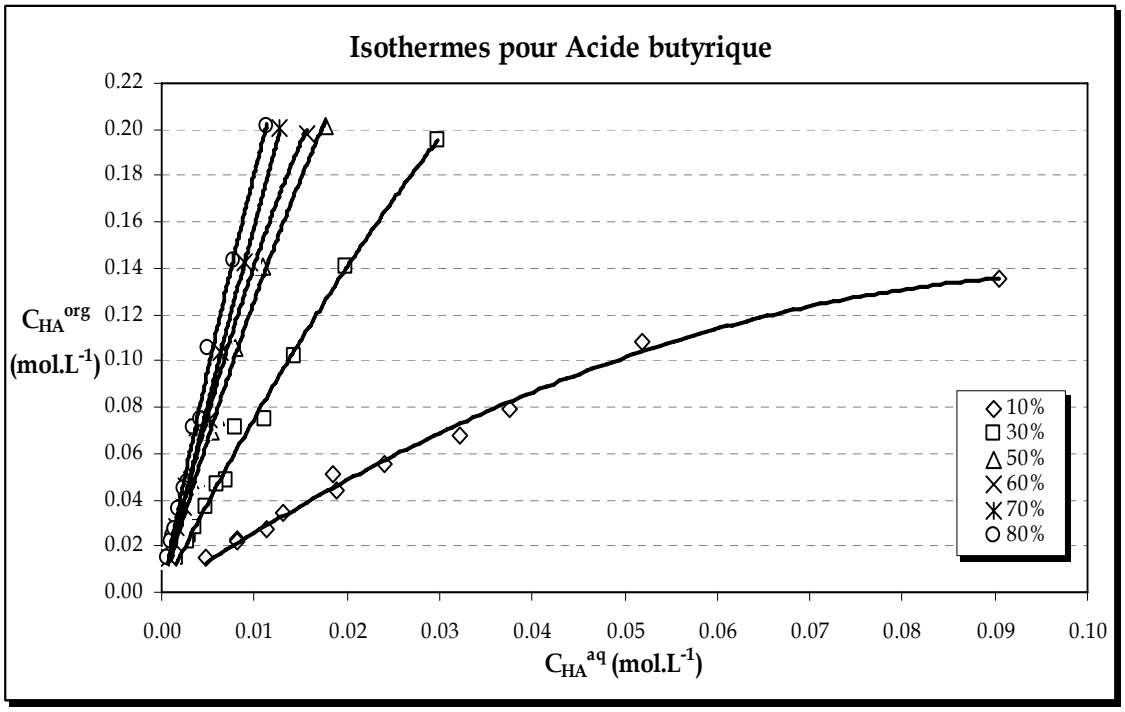


Figure 14 : Isothermes d'équilibre de l'acide butyrique pour différents pourcentages volumiques du système Tributylphosphate – Dodécane.

On peut souligner que si pour les acides formique, acétique et propionique, l'extraction chimique est prédominante (isotherme sous forme de courbes), on peut avancer que le caractère d'une extraction physique et plutôt bien marquée pour les acides lactique et butyrique (où les isothermes se présentent comme des droites).

IV.6.3. Calcul de la Constante d'Extraction Chimique K_{11}

Les résultats expérimentaux utilisés pour calculer K_{11} ont été obtenus pour les cinq acides étudiés à des concentrations initiales en acide comprises entre 0,02 et 0,3 mol L^{-1}, pour des taux de solvant de 1, 3 et 5 et pour des concentrations en extractant (TBP) allant de 0,36 à 3,66 mol L^{-1} (soit de 10% vol. à 80% vol. en TBP dans du Dodécane). Les Tableau 14 et Tableau 15 présentent quelques exemples de ces résultats. L'annexe II contient les résultats détaillés pour toutes les concentrations initiales testées lors de cette étude.

Comme présenté précédemment, la constante d'extraction K_{11} d'un acide est déterminée en utilisant deux estimateurs (ponctuel et global). Dans le cas de la méthode analytique, une valeur de K_{11} est alors obtenue pour chaque expérience. K_{11} d'après sa définition devrait être une constante pour un acide donné, cependant les valeurs trouvées diffèrent selon la concentration initiale en acide, le taux de solvant et la composition du solvant (Tableau 14 et Tableau 15).

Les valeurs de K_{11} (par application des deux estimateurs ponctuel et global) pour les acides formique, butyrique, lactique, propionique sont représentés sur Tableau 13 suivant

Acide	$K_{11}^{estimateur\ ponctuel}(L\ mol^{-1})$	$K_{11}^{estimateur\ global}(L\ mol^{-1})$
Formique	0,898	0,914
Acétique	0,614	0,631
Lactique	0,434	0,486
Propionique	2,622	2,401
Butyrique	8,976	8,146

Tableau 13 : Valeurs des Constantes d'Extraction Chimique K_{11} pour les Monoacides Etudiés.

Les deux méthodes de calcul de la constante d'extraction chimique donnent à peu près les mêmes valeurs. Ces valeurs de la constante d'extraction chimique augmentent dans l'ordre d'extraction de ces acides, ainsi l'acide butyrique (acide le mieux extrait) se retrouve avec la constante d'extraction la plus importante (K_{11} = 8,976 L mol^{-1}), tandis que la valeur de cette même constante pour l'acide lactique (le moins bien extrait) reste la plus faible (K_{11} = 0,434 L mol^{-1}).

La Figure 15 présente un exemple de modélisation pour l'acide acétique avec des coefficients de distribution calculés avec une constante moyenne K_{11} (trouvé en utilisant un estimateur ponctuel) dont la valeur est égale à 0,614 L mol^{-1}.

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	pH	D expérimental	K_{11} (L/mol)	D modèle
Acétique 0,126 mol L^{-1}	1	10	2,85	0,211	0,601	0,217
		30	2,9	0,589	0,5710	0,646
		50	3,02	1,095	0,6389	1,079
		60	3,05	1,336	0,6726	1,297
		70	3,07	1,539	0,6842	1,515
		80	3,09	1,809	0,7028	1,734
	3	10	2,88	0,140	0,3876	0,218
		30	2,91	0,599	0,5835	0,658
		50	3,01	1,149	0,6796	1,101
		60	3,03	1,348	0,6717	1,321
		70	3,06	1,574	0,6800	1,541
		80	3,1	1,773	0,6784	1,759
	5	10	2,94	0,187	0,5317	0,221
		30	2,96	0,617	0,6024	0,663
		50	3,05	1,133	0,6716	1,105
		60	3,11	1,453	0,7288	1,324
		70	3,15	1,746	0,7617	1,543
		80	3,21	2,075	0,7981	1,758
Formique 0,102 mol L^{-1}	1	10	2,32	0,277	0,790	0,315
		30	2,38	0,752	0,741	0,915
		50	2,46	1,133	0,722	1,513
		60	2,5	1,398	0,745	1,812
		70	2,52	1,626	0,744	2,112
		80	2,53	2,176	0,873	2,421
	3	10	2,38	0,340	0,999	0,320
		30	2,52	0,739	0,743	0,921
		50	2,64	1,364	0,860	1,511
		60	2,67	1,685	0,900	1,805
		70	2,71	2,250	1,037	2,093
		80	2,74	2,694	1,106	2,379
	5	10	2,42	0,275	0,783	0,321
		30	2,6	0,812	0,826	0,920
		50	2,72	1,521	0,964	1,499
		60	2,79	2,082	1,121	1,772
		70	2,85	2,476	1,172	2,036
		80	2,94	2,919	1,257	2,268

Tableau 14 : Exemples de Résultats de Modélisation pour les Acides Acétique et Formique.

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	pH	D expérimental	K_{11} (L/mol)	D modèle
Lactique 0,120 mol L^{-1}	1	10	2,07	0,110	0,108	0,178
		30	2,08	0,352	0,090	0,507
		50	2,2	0,731	0,070	0,838
		60	2,24	0,905	0,063	1,003
		70	2,27	1,032	0,059	1,168
		80	2,32	1,279	0,052	1,334
	3	10	2,11	0,071	0,099	0,179
		30	2,26	0,359	0,059	0,510
		50	2,37	0,684	0,040	0,841
		60	2,42	0,913	0,032	1,006
		70	2,48	1,268	0,025	1,169
		80	2,5	1,475	0,022	1,333
	5	10	2,23	0,087	0,087	0,179
		30	2,4	0,338	0,046	0,508
		50	2,5	0,815	0,024	0,838
		60	2,55	0,971	0,021	0,999
		70	2,56	1,281	0,016	1,164
		80	2,59	1,963	0,011	1,327
Propionique 0,114 mol L^{-1}	1	10	2,93	0,836	2,039	0,736
		30	3,06	1,562	1,355	2,289
		50	3,16	3,811	2,002	3,997
		60	3,21	6,158	2,722	4,880
		70	3,25	7,172	2,954	5,723
		80	3,32	8,140	2,944	6,539
	3	10	3,08	0,867	2,242	0,788
		30	3,15	2,224	1,933	2,454
		50	3,27	5,000	2,650	4,147
		60	3,39	5,668	2,596	4,950
		70	3,41	8,961	3,537	5,799
		80	3,45	9,284	3,206	6,608
	5	10	3,16	1,005	2,644	0,810
		30	3,42	2,782	2,497	2,462
		50	3,56	5,130	2,823	4,084
		60	3,69	5,718	2,687	4,828
		70	3,72	8,090	3,329	5,623
		80	3,81	9,590	3,501	6,336
Butyrique 0,117 mol L^{-1}	1	10	3,53	2,123	7,848	2,187
		30	3,57	7,133	7,719	7,530
		50	3,87	13,233	8,940	12,484
		60	4	15,182	9,041	14,607
		70	4,04	16,124	8,302	16,880
		80	4,11	21,000	9,672	19,019
	3	10	4,12	2,641	9,643	2,267
		30	4,47	7,804	11,061	5,946
		50	4,5	14,346	12,288	9,800
		60	4,55	14,760	11,050	11,322
		70	4,64	16,026	11,171	12,247
		80	4,69	19,149	12,515	13,379
	5	10	4,52	2,641	11,830	1,889
		30	4,69	8,116	13,616	5,006
		50	4,71	12,857	13,152	8,209
		60	4,77	15,170	13,906	9,265
		70	4,8	20,183	16,648	10,473
		80	4,89	21,275	17,317	10,765

Tableau 15 : Exemples de Résultats de Modélisation pour les Acides Lactique Propionique et Butyrique

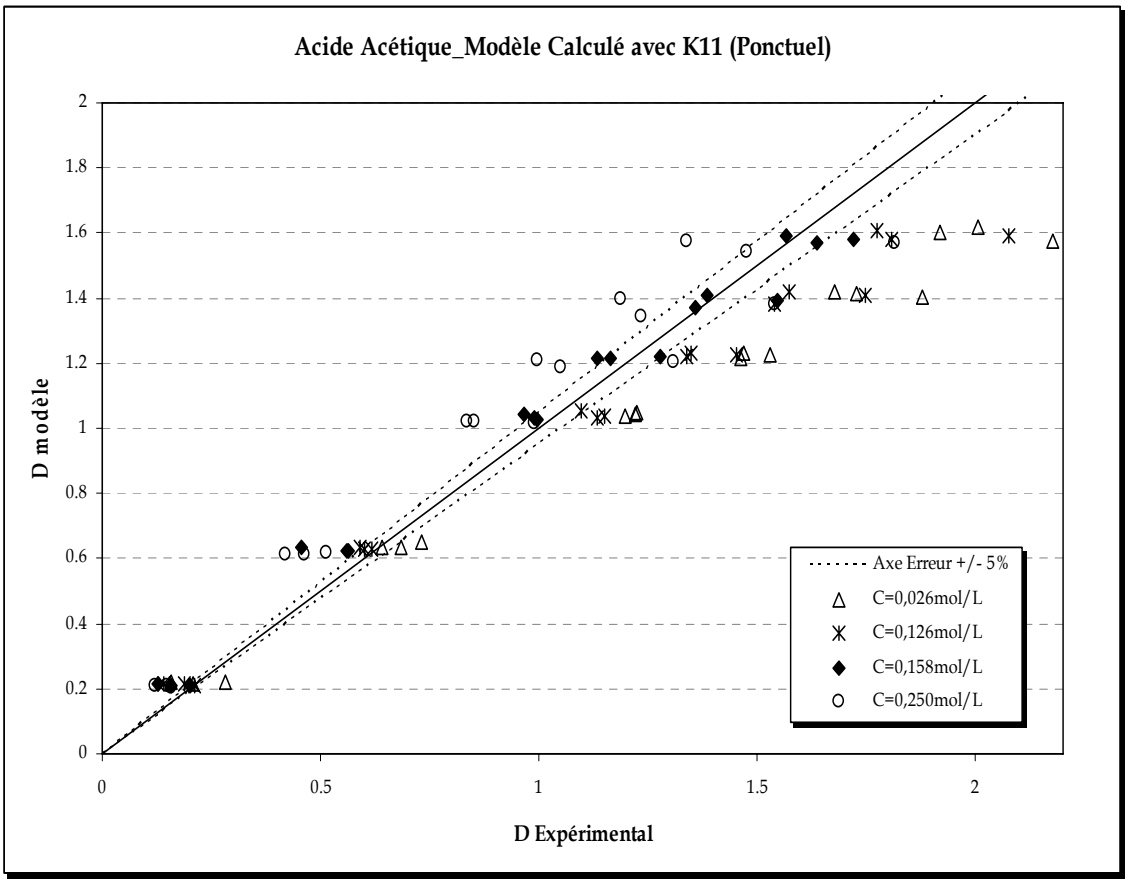


Figure 15 : Modélisation du Coefficient de Distribution de l'Acide Acétique par une Constante d'Extraction Calculée par un Estimateur Ponctuel

L'utilisation d'une constante d'extraction globale sur la totalité des expériences conduit à la présence de 6 paliers correspondant aux six concentrations en extractant prises en compte (Figure 15 et Figure 16), le coefficient de partage obtenu par le modèle ne permet pas de représenter la dépendance forte de ce coefficient vis-à-vis de la concentration en extractant.

L'application d'une constante calculée à l'aide de la méthode des moindres carrée présente pratiquement le même comportement comme illustré en Figure 16.

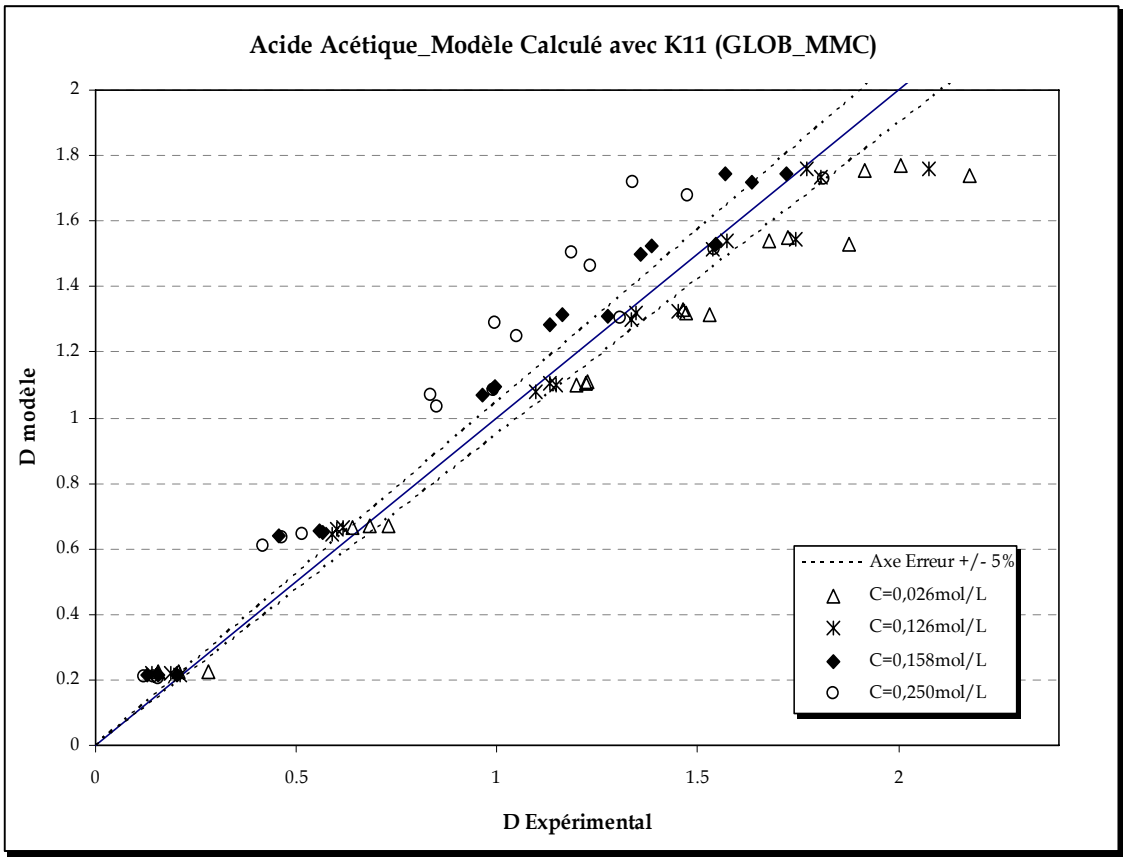


Figure 16 : Modélisation du Coefficient de Distribution de l'Acide Acétique par une Constante d'Extraction Calculée en Appliquant un Estimateur Global (méthode des moindre carrées MMC)

Les figures de l'annexe III présentent l'application d'une constante d'extraction calculée par un estimateur ponctuel pour la modélisation du coefficient de partage des acides formique, lactique, propionique et butyrique. La présence des six paliers est confirmée de la même façon pour ces acides.

IV.7. Limites d'Application du Modèle

IV.7.1. Valeurs du Coefficient de partage physique D_{ph}

La comparaison de valeurs du coefficient de partage global et du coefficient de partage physique D_{ph} calculé pour chacun des acides objet de l'étude, montre que les valeurs du D_{ph} sont faibles devant celles du coefficient de partage global (variant avec la concentration en extratant) comme résumé sur le Tableau 16 suivant :

L'extraction de l'acide due au diluant (dodécane) est donc négligeable dans tous les cas devant l'extraction due au TBP.

Acides	Variation du coefficient de partage global « D » (10 à 100% TBP)	D_{ph}
Formique	0,266-3,76	0,0151
Acétique	0,120-3,88	0,0068
Lactique	0,700-4,86	0,0165
Propionique	0,672-12,6	0,0019
Butyrique	2,190-24,40	0,0389

Tableau 16 : Comparaison de la variation du coefficient de partage global et du coefficient de partage physique des monoacides étudiés

IV.7.2. Dépendance de la constante d'Extraction chimique et la concentration en Extractant

La concentration totale en acide dans la phase aqueuse a une forte influence sur la valeur de K_{11} calculée à partir de chaque point expérimental de l'annexe II. Ainsi, pour l'acide acétique (Figure 17) comme pour les autres acides, K_{11} diminue lorsque la concentration en acide augmente pour une concentration donnée en solvant. Les valeurs de K_{11} diminuent également lorsque la concentration en extractant diminue.

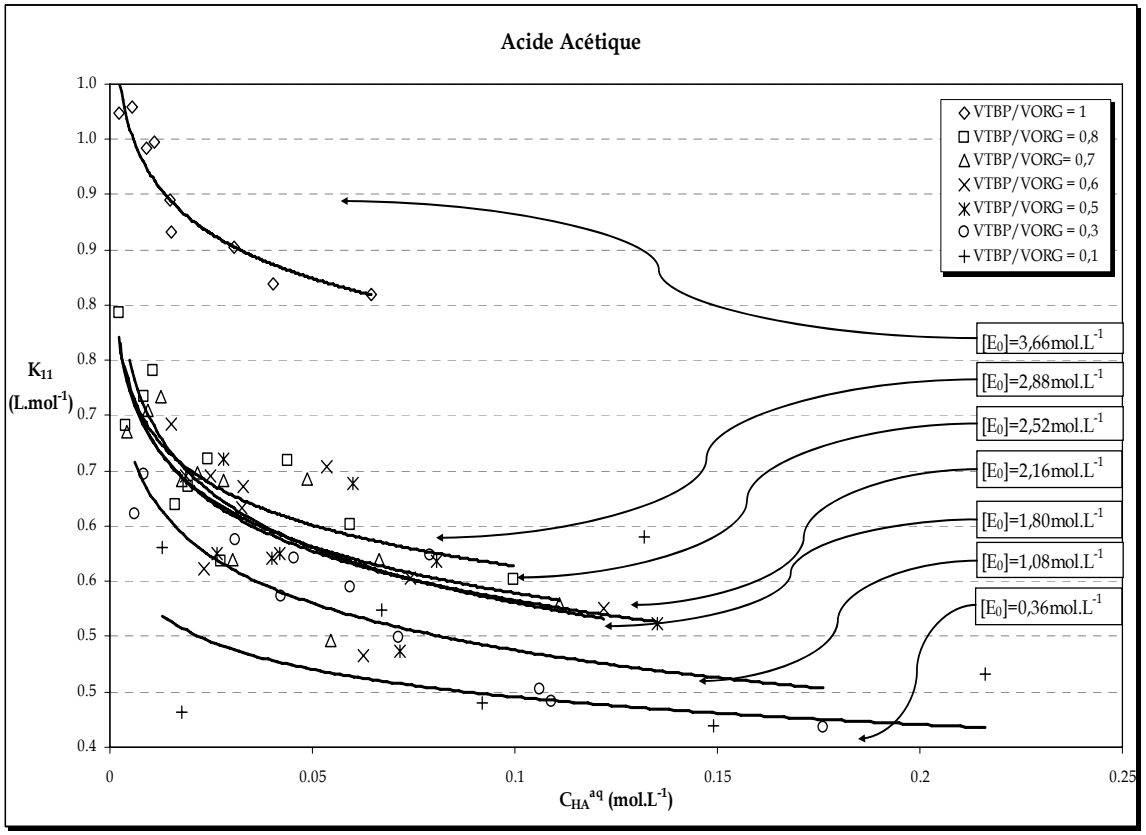


Figure 17 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11} pour l'acide acétique

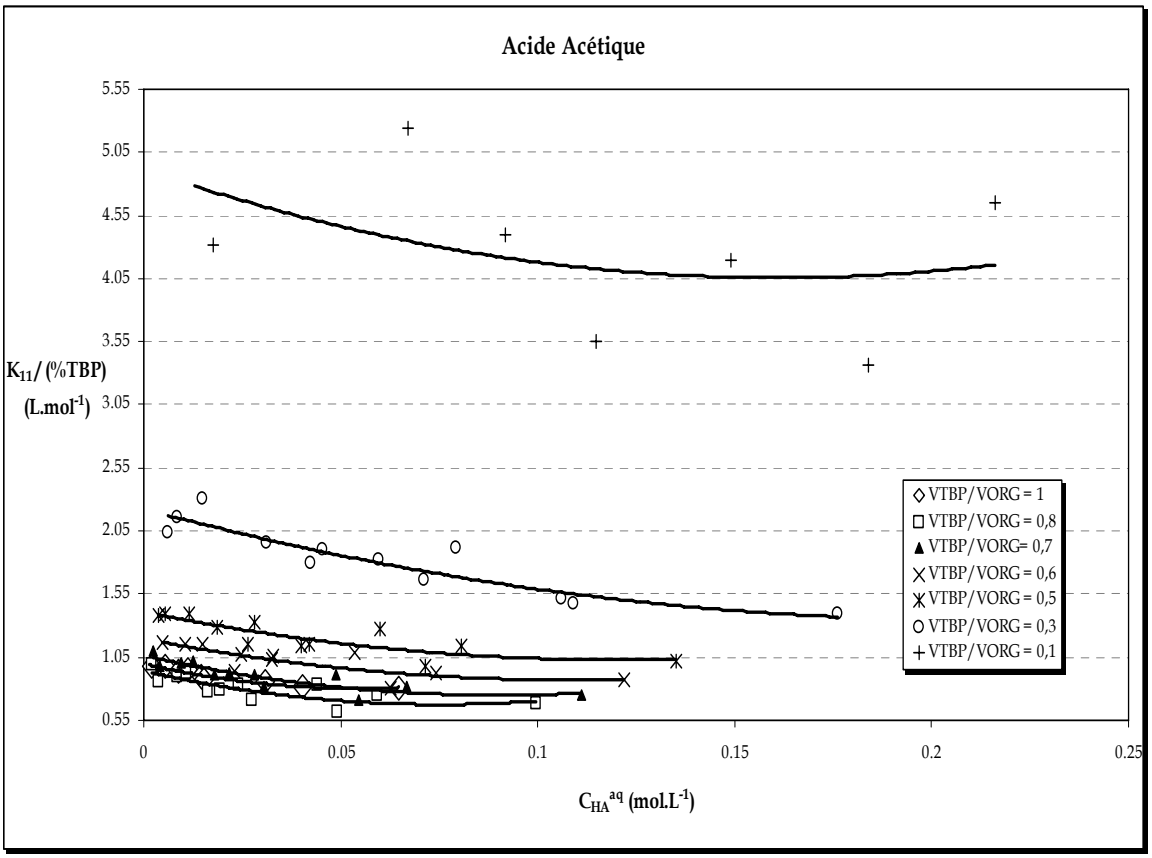


Figure 18 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11}/(%TBP) pour l'acide acétique

La Figure 18 est équivalente à la Figure 17 mais les valeurs de K_{11} sont pondérées par la teneur en TBP dans la phase organique, $K_{11}/\%TBP$. Le diluant (dodécane) est généralement considéré comme inerte vis-à-vis de l'extractant, donc quelle que soit la concentration en TBP le comportement de l'extractant devrait être équivalent. Sur la Figure 18 les valeurs de K_{11} pondérées devraient présenter la même évolution quelle que soit la composition du solvant, d'autant plus que les coefficients de partage physique D_{ph} sont négligeables devant la variation du coefficient de partage global (Tableau 16).

La présence du diluant influe donc fortement sur le comportement général du système lors du processus d'extraction et ne se réduit pas seulement à une influence de l'extraction physique exprimée par le facteur Φ^*D_{ph} et notamment lorsque l'on a beaucoup de dodécane (TBP 10 % vol ou $[E_{ini}]$=0,36 mol L^{-1}).

L'annexe IV présente les mêmes figures correspondantes aux autres acides qui font l'objet de l'étude.

IV.7.3. Nombre de Complexation

A partir de la forme logarithmique de l'équation du modèle (Éq 7), on peut définir le nombre de complexation comme étant la pente de la droite liant le logarithme de la concentration en extractant libre au logarithme du coefficient de partage global de l'acide, corrigé par les autres paramètres du modèle selon l'équation suivante :

$$\boxed{Log_{10}(D \times (1+10^{pH-pK_a}) - \phi \times D_{ph}) = Log_{10}(K_{11}) + 1 \times Log([\overline{E}])}$$

Nombre de Complexation

Donc, en portant $\log(D*(1+10^{pH-pKa}) - \phi \times D_{ph})$ en fonction de $\log([\overline{E}])$ on devrait obtenir une droite de pente 1.

La **Figure 19** suivante montre que les pentes des différentes droites correspondant à chaque concentration en extractant varient de 2,25 à 7,25 pour l'acide acétique. Elles varient par exemple de 4,9 jusqu'à 21,4 pour l'acide formique. Ces valeurs de la pente sont sensées correspondre au nombre de solvatation, c'est-à-dire au nombre de molécules d'extractant liées à une molécule d'acide et devrait être constant quelle que soit la concentration en extractant en phase aqueuse.

L'annexe V présente les différentes figures correspondant au calcul du nombre de complexation pour les acides Formique, Lactique, Propionique et Butyrique.

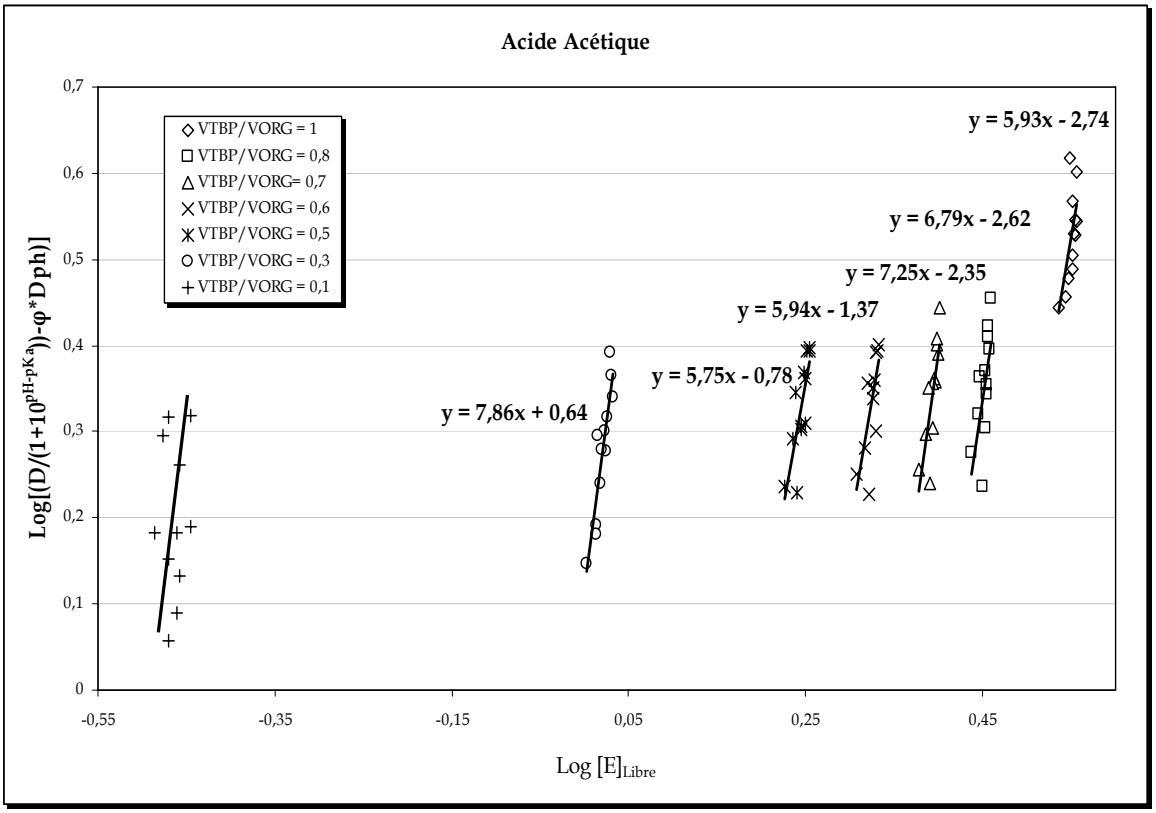


Figure 19 : Calcul du nombre de solvatation de l'acide acétique pour chaque concentration en extractant

IV.8. Conclusion

Lors de ce chapitre, nous avons étudié le cas de l'extraction de monoacides carboxyliques par du TBP dilué dans du dodécane. Un modèle physico-chimique pour la prédiction des équilibres liquide-liquide d'un tel système proposé par de nombreux auteurs a été utilisé afin de modéliser et d'identifier les mécanismes mis en jeu lors du processus de l'extraction.

Ce modèle, basé uniquement sur la prise en compte d'une extraction chimique dans le cas du TBP et d'une extraction physique pour le dodécane, n'a pas permis de représenter correctement l'ensemble des phénomènes observés lorsque de nombreux paramètres du système sont étudiés (taux de solvant, concentration initiale en acide, concentration en extractant). Principalement, le modèle proposé tient compte juste d'une extraction non compensée (réaction à l'interface sans passage d'une partie de l'extractant vers la phase aqueuse) ce qui réduit considérablement le nombre d'équilibres susceptibles d'avoir lieu.

Deux méthodes de calcul de la constante d'extraction K_{11} ont été comparées, il s'avère que la concentration en extractant joue un rôle primordial dans le calcul de la constante d'extraction K_{11} dans les deux cas de figure.

Le diluant joue aussi un rôle important avec une forte interaction avec l'extractant qui peut se traduire par une modification de la solubilité du complexe dans les différentes phases. Il influe fortement sur les caractéristiques du système étudié et ne se limite pas à une simple extraction physique exprimée par le terme $\Phi.D_{ph}$.

Par ailleurs, une révision des hypothèses et des mécanismes mis en jeu induit des modifications au niveau du modèle avec la prise en compte de la solubilité du TBP dans l'eau, et la modification de la solubilité du complexe formé dans chacune des phases.

CHAPITRE V.

MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE

CHAPITRE V. ---------- **93**

MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ---------- **93**

V.1. INTRODUCTION ---------- 95
V.2. POSITION DU PROBLEME ---------- 95
V.3. MECANISMES D'EXTRACTION ---------- 97
V.3.1. Equilibres Chimiques ---------- 98
V.3.1.1. Au Sein de la Phase Aqueuse : ---------- 98
V.3.1.2. Au Sein de la Phase Organique : ---------- 99
V.3.2. Transferts Physiques ---------- 99
V.3.2.1. Solubilité de l'Extractant ---------- 99
V.3.2.2. Transfert des Molécules Non-Dissociées d'Acide ---------- 100
V.3.2.3. Solubilité du Produit d'Interaction ---------- 100
V.3.3. Mise en évidence du produit d'interaction ou complexe dans la phase aqueuse ---------- 100
V.4. CONSTANTE DE DISTRIBUTION ---------- 104
V.5. CONSTRUCTION DU MODELE ---------- 104
V.6. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE ---------- 106
V.6.1. Coefficient de distribution physique dû au diluant $D_{HA(D)}$ ---------- 106
V.6.2. Constante d'association à l'équilibre en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et Coefficient de distribution physique dû à l'extractant $D_{HA(\overline{E})}$ ---------- 106
V.6.3. Coefficient de distribution physique dû au complexe $D_{HA(\overline{E:HA})}$ ---------- 113
V.7. APPLICATION DU MODELE ---------- 113
V.7.1. Influence du taux de solvant ---------- 113
V.7.2. Influence du taux d'extractant libre ---------- 114
V.7.3. Validation du modèle sur des faibles et fortes concentrations ---------- 115
V.7.4. Calcul du coefficient de distribution global de l'acide ---------- 117
V.8. CONCLUSION ---------- 119

V.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les mécanismes d'extraction liés au modèle dit de « réaction à l'interface » ont été explicités, et les limites d'application de ce modèle ont été montrées. Il est apparu indispensable de reprendre les hypothèses fondatrices pour tenir compte de la solubilité de l'extractant dans la phase aqueuse, qui avoisine $6gL^{-1}$, pour présenter le modèle dit de « réaction dans la phase aqueuse ».

Ce chapitre présente le second modèle de l'étude dit « modèle de réaction dans la phase aqueuse », nous présenterons dans un premier temps le problème et nous poserons les nouvelles hypothèses.

V.2. Position du Problème

Il existe une grande différence entre l'extraction physique et l'extraction en présence d'interactions chimiques. Quand il n'y pas d'interaction chimique et quand le soluté possède la même masse moléculaire dans les deux phases, aqueuse et organique, le rapport entre les concentrations du soluté transféré dans les deux phases à l'équilibre est constant et obéit à la loi de distribution de Nernst suivant :

$$D_A = \frac{[\overline{A}]}{[A]}$$

Avec $[\overline{A}]$ la concentration de l'espèce A dans la phase organique à l'équilibre et $[A]$ sa concentration dans la phase aqueuse. D_A est la constante de distribution qui dépend uniquement de la température et des propriétés physico-chimiques du solvant utilisé. Le rapport de distribution connu comme « coefficient de distribution », exprime le rapport entre les concentrations de toutes les espèces contenant A dans les phases existantes. Pour un acide faible il peut être énoncé de la manière suivante :

$$R_{HA} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]+[A^-]} = \frac{[\overline{HA}]}{C_{HA}} = \frac{[\overline{HA}](1-\alpha)}{[HA]} = D_{HA}(1-\alpha)$$

Avec C_{HA} la concentration totale de l'acide et le terme $(1-\alpha) = \frac{[HA]}{C_{HA}}$ exprime la fraction des molécules d'acide non-dissociées.

D'autre part on a

$$1-\alpha=\frac{[HA]}{C_{HA}}=\frac{1}{\frac{C_{HA}}{[HA]}}=\frac{1}{\frac{[HA]+[A^-]}{[HA]}}=\frac{1}{1+\frac{[A^-]}{[HA]}}=\frac{1}{1+10^{pH-pKa}}$$

D'où

$$R_{HA}=\frac{D_{HA}}{1+10^{pH-pKa}}$$

À partir de l'équation précédente, il est clair que dans ce cas, le coefficient de distribution dépend de la constante de distribution, de la constante de dissociation de l'acide et du pH de la solution aqueuse. Par conséquent, pour une concentration initiale en acide constante, le coefficient de distribution dépend aussi du taux de solvant.

Dans le cas d'une extraction avec présence d'interactions chimiques, l'existence d'une phase organique (ou aqueuse) trouble ou opaque, une seconde phase organique, une emulsion stable, sont autant de phénomènes fréquemment observés. La raison qui justifie cette présence est le produit de la réaction qui ne peut être dissout dans la phase correspondante.

Dans le cas d'une extraction physique, la précipitation ou l'apparition d'une 3ème phase ne peut être observée. La concentration des espèces transférées ne peut excéder la solubilité dans la phase où le transfert a lieu.

Hypothèses

Pour expliquer ces phénomènes, les hypothèses suivantes peuvent être considérées :

1. seules les molécules non-dissociées sont « transférables » entre les deux phases.

2. le transfert de molécules simples (même masse moléculaire dans les deux phases) est dû à un équilibre physique correspondant à leur solubilité dans les phases en présence (constante de distribution).

3. le produit d'interaction transféré est en équilibre chimique correspondant à son rapport de distribution (coefficient de distribution) qui dépend de la constante d'extraction à l'équilibre et de la concentration des espèces réagissant dans les phases correspondantes.

Quelques hypothèses supplémentaires sont considérées dans un premier lieu pour simplifier le modèle de base :

1. la solution aqueuse initiale contient un seul acide susceptible d'être transféré.

2. il n'existe aucune association entre les molécules (pas de dimérisation).

3. la concentration des espèces sera assimilée à leur activité.

4. le solvant contient un seul extractant.

V.3. Mécanismes d'Extraction

Le mécanisme d'extraction par réaction dans la phase aqueuse, peut être schématisé sur la figure suivante :

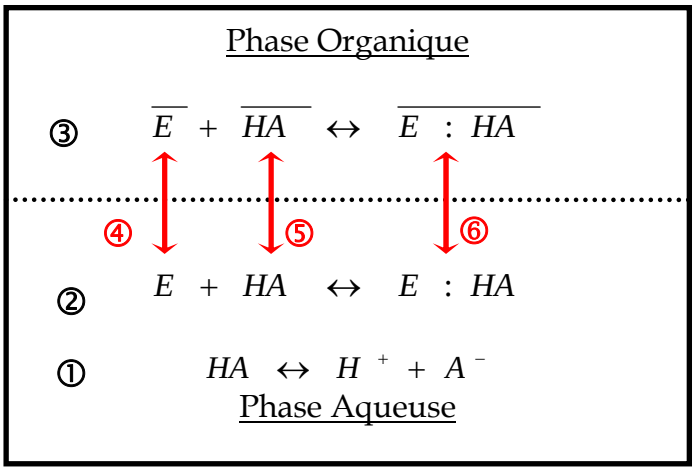


Figure 20 : Schéma du Mécanisme d'Extraction des Monoacides Carboxyliques par Réaction dans la Phase Aqueuse.

Lors de ce processus, le transfert de soluté est assuré de la manière suivante :

- formation d'un complexe $E : HA$ dans la phase aqueuse

Une fraction de l'extractant présent dans la phase organique se solubilise dans la phase aqueuse (suivant le transfert④), et réagit avec les molécules non dissociées d'acide (réaction②) provenant de la réaction de dissociation de l'acide dans la phase aqueuse (réaction①). Ces étapes conduisent alors à un complexe formé par liaison hydrogène dans la phase aqueuse $E : HA$.

- Transfert dans la phase organique

Étant moins soluble dans la phase aqueuse, le complexe $E:HA$ passe par la suite dans la phase organique $\overline{E:HA}$ (suivant le transfert⑥).

Il se forme ainsi un équilibre avec les molécules d'extratant libre et les molécules d'acide non dissociées dans la phase organique (réaction③).

De plus, la présence dans chacune des deux phases de molécules de même masse moléculaire correspond à la solubilité mutuelle de ces dernières et par là à une extraction physique (transfert⑤).

L'ensemble de ces équilibres conduit à un état stationnaire où les deux phases forment un système dynamique entre les concentrations des espèces transférés et les produits de réactions dans chacune des deux phases, de façon à ce que chaque modification qui affecte un de ces équilibres (par ajout de diluant par exemple) conduit à un réarrangement de tous les équilibres du système.

Après l'établissement du processus de diffusion (transfert), et quand les équilibres physiques entre les concentrations des espèces dans chacune des deux phases et les équilibres chimiques entre les espèces réagissant et les produits d'interaction sont atteints, le contenu de chaque phase reste constant.

Ce mécanisme suppose donc la présence de trois équilibres chimiques couplés aux trois transferts physiques durant le processus d'extraction d'un acide mono carboxylique par un système organophosphorés – diluant aliphatique.

V.3.1. Equilibres Chimiques

On peut distinguer alors trois équilibres chimiques, dont deux apparaissent dans la phase aqueuse, tandis que le 3ème se développe au sein de la phase organique.

V.3.1.1. Au Sein de la Phase Aqueuse :

La première étape est la réaction de dissociation de l'acide en phase aqueuse, caractérisé par la constante d'acidité $K_{a(HA)}$ suivant :

$$HA \leftrightarrow H^{+} + A^{-}$$

$$K_{a(HA)} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$ **Éq.11**

La seconde réaction chimique est celle correspondant à l'association des molécules d'acide non-dissociées avec l'extractant libre présent dans la phase aqueuse :

$$E + HA \leftrightarrow E : HA$$

Cette réaction est caractérisée par la constante d'association à l'équilibre $K_{R(E:HA)}$:

$$K_{R(E:HA)} = \frac{[E : HA]}{[E][HA]}$$ **Éq.12**

V.3.1.2. Au Sein de la Phase Organique :

De la même façon, la 3ème réaction chimique correspond à l'association des molécules d'acide non-dissociées avec l'extractant libre présent dans la phase organique, et est caractérisée par la constante d'association à l'équilibre suivant :

$$\overline{E} + \overline{HA} \leftrightarrow \overline{E : HA}$$

$$\overline{K}_{\overline{R(E:HA)}} = \frac{[\overline{E : HA}]}{[\overline{E}][\overline{HA}]}$$ **Éq.13**

V.3.2. Transferts Physiques

Le modèle suppose que le transfert de molécules simples (même masse moléculaire dans les deux phases) est dû à un équilibre physique correspondant à leur solubilité dans les phases en présence (constante de distribution). Trois équilibres (phase organique – phase aqueuse) peuvent alors être décrits :

V.3.2.1. Solubilité de l'Extractant

Le Tributylphosphate présente une solubilité équivalente à 6 gL^{-1} vis-à-vis de l'eau, ce qui provoque le passage du Tributylphosphate au sein de la phase aqueuse durant le procédé d'extraction suivant :

$$[\overline{E}] \leftrightarrow [E]$$

Ce transfert est caractérisé par la constante D_E :

$$D_E = \frac{[\overline{E}]}{[E]} \qquad \textbf{Éq.14}$$

V.3.2.2. Transfert des Molécules Non-Dissociées d'Acide

La forme non-dissociée de l'acide présente dans la phase aqueuse est en équilibre avec sa correspondante dans la phase organique, ce transfert est régi par la constante de distribution physique D_{HA} suivant :

$$[HA] \leftrightarrow [\overline{HA}]$$

$$D_{HA} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]} \qquad \textbf{Éq.15}$$

V.3.2.3. Solubilité du Produit d'Interaction

Le complexe $E:HA$ formé en phase aqueuse passe en phase organique suivant le coefficient de distribution physique $D_{ph(E:HA)}$:

$$[E:HA] \leftrightarrow [\overline{E:HA}]$$

$$D_{ph(E:HA)} = \frac{[\overline{E:HA}]}{[E:HA]} \qquad \textbf{Éq.16}$$

V.3.3. Mise en évidence du produit d'interaction ou complexe dans la phase aqueuse

Suivant les hypothèses énoncées pour décrire le mécanisme d'extraction étudié, la phase aqueuse contient une concentration significative en produit d'interaction $E:HA$. Cette hypothèse peut être vérifiée aisément de différentes manières :

- en comparant les valeurs du pH mesurées de la phase aqueuse à l'équilibre (raffinat) aux valeurs calculées du pH à partir des concentration totales (analytique) de ces mêmes raffinats selon l'équation suivante :

$$pH_{calc} = -\log_{10}([H^+]) = -\log_{10}\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^{\ 2} + 4.C_{HA}.K_a}}{2}\right)$$

(Démonstration fournie sur Annexe VI)

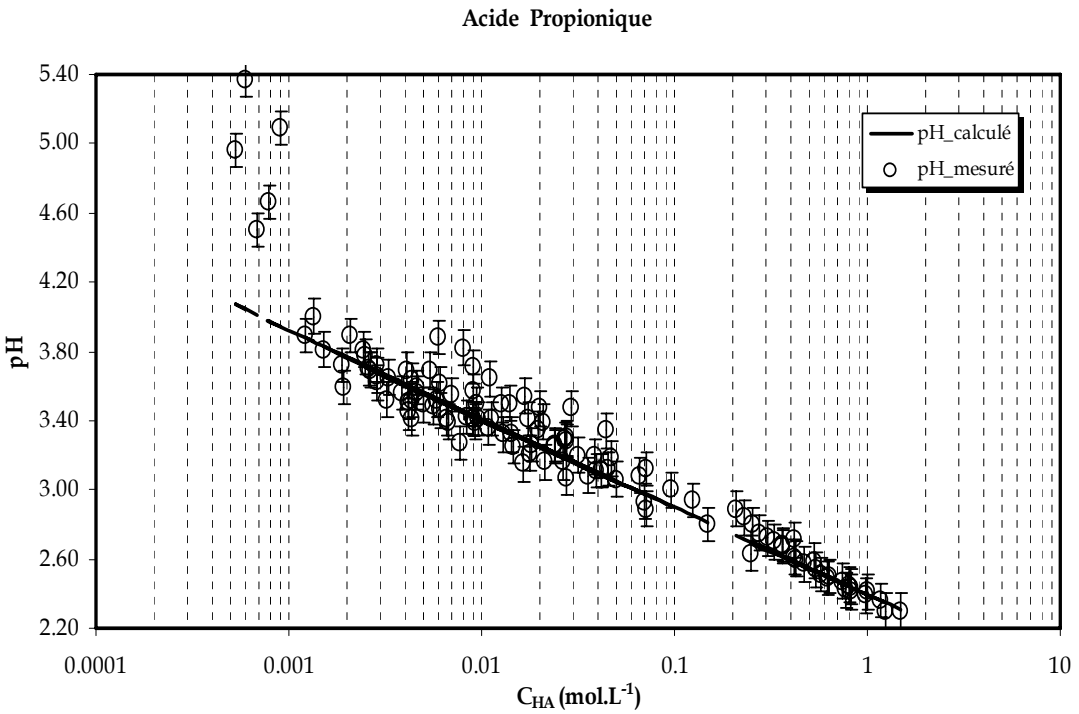
On constate alors une différence entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées du pH (Figure 21 et Figure 22). Cette différence est due à la formation du complexe au sein de la phase aqueuse (essentiellement à faibles concentrations en acide dans le raffinat)

- Fréquemment après l'extraction, on se retrouve avec une phase aqueuse opaque. Ceci est dû au complexe qui n'a pas été transféré vers la phase organique. Deux cas sont possibles :

  1. L'équilibre chimique est atteint mais l'équilibre de distribution ne l'est pas. La vitesse de diffusion de l'extractant est plus rapide que la vitesse de diffusion du produit d'interaction. Si, dans ce cas, la phase organique présente une capacité suffisante pour solvater le produit d'interaction, la phase aqueuse redeviendra claire après un certain temps.

  2. Si l'équilibre chimique et l'équilibre de distribution sont atteints, mais la concentration du complexe dans la phase aqueuse excède sa solubilité dans la phase organique. Si les expériences sont réalisées à de faibles concentrations initiales en acide ou à des taux de solvant importants, cet effet disparaît.

Les figures 21 et 22 suivantes présentent les écarts entre le pH calculé et le pH mesuré des acides formique, acétique, propionique et butyrique. Ces écarts sont d'autant plus perceptibles à faibles concentrations (C_{HA}<0,1 mol L^{-1}) car à fortes concentrations en acide à l'équilibre, la fraction des molécules d'acide non-dissociées diminue, et de ce fait, la quantité du complexe $E:HA$ qui se forme en phase aqueuse diminue, ce qui explique que l'écart entre les valeurs du pH calculées et celles mesurées se réduit.



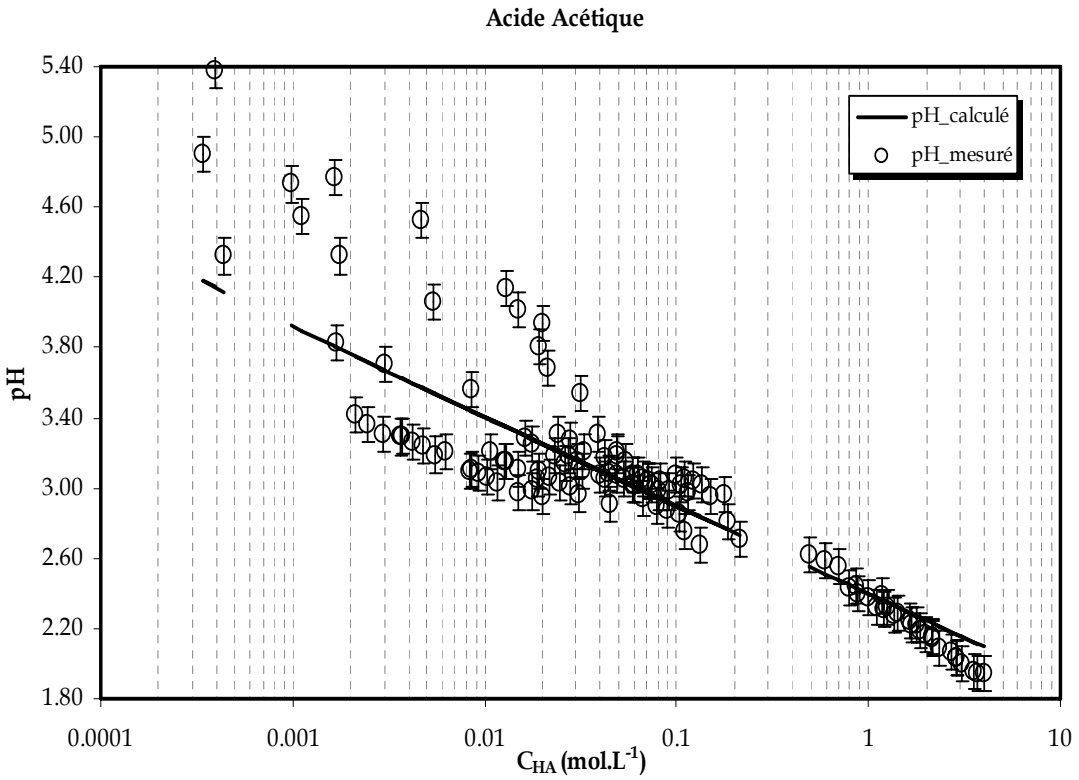
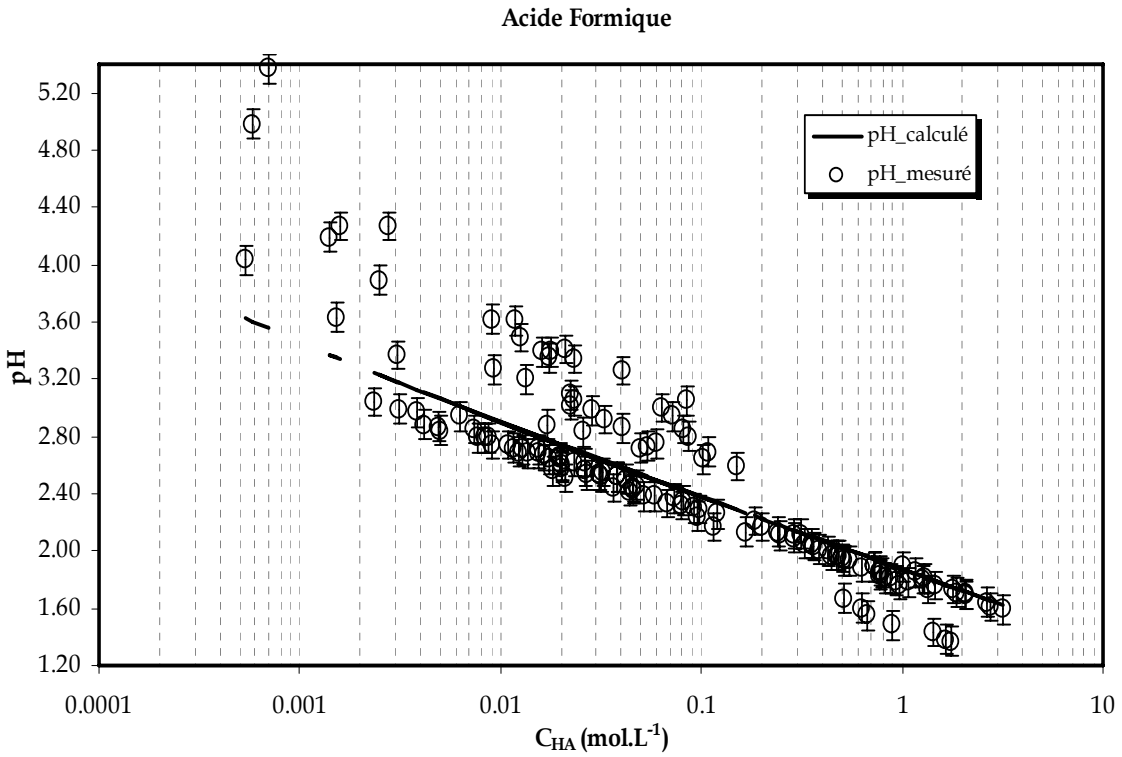


Figure 21 : Différence entre le pH Calculé et le pH Mesuré des Raffinats des Acides Propionique et Acétique



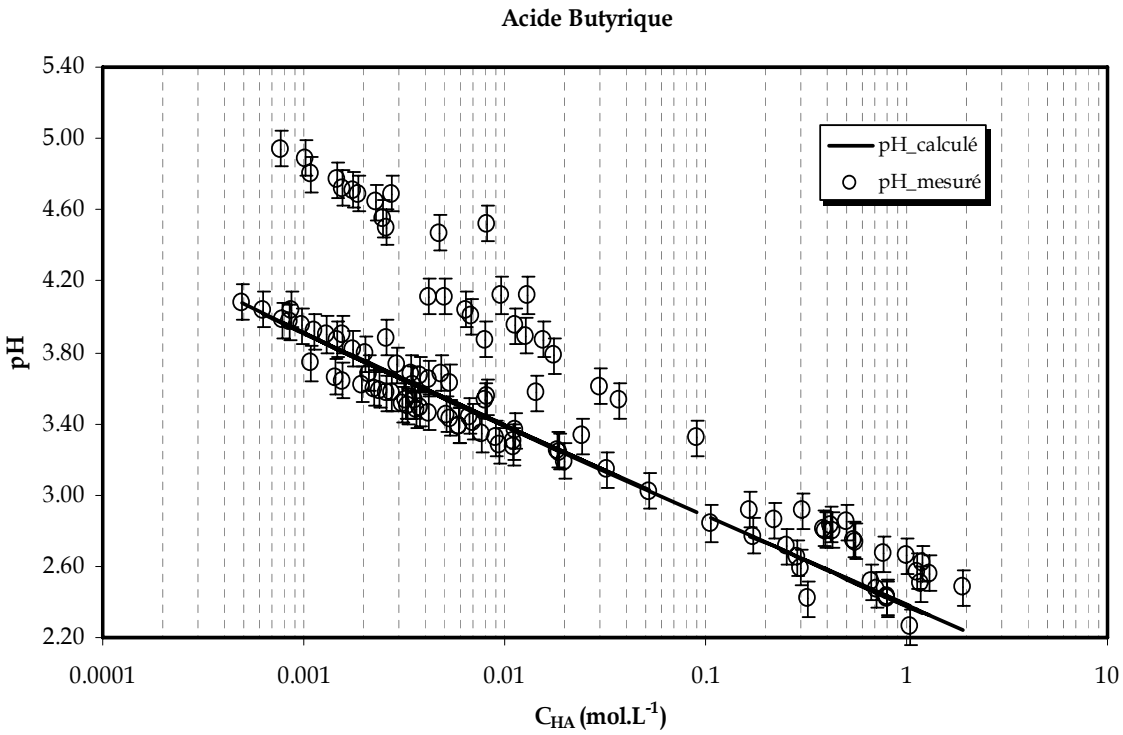


Figure 22 : Différence entre le pH Calculé et le pH Mesuré des Raffinats des Acides Formique et Butyrique

V.4. Constante de distribution

Selon l' Éq.5, la constante de distribution physique D_{HA} est définie comme étant le rapport des concentrations des molécules non-dissociées d'acide à l'équilibre dans les deux phases. La loi de distribution de Nernst stipule qu'elle devrait être une constante à une concentration en extractant donnée. D'autre part, la présence de molécules non-dissociées d'acide en phase organique (dans le cas du mécanisme étudié) est répartie entre trois contributions :

1. Extraction physique due à l'extractant exprimée par la constante $D_{HA(\overline{E})}$.
2. Extraction physique due au diluant exprimée par la constante $D_{HA(D)}$.
3. Extraction physique due au complexe exprimée par la constante $D_{HA(\overline{E:HA})}$.

La constante de distribution physique D_{HA} est donc une fonction de ces trois contributions corrélées par ϕ qui désigne la taux d'extractant libre et la fraction volumique en extractant $\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}$ pour les termes dépendant directement de la concentration en extractant ($D_{HA(\overline{E})}$ et $D_{HA(\overline{E:HA})}$), et de la fraction volumique en diluant $\frac{\overline{V}_D}{\overline{V}}$ pour le terme dépendant directement de l'extraction physique dû au diluant $D_{HA(D)}$, ce qui donne :

$$D_{HA} = (\phi D_{HA(\overline{E})} + (1-\phi) D_{HA(\overline{E:HA})}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}} \qquad \textbf{Éq.17}$$

Avec $\phi = \frac{[\overline{E}]}{[\overline{E}]_{in}}$

V.5. Construction du Modèle

Le coefficient de distribution global de l'acide se définit comme étant le rapport entre la concentration totale en acide dans la phase organique et sa correspondante dans la phase aqueuse. Le mécanisme d'extraction supposé se produire permet ainsi d'écrire :

$$m = \frac{\overline{C_{HA}}}{C_{HA}} = \frac{[\overline{E:HA}] + [\overline{HA}]}{[E:HA] + [HA] + [A^-]}$$

Et en incluant les équations donnant les constantes d'associations chimiques en phase organique et en phase aqueuse respectivement (Éq.2 et Éq.3), ainsi que l'équation donnant la constante de distribution physique D_{HA} (Éq.5), on obtient alors :

$$m = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}[\overline{E}]D_{HA}[HA]}{K_{R(E:HA)}[E][HA]+[HA]+[A^-]} + \frac{D_{HA}[HA]}{K_{R(E:HA)}[E][HA]+[HA]+[A^-]} \qquad \textbf{Éq.18}$$

Dans l'équation précédente, pour vérifier l'influence des différents paramètres sur le coefficient de distribution globale de l'acide, il est primordial de connaître la valeur réelle du pH. Cette valeur dépend significativement non seulement de la concentration totale en acide dans la phase aqueuse, mais aussi de la concentration du complexe dans cette même phase.

Aussi sur cette même équation, le premier terme représente l'influence du complexe sur le coefficient de distribution global et le second représente l'extraction physique des molécules non dissociées d'acide.

Dans un premier temps on s'est intéressé, pour l'élaboration du modèle, à définir la variation de la concentration totale en acide dans la phase organique, qui s'écrit alors :

$$\overline{C_{HA}} = [\overline{E:HA}] + [\overline{HA}] = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})}[\overline{E}]D_{HA}[HA] + D_{HA}[HA]$$

D'où

$$\overline{C_{HA}} = (\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA}])D_{HA} + D_{HA})[HA]$$

La concentration du complexe en phase organique s'écrit donc:

$$[\overline{E:HA}] = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})}([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA}])D_{HA}[HA] + D_{HA}[HA] - [\overline{HA}]$$

Alors

$$[\overline{E:HA}] = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}D_{HA}[HA][\overline{E}]_{in}}{1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}D_{HA}[HA]} \qquad \textbf{Éq.19}$$

Et donc l'équation du modèle s'énonce ainsi :

$$\overline{C_{HA}} = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}D_{HA}[HA][\overline{E}]_{in}}{1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}D_{HA}[HA]} + D_{HA}[HA] \qquad \textbf{Éq.20}$$

Et en utilisant l' Éq.19, le taux d'extractant libre est donné par :

$$\phi = \frac{[\overline{E}]}{[\overline{E}]_{in}} = \frac{[\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA}]}{[\overline{E}]_{in}} = \frac{[\overline{E}]_{in}}{[\overline{E}]_{in}(1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA}[HA])}$$

$$\phi = \frac{1}{1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA}[HA]} \qquad \textbf{Éq.21}$$

V.6. Détermination des paramètres du modèle

V.6.1. Coefficient de distribution physique dû au diluant $D_{HA(D)}$

D'après sa définition, ce coefficient reflète l'extraction physique des molécules non-dissociées d'acide par le diluant (dodécane), il est donné par l'équation suivante :

$$D_{HA(D)} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]}$$

Cependant, dans le cas d'une extraction effectuée avec 100% en dodécane, on accède expérimentalement à :

$$m_{HA(D)} = \frac{\overline{C_{HA}}}{C_{HA}}$$

La détermination de ce coefficient de distribution physique s'effectue alors à l'aide de la simple transformation suivante :

$$m_{HA(D)} = \frac{\overline{C_{HA}}}{C_{HA}} = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]+[A^-]} = \frac{D_{HA(D)}}{1+\frac{[A^-]}{[HA]}} = \frac{D_{HA(D)}}{1+\frac{K_a}{[H^+]}}$$

D'où

$$D_{HA(D)} = m_{HA(D)}(1+10^{pH-pKa}) \qquad \textbf{Éq.22}$$

Ce coefficient a été déterminé auparavant dans la chapitre II sous la forme de D_{ph} (voir tableau et § « Coefficient de partage physique D_{ph} »).

V.6.2. Constante d'association à l'équilibre en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et Coefficient de distribution physique dû à l'extractant $D_{HA(\overline{E})}$

La détermination de ces deux paramètres nécessite les données d'équilibres liquide-liquide pour un système Tributylphosphate – Dodécane –

Acide carboxylique à de faibles concentrations initiales en acide (Annexe II). En effet, pour des concentrations faibles en acide, le taux d'extractant libre est nécessairement proche de 1($\phi \approx 1$). Ceci traduit le fait qu'avec de telles conditions la forme libre de l'extractant est prépondérante. Par conséquent, à partir de l' Éq.11 on peut estimer que : $1 \succ\succ \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA}[HA]$.

L' Éq.7 donnant la constante de distribution physique D_{HA} devient alors :

$$D_{HA} = D_{HA(\overline{E})} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}} \qquad \textbf{Éq.23}$$

Par conséquent, en considérant ce qui précède et en incorporant cette dernière équation dans l'équation du modèle (Équation.10) on trouve :

$$\frac{\overline{C_{HA}}}{[HA]} - D_{HA(D)} = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} M D_{HA} + D_{HA} = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} M (D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(D)}) (\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}})^2 + (\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}})(\overline{K}_{R(\overline{E:HA})} M D_{HA(D)} + D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(D)})$$

Éq.24

Où M est la concentration molaire (=3,66 molL^{-1}) correspondante à 100% en extractant (TBP).

D'où $\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} M = [\overline{E}]_{in}$

L'équation du modèle présente le terme $\frac{\overline{C_{HA}}}{[HA]} - D_{HA(D)}$ comme une fonction polynomiale du second ordre par rapport à la fraction volumique en TBP ($\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}$). Connaissant les valeurs de M et de $D_{HA(D)}$ et en traçant les paraboles représentant cette équation, la constante d'association à l'équilibre en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et le coefficient de distribution physique dû à l'extractant $D_{HA(\overline{E})}$ sont calculés par une identification paramétrique des termes qui multiplient le pourcentage en TBP et son carré respectivement. Cette identification est explicitée dans l'annexe VI.

Les deux figures 24 et 25 présentent comme exemple la détermination de ces paramètres pour l'acide acétique, pour six concentrations en extractant (10, 30, 50, 60, 70 et 80% volumique en TBP) et quatre concentrations initiales en acide comprises entre 0,02 et 0,3 molL^{-1} et trois taux de solvant (1, 3 et 5). Sur ces deux figures, le pourcentage en TBP a été porté en abscisse et le

terme $\frac{\overline{C_{HA}}}{[HA]} - D_{HA(D)}$ en ordonnée. Par la suite les paraboles correspondantes à l' Éq.14 ont été tracées.

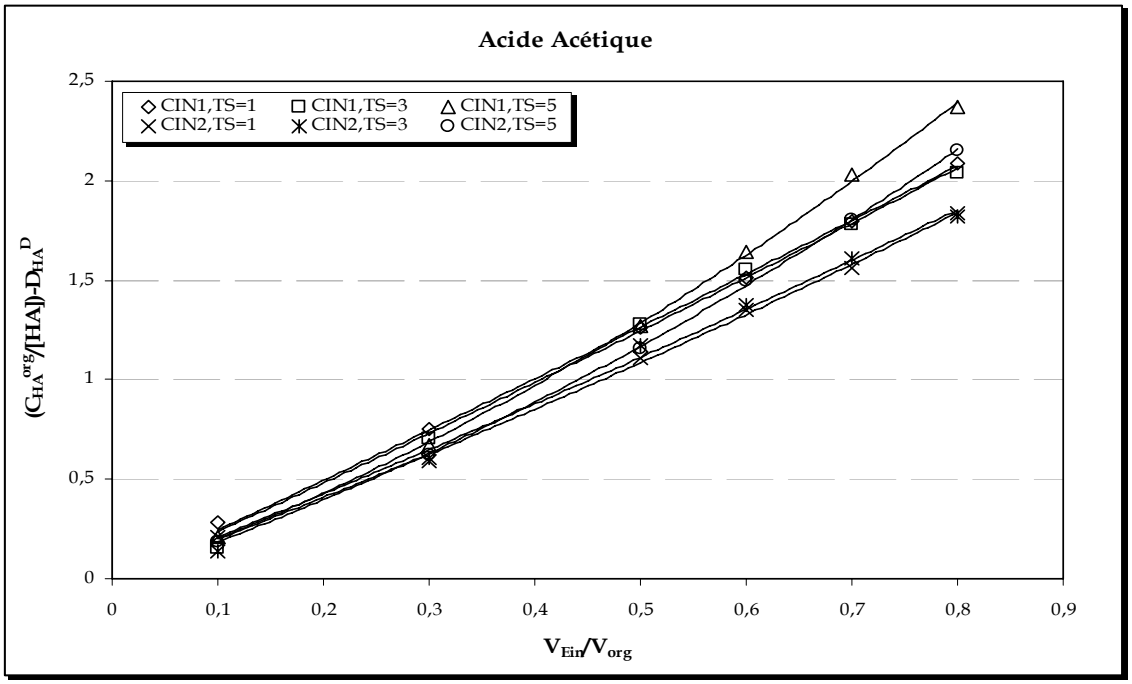


Figure 23 : Détermination de $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et de $D_{HA(\overline{E})}$ pour l'Acide Acétique Avec Cin1= 0,026molL^{-1}, Cin2= 0,126 molL^{-1}, Taux de Solvant = 1, 3, 5.

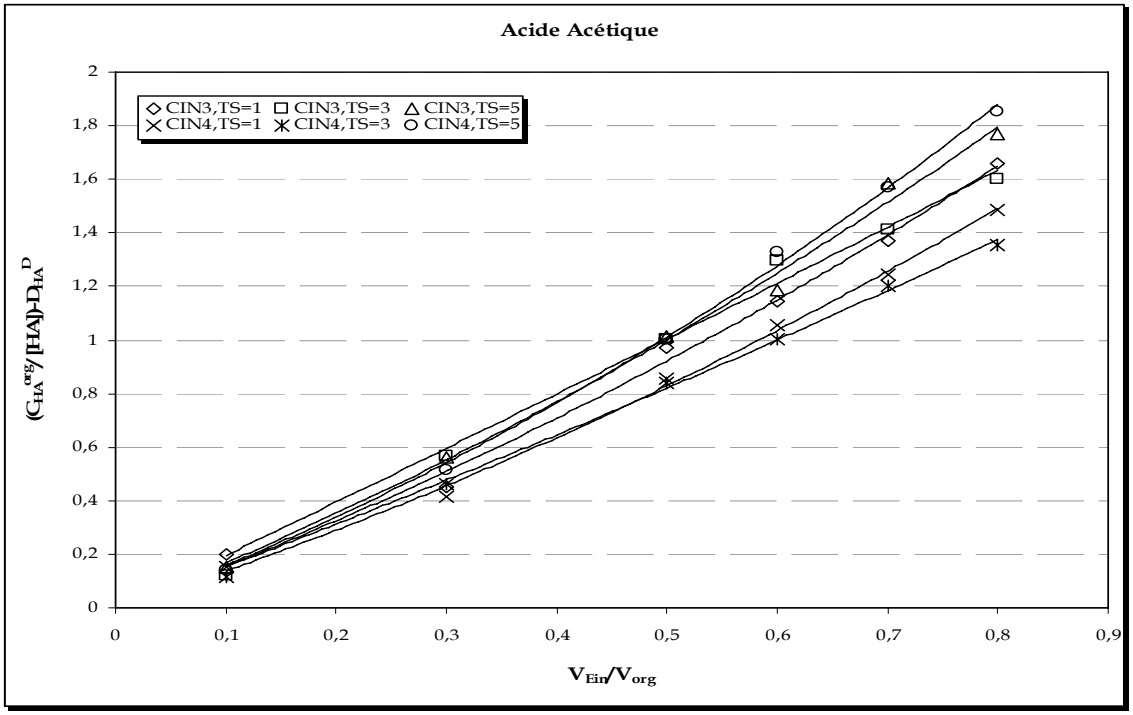


Figure 24 : Détermination de $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et de $D_{HA(\overline{E})}$ pour l'Acide Acétique Avec Cin3= 0,159 molL^{-1}, Cin4= 0,250molL^{-1}, Taux de Solvant = 1, 3, 5.

Les équations des paraboles figurant sur les deux figures 24 et 25 précédentes ainsi que leurs coefficients de corrélation sont développés dans le tableau suivant.

Concentration Initiale	Taux de Solvant	Equation de la Parabole	Coefficient de Corrélation R^2
Cin1=0,026mol L^{-1}	1	$y = 0,2033x^2 + 2,4301x$	0,9991
	3	$y = 0,2937x^2 + 2,346x$	0,9957
	5	$y = 1,4085x^2 + 1,8664x$	0,9993
Cin2=0,126 mol L^{-1}	1	$y = 0,3075x^2 + 2,0715x$	0,9937
	3	$y = 1,1922x^2 + 1,7423x$	0,9998
	5	$y = 0,4283x^2 + 1,9568x$	0,9986
Cin3=0,159 mol L^{-1}	1	$y = 0,7308x^2 + 1,4782x$	0,9948
	3	$y = 0,115x^2 + 1,9506x$	0,9904
	5	$y = 0,8036x^2 + 1,6013x$	0,9947
Cin4=0,250mol L^{-1}	1	$y = 0,6908x^2 + 1,3123x$	0,9977
	3	$y = 0,2627x^2 + 1,5093x$	0,9974
	5	$y = 1,0856x^2 + 1,48x$	0,9979

Tableau 17 : Coefficients de Corrélation et Paramètres de Détermination Parabolique pour l'Acide Acétique.

Avec $y = \frac{\overline{C_{HA}}}{[HA]} - D_{HA(D)}$ et $x = \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}$

On remarquera que les coefficients de corrélation sont significatifs et proches de la valeur de 1.

Le tableau suivant résume les résultats du calcul de la constante d'association à l'équilibre en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et du coefficient de distribution physique dû à l'extractant $D_{HA(\overline{E})}$ pour chaque concentration initiale en acide mise en jeu et par rapport aux trois taux de solvant. On remarquera que les valeurs de ces deux paramètres sont distribuées autour d'une moyenne de 78,913 L.mol^{-1} et 0,0094 respectivement.

Concentration Initiale en acide	Taux de Solvant	$\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ (L mol-1)	$D_{HA(\overline{E})}$
0,026mol L-1	1	99,208	0,0074
	3	95,790	0,0077
	5	75,960	0,0120
0,126 mol L-1	1	79,848	0,0083
	3	84,499	0,0078
	5	70,891	0,0115
0,159 mol L-1	1	60,434	0,0101
	3	79,589	0,0072
	5	65,192	0,0102
0,250mol L-1	1	53,236	0,0104
	3	61,615	0,0079
	5	60,172	0,0118

Tableau 18 : Constante d'Association à l'Equilibre en Phase Organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et Coefficient de Distribution Physique dû à l'Extractant $D_{HA(\overline{E})}$ pour l'Acide Acétique.

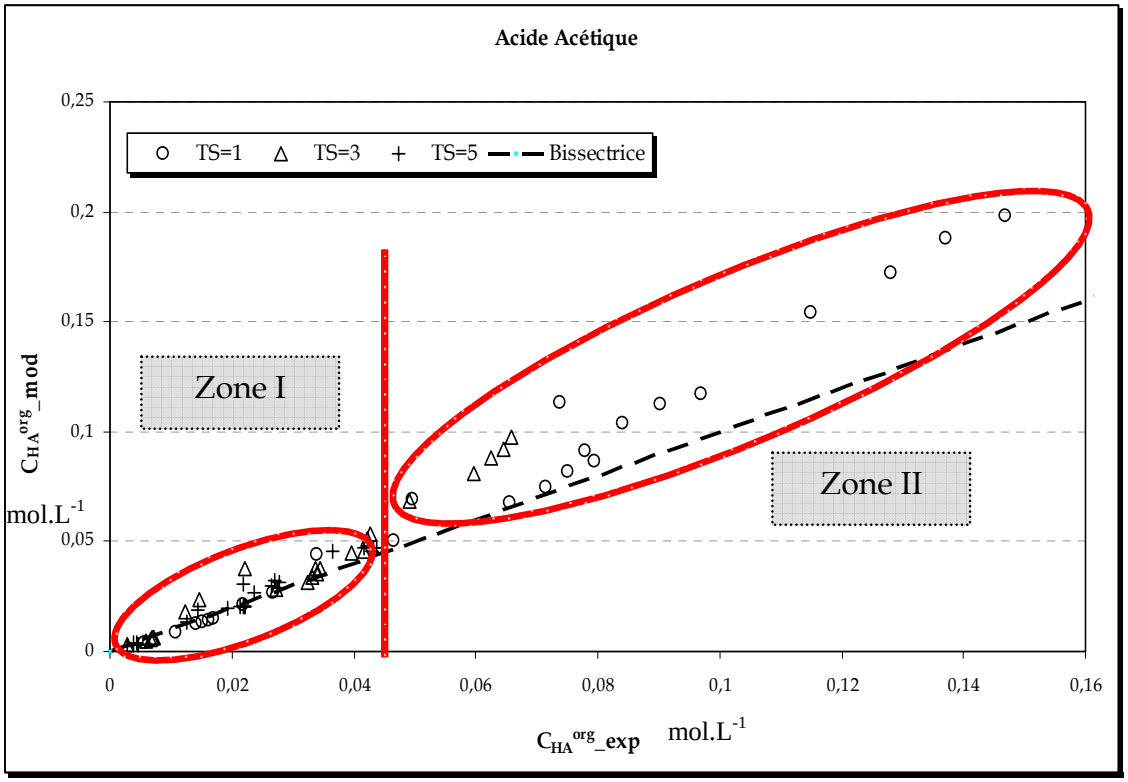


Figure 25 : Modélisation de la Concentration en Acide dans le Raffinat pour l'Acide Acétique

L'application de l' Éq.10 (après calcul de la constante de distribution physique D_{HA} avec l' Éq.13) sur les données d'équilibre de l'acide acétique conduit à la représentation de la variation de la concentration totale en acide en

phase organique. La figure 26 ci-dessus représente la modélisation de cet équilibre en fonction des concentrations en acide acétique dans la phase organique relevées expérimentalement. L'application du modèle conduit à deux zones distinctes : à faibles concentrations tous les points sont alignés sur la bissectrice (Zone I). Pour des concentrations plus élevées on note une divergence du modèle (Zone II). Cette divergence (sous-estimation des valeurs de la concentration en acide en phase organique) s'explique par le fait qu'à des concentrations plus élevées (> 0,05molL^{-1}) la fraction de l'extractant occupée en phase organique $[\overline{E:HA}]$ augmente. De ce fait, le taux d'extractant libre ϕ diminue devant 1 (rappelons que $\phi \approx 1$est la condition sine qua none pour la détermination de $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et $D_{HA(\overline{E})}$) et donc l'influence du coefficient de distribution physique due au complexe $D_{HA(\overline{E:HA})}$ n'est plus négligeable pour le calcul de la constante de distribution physique D_{HA} selon l' Éq.7.

Les acides formique, propionique et butyrique présentent pratiquement le même comportement que l'acide acétique comme cela est représenté sur l'annexe VII. Néanmoins, pour l'acide lactique (figure 27), la détermination de ces deux paramètres a été suffisante pour représenter un comportement quasi similaire à ce qui se passe expérimentalement. Tous les points à différents taux de solvant et à différentes concentrations initiales en acide sont parfaitement alignés sur la bissectrice. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'acide lactique possède un groupement OH, et donc il est moins susceptible d'être solvaté par les molécules d'extractant présentes dans la phase aqueuse, ce groupement OH lui confère un caractère hydrophile plus marqué que les autres monoacides à chaîne aliphatique.

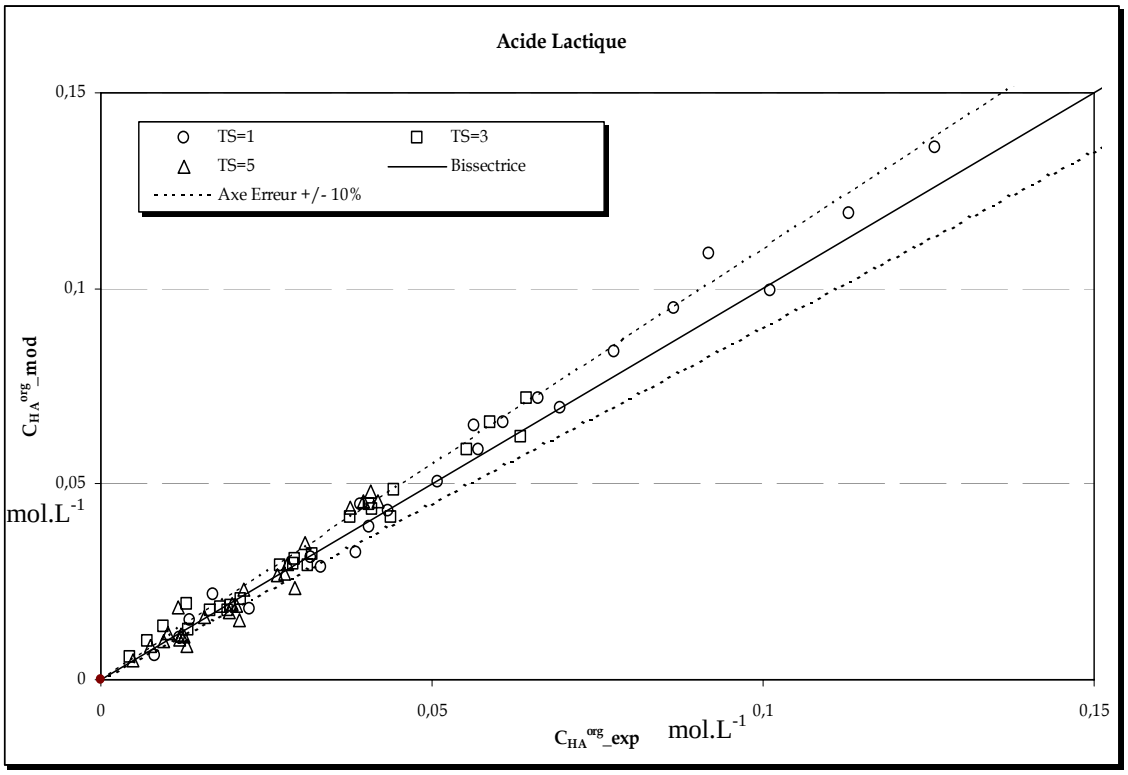


Figure 26 : Modélisation de la Concentration en Acide dans le Raffinat pour l'Acide Lactique

On peut alors conclure que le mécanisme réactionnel du transfert de l'acide lactique vers la phase organique diffère de celui des autres monoacides étudiés dans ce travail. L'extractant présent dans la phase aqueuse s'associe peu aux molécules non-dissociées d'acide et donc de complexe dans la phase aqueuse et donc peu de transfert de ces molécules vers la phase organique, l'essentiel du transfert est une extraction physique des molécules non dissociées d'acide vers la phase organique selon le schéma d'extraction modifié suivant :

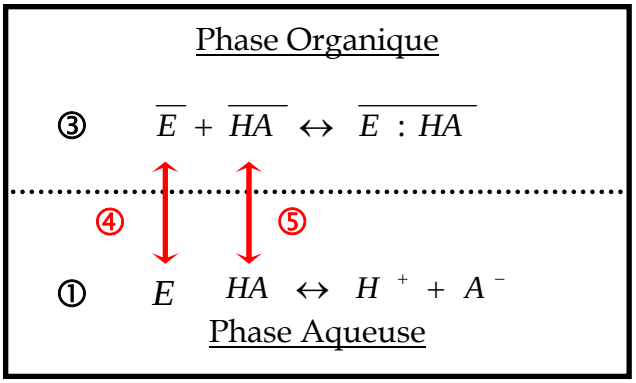


Figure 27 : Schéma Modifié du Mécanisme d'Extraction de l'Acide Lactique par Réaction dans la Phase Aqueuse.

V.6.3. Coefficient de distribution physique dû au complexe $D_{HA(\overline{E:HA})}$

L'application du modèle sur des données d'équilibre à fortes concentrations en acides s'avère approximative, comme on a vu lors du paragraphe précédent. Le comportement du système n'est plus prévisible et les calculs conduisent à une surestimation des valeurs des concentrations en phase organique à l'équilibre (cas des acides acétique, formique, propionique et butyrique). Ceci est dû à l'impact du coefficient de distribution physique dû au complexe $D_{HA(\overline{E:HA})}$ qui a été négligé.

La détermination de ce coefficient est explicitée dans l'annexe VI pour des fortes concentrations en acide à l'équilibre. Des données d'équilibre liquide-liquide pour des fortes concentrations des acides formique, acétique, propionique et butyrique ont été ainsi réalisées pour la détermination de ce paramètre (Annexe VIII).

V.7. Application du modèle

V.7.1. Influence du taux de solvant

Pour discerner de plus près l'impact du taux de solvant sur l'équilibre liquide-liquide, les paramètres du modèle ont été identifiés par rapport à chaque taux de solvant comme montré dans le tableau suivant :

Acide	Paramètres du Modèle					
	pK_a *	Taux de Solvant	$\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$	$D_{HA(\overline{E})}$	$D_{HA(\overline{E:HA})}$	$D_{HA(D)}$
Formique	3,74	1	36,13	0,0227	0,029	0,0151
		3	26,20	0,0546	0,017	
		5	32,98	0,0412	0,0146	
		1 , 3 , 5	30,26	0,0510	0,0099	
Acétique	4,79	1	73,09	0,0090	0,0198	0,0068
		3	80,28	0,0077	0,0182	
		5	68,02	0,0114	0,0202	
		1 , 3 , 5	78,91	0,0094	0,0173	
Propionique	4,79	1	501,08	0,0090	0,0065	0,0019
		3	728,12	0,0056	0,0045	
		5	738,98	0,0070	0,0034	
		1 , 3 , 5	758,98	0,0062	0,0037	
Butyrique	4,76	1	183,31	0,0394	0,0822	0,0389
		3	213,65	0,0323	0,0681	
		5	211,16	0,0391	0,0678	
		1 , 3 , 5	211,71	0,0355	0,0683	

Tableau 19 : Paramètres du Modèle par Rapport au Taux de Solvant pour les Monoacides Carboxyliques Utilisés

* Valeurs calculées utilisant Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) software V8.14 Solaris (© 1994-2006 ACD/Labs)

Si les coefficients de distribution physique dû à l'extractant et au complexe varient d'une manière faible avec le taux de solvant, la constante d'association à l'équilibre en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ dépend fortement du taux de solvant. Cet effet est d'autant plus marqué lorsqu'il s'agit des deux acides les mieux extraits ; l'acide propionique où cette constante augmente d'une valeur de 501,08 $Lmol^{-1}$ pour un taux de solvant de 1 pour atteindre une valeur de 728,12 $Lmol^{-1}$ pour un taux de solvant de 3 ; l'acide butyrique où elle passe de 183,31 $Lmol^{-1}$pour un taux de solvant de 1 en s'établissant à 213,65 $Lmol^{-1}$ pour un taux de solvant de 3.

V.7.2. Influence du taux d'extractant libre

La figure 29 suivante représente l'évolution du taux d'extractant libre ϕ en fonction de la concentration totale (analytique) en acide dans la phase aqueuse à l'équilibre pour les différents monoacides objets de cette étude. Il apparaît que pour les monoacides aliphatiques : c'est la longueur de la chaîne du radical carboné qui détermine l'ordre d'extraction. Ainsi pour une concentration en acide dans la phase aqueuse proche de 1$molL^{-1}$ la fraction d'extractant libre en phase organique est sous la valeur de 0,1 pour l'acide butyrique et s'approche des valeurs 0,3 - 0,5 - 0,53 et 0,7 pour les acides propionique, acétique, formique et lactique respectivement.

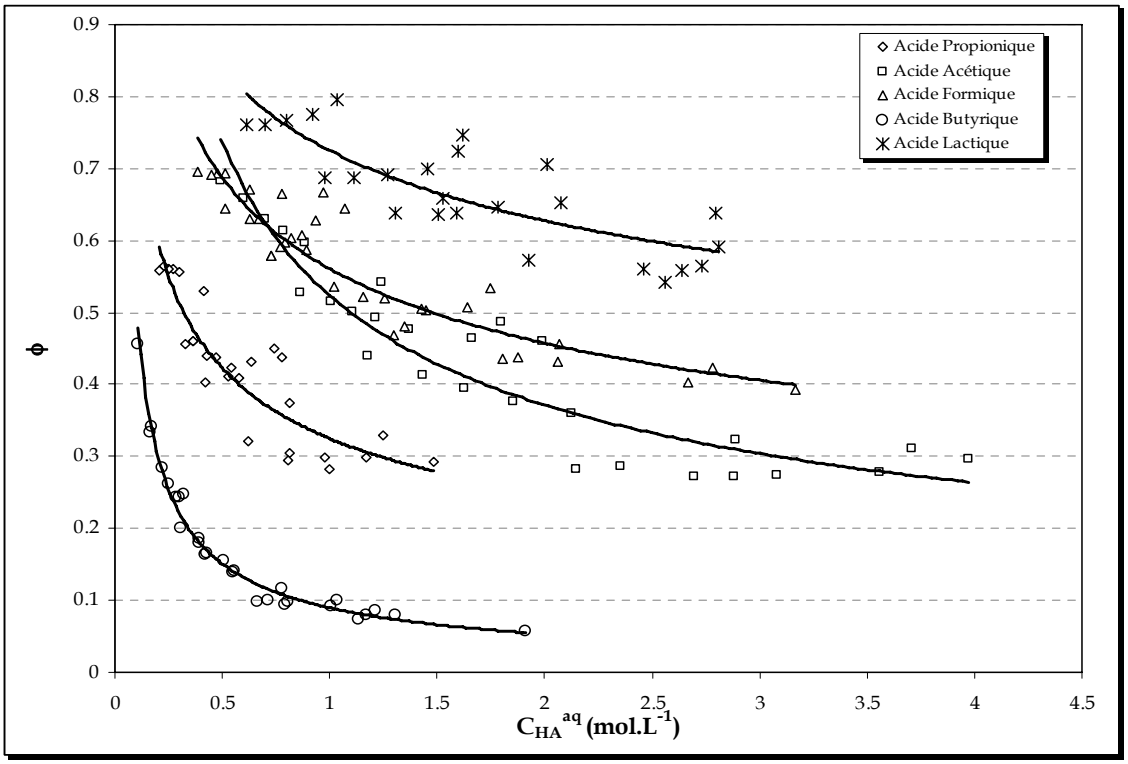


Figure 28: Taux d'Extractant Libre en Fonction de la Concentration en Acide à l'Équilibre dans les Raffinats pour les Monoacides Carboxyliques Utilisés.

L'acide lactique possède trois atomes de carbone dans sa chaîne carboné cependant il s'extrait moins bien que l'acide formique, la présence du groupement OH dans sa chaîne carbonée diminue fortement le pouvoir extractant du TBP vis-à-vis de cet acide.

V.7.3. Validation du modèle sur des faibles et fortes concentrations

A ce stade, toutes les constantes et paramètres du modèle ont été identifiés. La validation du modèle peut être réalisée sur toutes les données d'équilibre. Les deux figures (29 et 30) suivantes montrent un exemple de modélisation de l'évolution de la concentration en acide acétique dans la phase organique à l'équilibre. Les données d'équilibre liquide-liquide correspondent à quatre concentrations initiales faibles (0,020-0,126-0,158 et 0,250 $molL^{-1}$) et 3 taux de solvant (1, 3 et 5) ainsi que deux concentrations initiales fortes en acide (2,2 et 4,45 $molL^{-1}$) avec deux taux de solvant de 1 et de 2.

Le modèle permet de représenter assez fidèlement les résultats expérimentaux. Une fois le coefficient de distribution physique dû au complexe $D_{HA(\overline{E:HA})}$ déterminé, on ne constate plus cette divergence du modèle au niveau des fortes concentrations et la majorité des points sont alignés sur la bissectrice avec des erreurs relatives qui ne dépassent pas les 10%.

Une seconde remarque concernant le taux de solvant peut être avancée ; ce sont les taux de solvant faibles qui accordent des valeurs plus importantes de la concentration en acide à l'équilibre pour une même concentration initiale en acide, l'emploi de taux de solvant élevés n'accroît pas la quantité d'acide extrait.

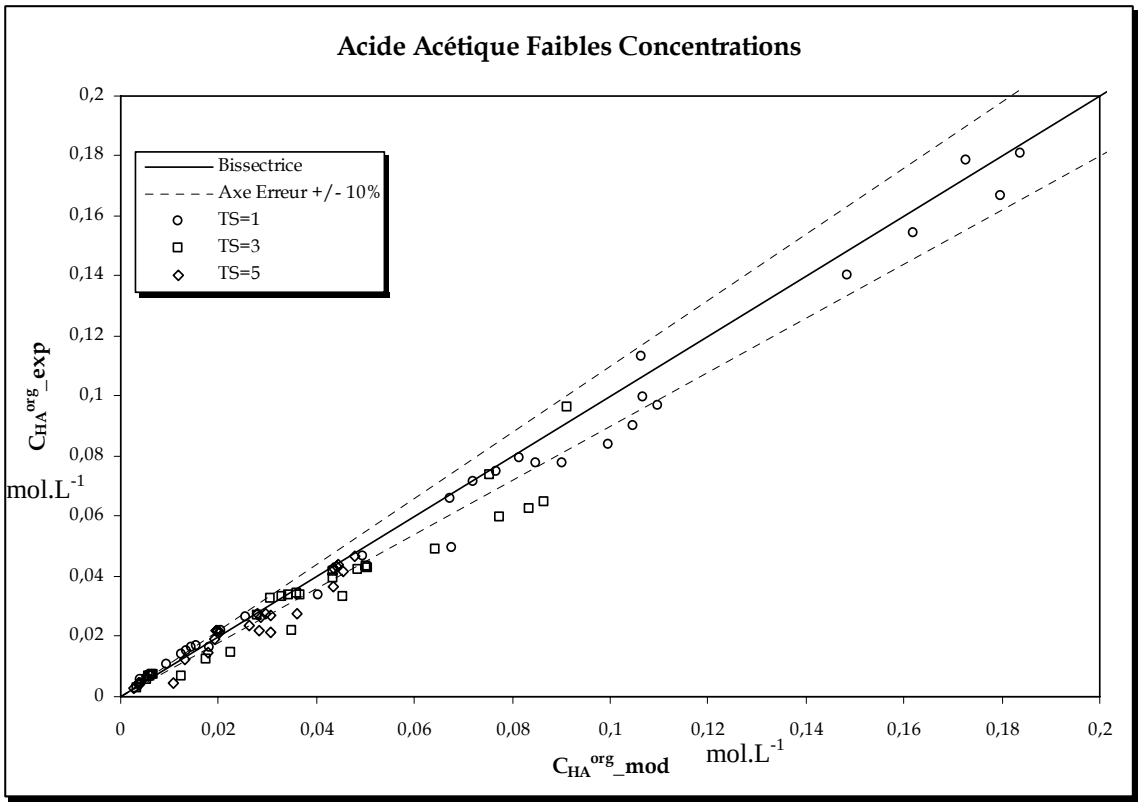


Figure 29 : Validation du Modèle pour de Faibles Concentrations Initiales en Acide Acétique

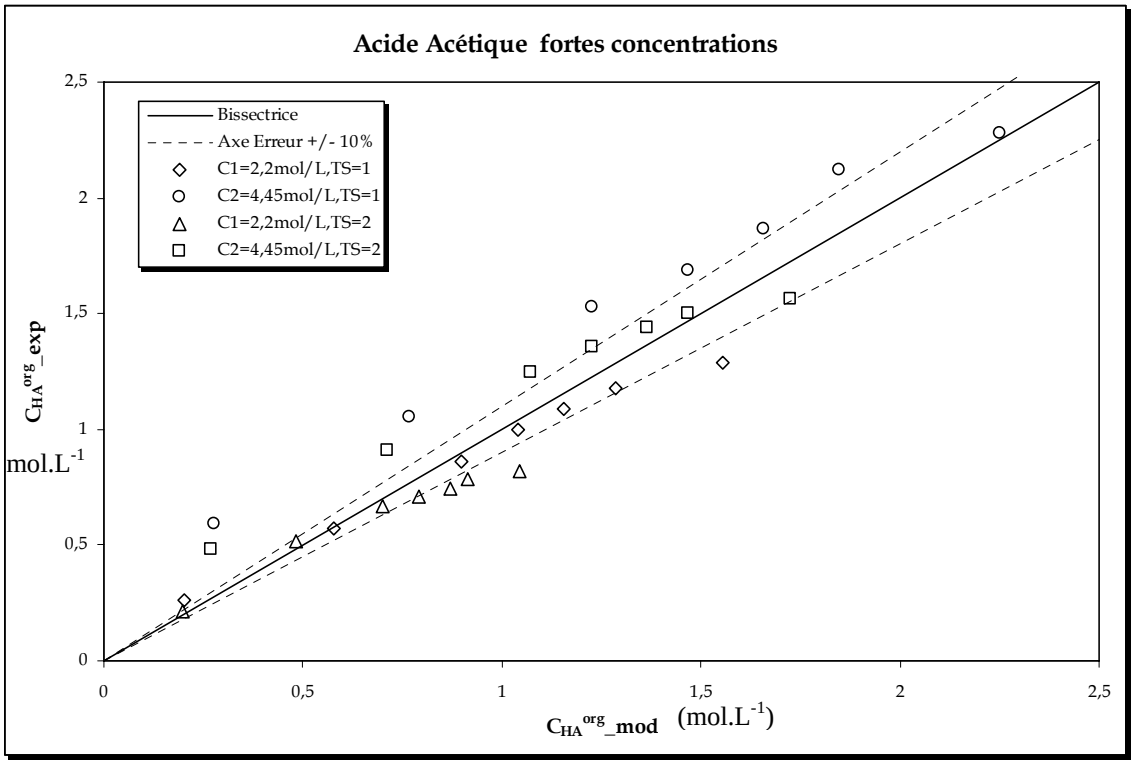


Figure 30 : Validation du Modèle pour de Fortes Concentrations Initiales en Acide Acétique

La validation du modèle sur les données d'équilibre à fortes et faibles concentrations initiales en acide pour les autres monoacides (Formique, Lactique, Propionique et Butyrique) figurent sur l'annexe IX. Les mêmes remarques et conclusions dressées auparavant peuvent être tirées pour ces acides.

V.7.4. Calcul du coefficient de distribution global de l'acide

Comme énoncé auparavant, le coefficient de distribution globale de l'acide s'écrit :

$$R_{CHA} = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}[\overline{E}]D_{HA}[HA]}{K_{R(E:HA)}[E][HA]+[HA]+[A^-]} + \frac{D_{HA}[HA]}{K_{R(E:HA)}[E][HA]+[HA]+[A^-]}$$

Tous les paramètres figurant dans cette équation ayant été déterminés a posteriori lors de l'élaboration du modèle, la détermination de la constante d'association à l'équilibre en phase aqueuse $K_{R(E:HA)}$ peut alors être effectuée.

Cette constante traduit l'association des molécules non-dissociées d'acide avec l'extractant libre présent dans la phase aqueuse. Sa détermination quantitative peut s'effectuer en comparant les valeurs expérimentales du pH et celles calculées. La méthode de détermination de cette constante est formulée dans l'Annexe VI.

Le tableau suivant résume les valeurs de cette constante ainsi calculée.

Acide	pKa	$K_{R(E:HA)}$ (L mol^{-1})
Formique	3,74	15,45
Acétique	4,79	1,60
Propionique	4,79	22,33
Butyrique	4,76	6,64

Tableau 20 : Constante d'Association à l'Équilibre en Phase Aqueuse $K_{R(E:HA)}$ pour les Monoacides Utilisés.

La diminution du coefficient de distribution s'effectue relativement rapidement avec l'augmentation de la concentration en acide dans la phase aqueuse, et ceci quel que soit le pourcentage volumique en Tributylphosphate utilisé. Cependant, cette diminution est plus perceptible pour des concentrations élevées en TBP. Les figures 32 et 33 montrent cet effet pour l'acide butyrique.

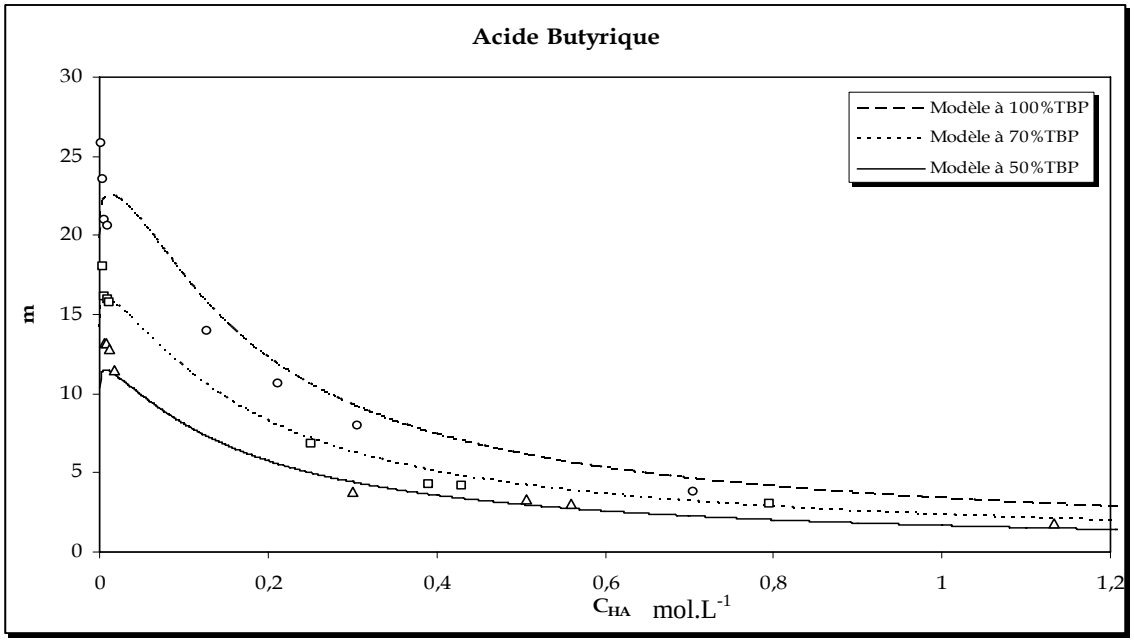


Figure 31 : Coefficient de Distribution Global pour l'Acide Butyrique
Valeurs Expérimentales du coefficient de distribution pour :
Δ 50% vol. TBP et 70% vol. Dodecane
□ 70% vol. TBP et 40% vol. Dodecane
O 100% vol. TBP et 20% vol. Dodecane

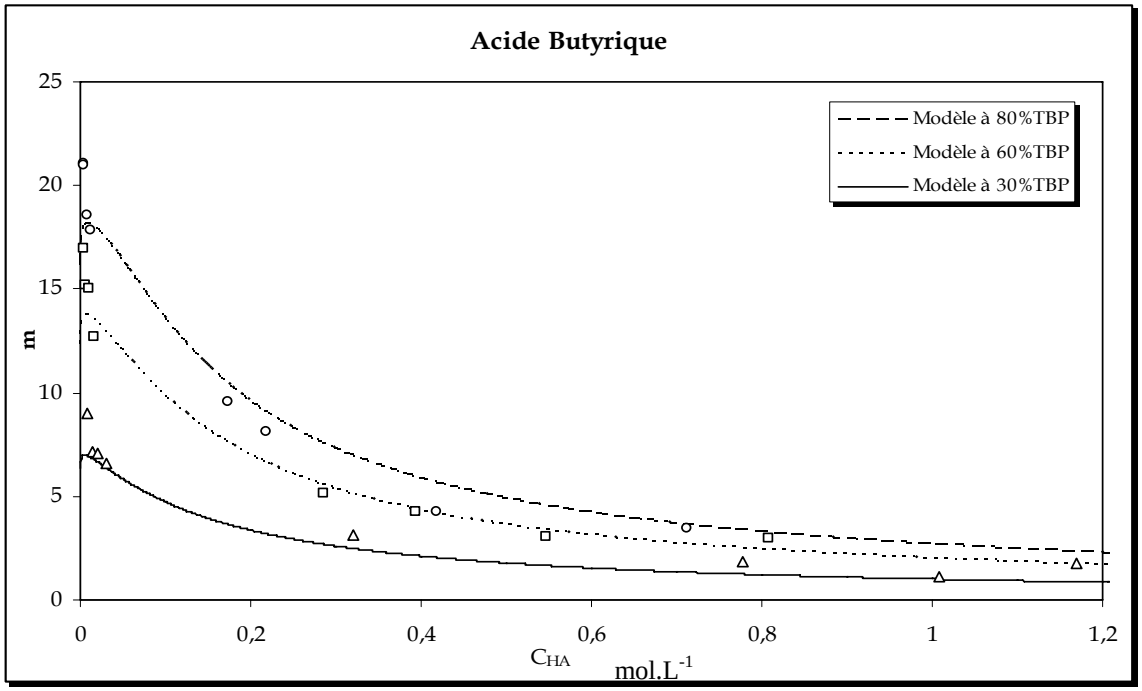


Figure 32 : Coefficient de Distribution Global pour l'Acide Butyrique
Valeurs Expérimentales du coefficient de distribution pour :
Δ 30% vol. TBP et 70% vol. Dodecane
□ 60% vol. TBP et 40% vol. Dodecane
O 80% vol. TBP et 20% vol. Dodecane

V.8. Conclusion

La refonte des hypothèses du modèle de réaction à l'interface a permis de proposer celui de la réaction dans la phase aqueuse.

L'application de la loi de Nernst nous a conduit à différencier le coefficient de distribution (coefficient dépendant de la température, composition, …) et la constante de partage (constante thermodynamique) et à en déduire la relation qui les lie dans le cas de l'extraction d'un acide carboxylique.

Une autre section a été consacrée à la présentation du mécanisme réactionnel qui suppose la présence de trois équilibres chimiques couplés au trois transferts purement physiques durant l'extraction du monoacide.

Une fois que tous les mécanismes du modèle ont été développés, la construction du modèle a permis la détermination de toutes les constantes et les paramètres du modèle à partir des données expérimentales.

Le modèle ainsi élaboré représente fidèlement les données d'équilibre (concentration en acide dans l'extrait et coefficients de distribution) pour les cinq acides objet de l'étude. Il a permis aussi de relever une différence dans le mécanisme réactionnel régissant l'extraction de l'acide lactique par rapport aux autre monoacides.

Le modèle ainsi élaboré permet d'avoir accès à de nombreux paramètres qui ne peuvent pas être obtenus expérimentalement (concentration en complexe, concentration en molécules non-dissociées d'acide, concentration en protons H^+ …).

CHAPITRE VI.

VALIDATION ET EXTRAPOLATION DU MODELE AU CAS D'EXTRACTION DE DEUX ACIDES

CHAPITRE VI. ---------- **121**

VALIDATION ET EXTRAPOLATION DU MODELE AU CAS D'EXTRACTION DE DEUX ACIDES ---------- **121**

VI.1. INTRODUCTION ---------- 123
VI.2. POSITION DU PROBLÈME ---------- 123
VI.3. MELANGE D'ACIDE ACETIQUE ET D'ACIDE FORMIQUE ---------- 123
VI.4. MELANGE D'ACIDE ACETIQUE ET D'ACIDE PROPIONIQUE ---------- 126
VI.5. MELANGE D'ACIDE BUTYRIQUE ET D'ACIDE PROPIONIQUE ---------- 129
V.6. EXTRAPOLATION DU MODELE ---------- 132
VI.7. CONSTRUCTION DU MODELE ---------- 133
VI.7.1. Coefficient de Distribution Global ---------- 133
VI.7.2. Concentration du Complexe (produit d'interaction) ---------- 134
VI.7.3. Taux d'Extractant Libre ---------- 135
VI.7.4. Constante de distribution ---------- 136
VI.7.5. Concentration des Protons $[H^+]$: ---------- 136
VI.8. RESOLUTION DU MODELE ---------- 137
VI.9. VALIDATION DU MODELE ---------- 140
VI.10. CONCLUSION ---------- 142

VI.1. Introduction

L'objet principal de ce chapitre et de valider (vérifier) le modèle de réaction dans la phase aqueuse en généralisant son application dans le cas de l'extraction de deux acides carboxyliques. Rappelant à ce niveau, qu'après avoir compris les mécanismes d'extractions des monoacides carboxyliques par le système Tributylphosphate- Dodécane, l'enjeu principal est d'arriver à optimiser les conditions opératoires pour séparer ces acides à partir d'effluents aqueux engendrés par les industrie agro-alimentaire (canne à sucre…) ou papetière.

Cependant, cette démarche d'optimisation n'est possible qu'après élaboration d'un modèle capable de prédire les équilibres Liquide-Liquide lors du transfert de ces acides vers la phase organique. Ce chapitre est dédié à l'élargissement de ce modèle au cas de l'extraction de deux acides carboxyliques.

VI.2. Position du Problème

Dans le chapitre précédent, le détail des mécanismes d'extraction d'un monoacide carboxylique par le système Tributylphosphate-Dodécane a révélé la présence de trois équilibres chimiques couplés aux trois transferts physiques durant le processus d'extraction. Tous les paramètres et constantes du système étudié ont été déterminés via l'application de la loi d'action de masse. La question qui se pose au stade actuel : qu'en est-il du comportement de ce système lorsqu'on réalise une extraction d'une solution contenant deux acides ? En d'autres termes est ce que l'extraction d'un acide influe sur l'extraction de l'autre par formation d'autre type de liaisons, par différence d'acidité entre les deux acides… ?

Pour répondre à ces questions, on a procédé à différentes expériences avec des solutions aqueuses « modèle » contenant deux monoacides carboxyliques.

VI.3. Mélange d'acide acétique et d'acide formique

Le choix du couple acide acétique – acide formique se justifie par le fait que ces deux acides présentent une « extractabilité » à peu près similaire, par contre l'acide formique présente une acidité plus marquée que l'acide acétique (pKa(acide formique)= 3,74; pKa(acide acétique)= 4,79).

Des expériences sont réalisées dans des conditions identiques à celles de l'extraction de ces deux acides pris individuellement notamment en ce qui concerne la concentration initiale en acide. Ces expériences ont été envisagées avec trois taux de solvant (0,5 , 1 et 2) et des concentrations initiales en acide

proches de 0,1 mol L^{-1}, et avec 5 concentrations en extractant (Tributylphosphate).

Les deux tableaux suivants présentent les résultats de l'extraction des acides formique et acétique pris seuls dans la phase aqueuse avec une concentration initiale proche de 0,1 mol L^{-1}.

Acide Formique	C_{in} = 0,102 mol L^{-1}	pH_{in} = 2,28	
Taux de solvant	% TBP (vol)	m	pH
1	0	0,0120	2,28
	10	0,277	2,32
	30	0,753	2,38
	50	1,130	2,46
	60	1,400	2,50
	70	1,630	2,52
	80	2,180	2,53

Tableau 21 : Résultat d'Extraction de l'Acide Formique pris Individuellement.

Acide Acétique	C_{in} = 0,126 mol L^{-1}	pH_{in} = 2,79	
Taux de solvant	% TBP (vol)	m	pH
1	0	0,0067	2,79
	10	0,211	2,85
	30	0,589	2,90
	50	1,09	3,02
	60	1,34	3,05
	70	1,54	3,07
	80	1,81	3,09

Tableau 22 : Résultat d'Extraction de l'Acide Acétique pris Individuellement.

Les résultats de l'extraction réalisée avec le mélange Acétique – Formique sont présentés sur le tableau suivant :

Taux de Solvant	% TBP (vol)	pH	m (AF)	m (AA)	β^*	E (AF)	E (AA)	$\overline{P}_{AF}$	P_{AA}
1/2	10	2,53	0,200	0,198	1,01	9,74	9,65	55,90	44,33
	30	2,53	0,621	0,562	1,11	23,69	21,93	57,58	44,87
	50	2,55	1,212	1,026	1,18	39,49	35,58	58,24	45,86
	60	2,58	1,473	1,207	1,22	46,03	41,13	58,44	46,46
	80	2,59	2,052	1,607	1,28	54,29	48,19	58,60	47,42
1	10	2,46	0,176	0,175	1,01	15,61	15,54	55,79	44,33
	30	2,56	0,615	0,552	1,11	38,09	35,57	57,37	45,29
	50	2,59	1,152	0,975	1,18	54,76	50,61	57,62	46,49
	60	2,61	1,455	1,214	1,20	60,47	56,07	57,54	46,92
	80	2,65	2,231	1,793	1,24	70,11	65,34	57,42	47,98
2	10	2,64	0,186	0,184	1,01	27,12	26,89	55,89	44,39
	30	2,68	0,679	0,610	1,11	57,61	54,95	56,85	45,81
	50	2,75	1,313	1,128	1,16	73,16	70,09	56,75	47,00
	60	2,77	1,624	1,378	1,18	77,13	74,10	56,68	47,40
	80	2,85	2,251	1,883	1,19	82,92	80,25	56,49	47,92

Tableau 23 : Résultat d'Extraction pour le Mélange Acide Acétique – Acide Formique.
Avec $C_{initiale}$ (Acide Acétique) = 0,103 mol L^{-1}
$C_{initiale}$ (Acide Formique) = 0,129 mol L^{-1}

Les deux figures suivantes donnent les coefficients de partage de chacun des acides (Formique et Acétique) pris individuellement ainsi qu'en mélange. On remarquera alors que le comportement général de l'extraction d'un seul acide ne diffère guère de son comportement dans le cas de l'extraction du mélange.

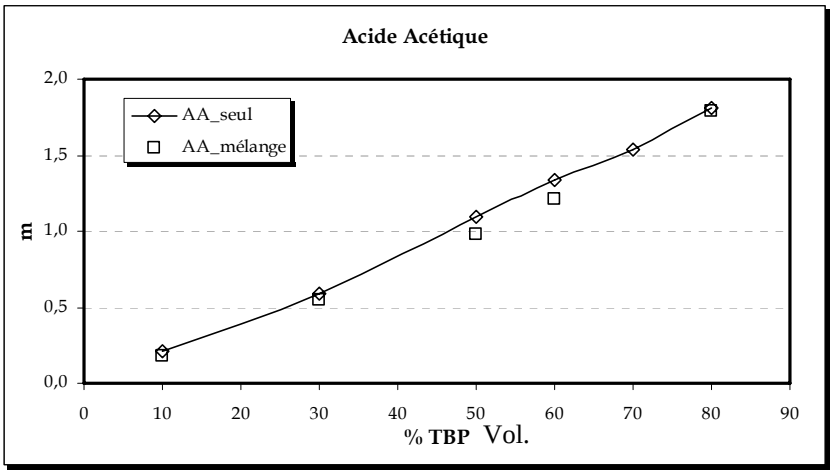


Figure 33 : Coefficient de Partage de l'Acide Acétique Seul et Mélangé avec L'Acide Formique.

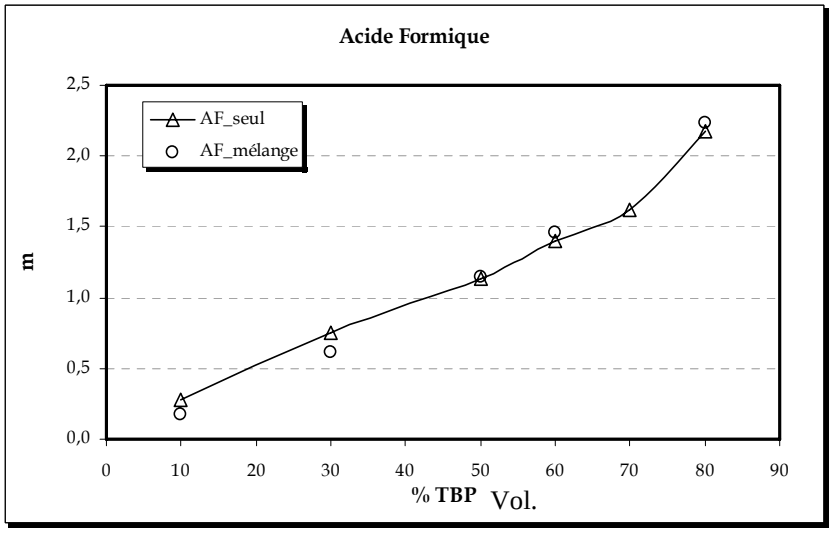


Figure 34 : Coefficient de Partage de l'Acide Formique Seul et Mélangé avec L'Acide Acétique.

La Figure 35 présente les paramètres de suivi de l'extraction des deux acides formique et acétique à un taux de solvant de 1.

On remarque que les pourcentages d'acide extrait augmentent avec la concentration en Tributylphosphate utilisée pour les deux acides, et comme l'acide acétique présente des coefficients de partage un peu moins importants que ceux de l'acide formique, on s'est intéressé au suivi de sa pureté en phase aqueuse (en vue d'une éventuelle séparation).

Concernant les puretés (en phase aqueuse pour l'acide acétique et en phase organique pour l'acide formique), on remarque qu'elles sont constantes

et varient peu en fonction de la concentration en Tributylphosphate. Ces valeurs de pureté se situent autour de 46% pour l'acide acétique et de 57% pour l'acide formique.

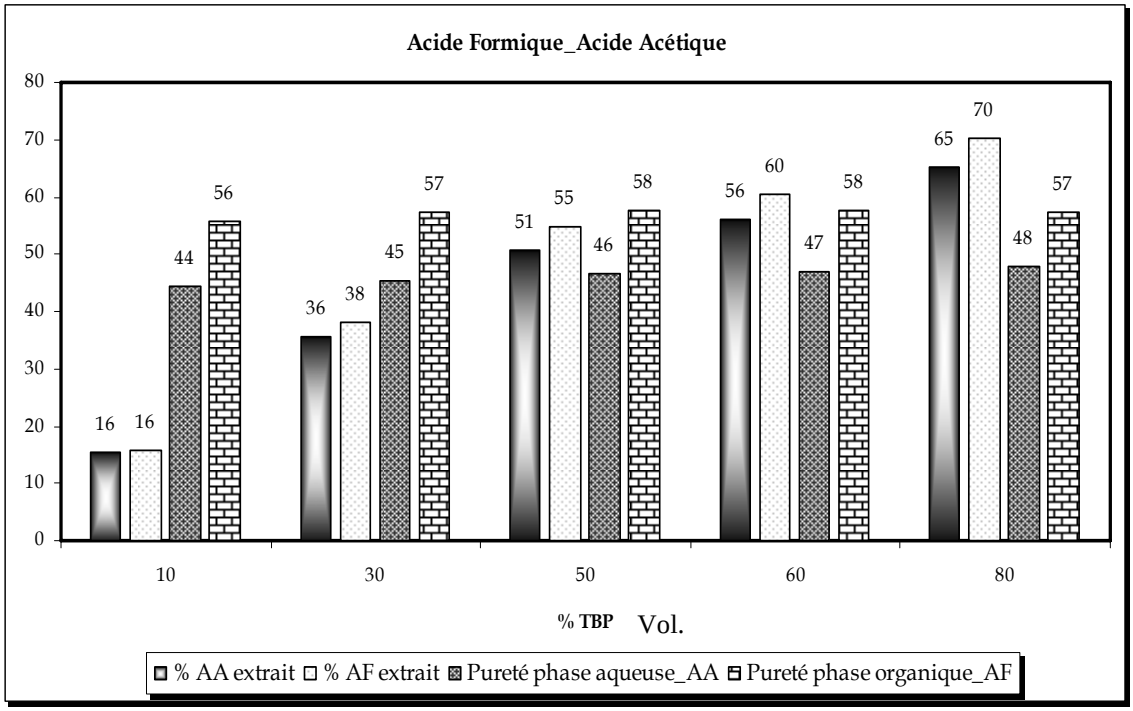


Figure 35 : Paramètres de Suivi de l'Extraction des Acides Acétique et Formique

VI.4. Mélange d'Acide Acétique et d'Acide Propionique

Contrairement au premier cas de mélange, ces deux acides présentent une acidité équivalente (*pKa* (Acide Acétique) = 4,75 ; *pKa* (Acide Propionique) = 4,87), mais leur comportement diffère au cas individuel (c'est l'acide Propionique qui est le mieux extrait).

Conformément au premier cas, on a essayé de rester dans des conditions opératoires semblables aux cas d'extraction des acides (Acétique et Propionique) seuls, et les taux de solvants de 0,5 ; 1 et 2 ont été retenus.

Le tableau suivant présente les coefficients de partage de l'acide propionique en fonction de la concentration en Tributylphosphate pour une concentration initiale de 0,128 mol L^{-1}.

Acide Propionique	C_{in} = 0,128 mol L^{-1} pH_{in} = 2,81		
Taux de solvant	% TBP (vol)	M	pH
1	0	0,00032	2,89
	10	0,836	2,93
	30	1,562	3,06
	50	3,811	3,16
	60	6,158	3,21
	70	7,172	3,25
	80	8,140	3,32

Tableau 24 : Résultat d'Extraction de l'Acide Propionique pris Individuellement.

Pour l'acide acétique voir Tableau 22.

Taux de Solvant	% TBP (vol)	pH	m (AP)	m (AA)	$\beta*$	E (AP)	E (AA)	$\overline{P}_{AP}$	P_{AA}
1/2	10	2,8	0,633	0,188	3,37	25,43	9,19	72,80	55,72
	30	2,86	2,019	0,509	3,97	50,23	20,29	70,55	62,34
	50	2,89	3,253	0,876	3,71	63,66	32,05	65,78	65,90
	60	2,92	4,225	1,125	3,76	67,87	36,00	64,59	67,31
	80	2,93	5,160	1,529	3,37	73,53	45,15	61,18	68,17
1	10	2,83	0,577	0,136	4,23	37,77	12,54	74,46	59,23
	30	2,92	2,378	0,602	3,95	70,40	37,56	64,46	68,55
	50	2,97	3,962	1,024	3,87	81,41	53,09	59,74	72,28
	60	3	4,894	1,292	3,79	84,40	58,82	58,13	73,17
	80	3,03	7,098	1,708	3,57	88,17	67,61	55,79	73,89
2	10	2,9	0,706	0,155	4,56	59,45	24,31	70,29	65,86
	30	2,98	2,484	0,581	4,28	83,24	53,73	59,98	74,05
	50	3,05	4,267	1,076	3,96	89,86	69,09	55,72	75,91
	60	3,07	4,569	1,263	3,62	91,11	73,92	54,39	75,20
	80	3,18	5,759	1,664	3,46	93,07	79,52	53,11	75,34

Tableau 25 : Résultat d'Extraction pour le Mélange Acide Acétique – Acide Propionique.
Avec $C_{initiale}$ (Acide Acétique) = 0,125 mol L^{-1}
$C_{initiale}$ (Acide Propionique) = 0,121 mol L^{-1}

Le tableau ci-dessus présente les résultats de l'extraction des deux acides (Propionique et Acétique). Les mêmes remarques que dans le cas précédent peuvent être tirées quand à la concordance entre les coefficients de partage mesurés au cas individuel (comme montré sur la figure suivante), pour l'acide acétique. Le facteur de séparation $\beta*$ varie légèrement en fonction de la concentration en Tributylphosphate utilisée, ceci est dû particulièrement à la présence de l'acide propionique dont le comportement diffère du cas individuel.

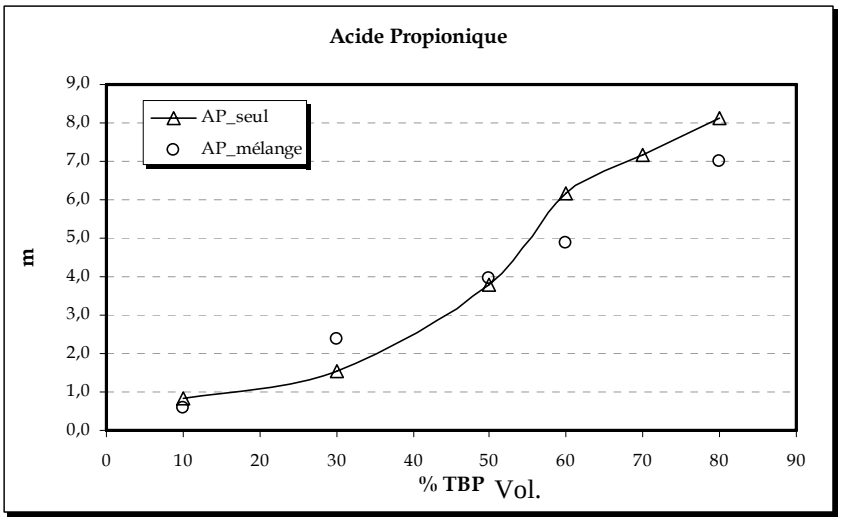


Figure 36 : Coefficient de Partage de l'Acide Propionique Seul et Mélangé avec L'Acide Acétique.

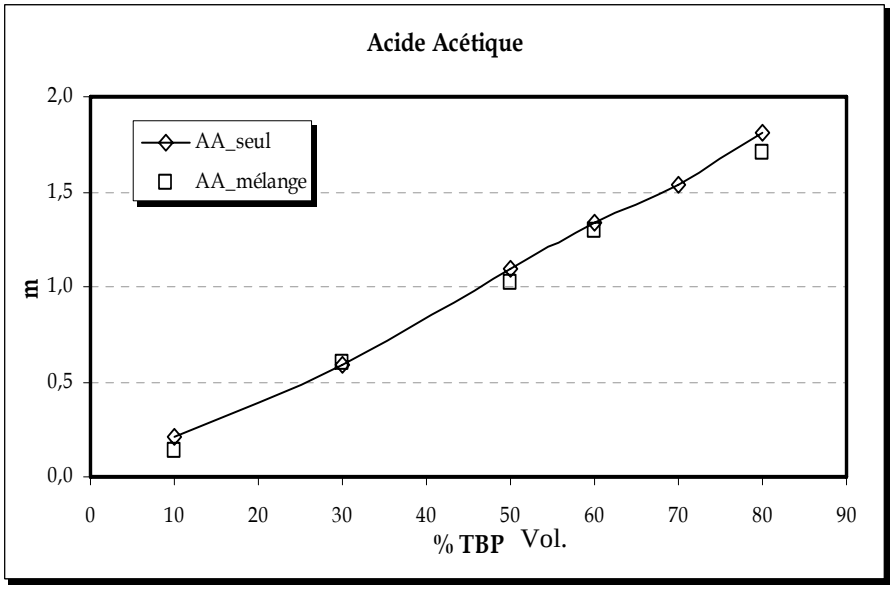


Figure 37 : Coefficient de Partage de l'Acide Acétique Seul et Mélangé avec L'Acide Propionique.

Les deux figures ci-dessus, représentent les coefficients de partage de l'acide propionique et l'acide acétique au cas individuel et en mélange, les valeurs ainsi mesurées de ce coefficient sont proches surtout pour l'acide acétique (faible coefficient de distribution). Par contre l'acide propionique diffère du cas individuel en présentant des valeurs du coefficient de partage supérieures ou égales pour des pourcentages en TBP inférieurs à 50% et des valeurs inférieures lorsque le pourcentage en TBP est supérieur

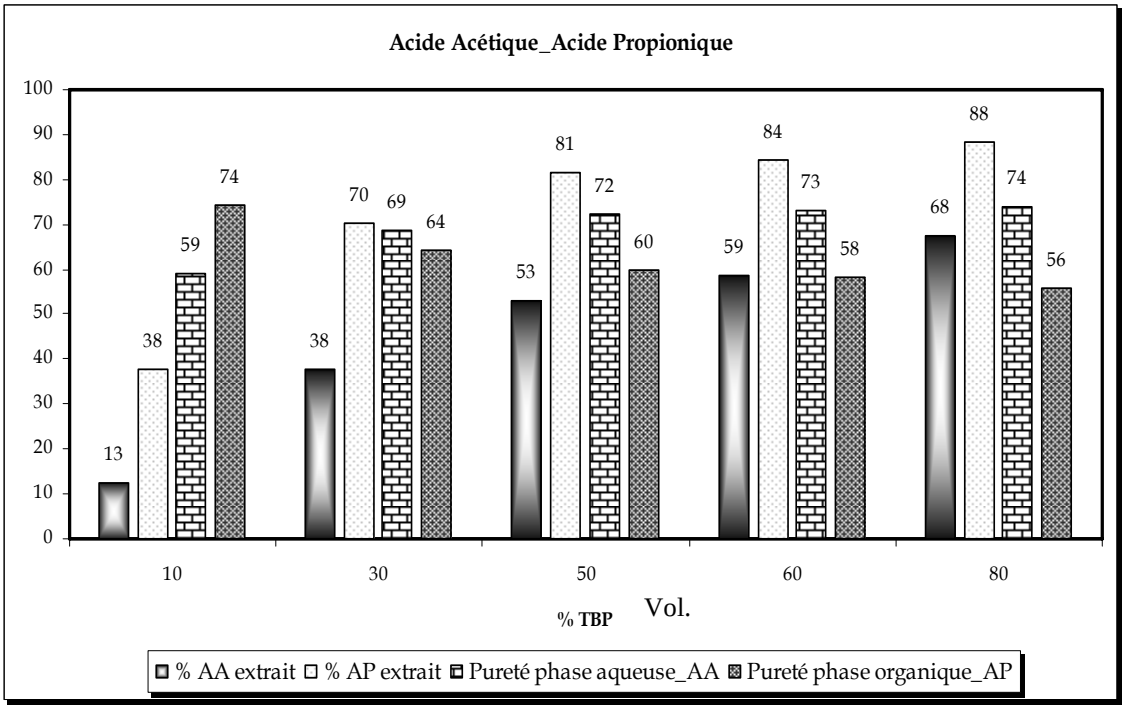


Figure 38 : Paramètres de Suivie de l'Extraction des Acides Acétique et Propionique

L'extraction des acides acétique et propionique est relativement différente de l'extraction du mélange acétique – formique. L'augmentation du pourcentage d'acide extrait est fonction de l'accroissement de la concentration en Tributylphosphate, et les valeurs de ces pourcentages pour l'acide acétique sont similaires à celles rencontrées dans le cas du mélange acétique – formique.

Concernant les puretés en acides relevées (en phase aqueuse pour l'acide acétique et en phase organique pour l'acide propionique), contrairement au mélange acétique – formique, ne sont plus constantes mais la pureté en acide acétique augmente tandis que celle de l'acide propionique diminue en fonction de la concentration en Tributylphosphate utilisée.

VI.5. Mélange d'Acide Butyrique et d'Acide Propionique

Ces deux acides présentent une affinité importante vis-à-vis du Tributylphosphate (coefficients de distribution importants avec un avantage pour l'acide butyrique), de plus ils présentent une acidité équivalente (*pKa* (Acide Butyrique) = 4,82 ; *pKa* (Acide Propionique) = 4,87).

Acide Butyrique	C_{in} = 0,117 mol L^{-1}	pH_{in} = 2,92	
Taux de solvant	% TBP (vol)	m	pH
1	0	0,0446	2,95
	10	2,12	3,53
	30	7,13	3,57
	50	12,8	3,87
	60	15,2	4,00
	70	16,1	4,04
	80	21,0	4,09

Tableau 26 : Résultat d'Extraction de l'Acide Butyrique pris Individuellement.

Pour l'acide propionique voir Tableau 24.

Le tableau ci-dessus présente les résultats d'extraction de l'acide butyrique seul à une concentration initiale proche de 0,1 mol L^{-1} et un taux de solvant de 1.

Dans le cas précédent (mélange acide acétique – acide propionique), on a souligné la différence concernant les coefficients de distribution de l'acide propionique (fort coefficient de distribution) par rapport au cas individuel, ce constat se retrouve ici sur les deux figures suivantes et les résultats mentionnés sur le tableau 28. Tout laisse à penser alors que l'extraction d'un acide monocarboxylique à fort coefficient de partage, lorsqu'il est mélangé à un autre acide, diffère du cas de son extraction lorsqu'il est seul dans la phase aqueuse.

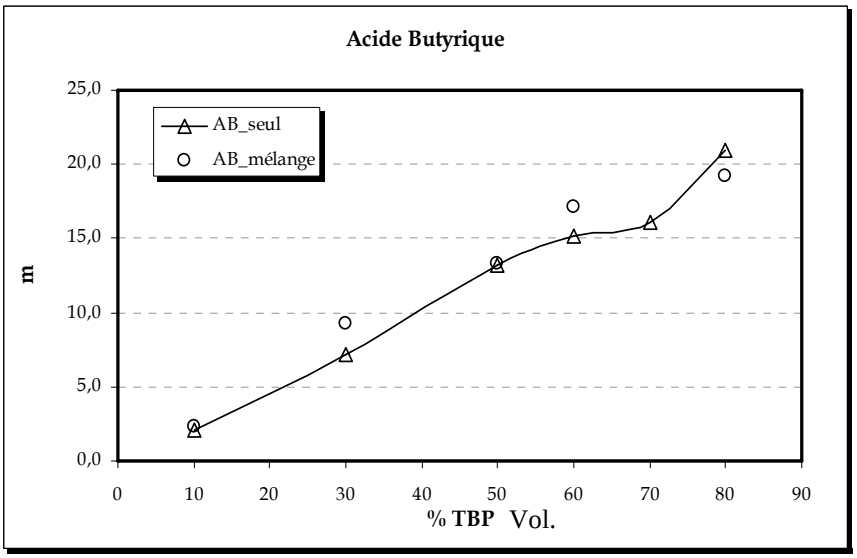


Figure 39 : Coefficient de Partage de l'Acide Butyrique Seul et Mélangé avec L'Acide Propionique.

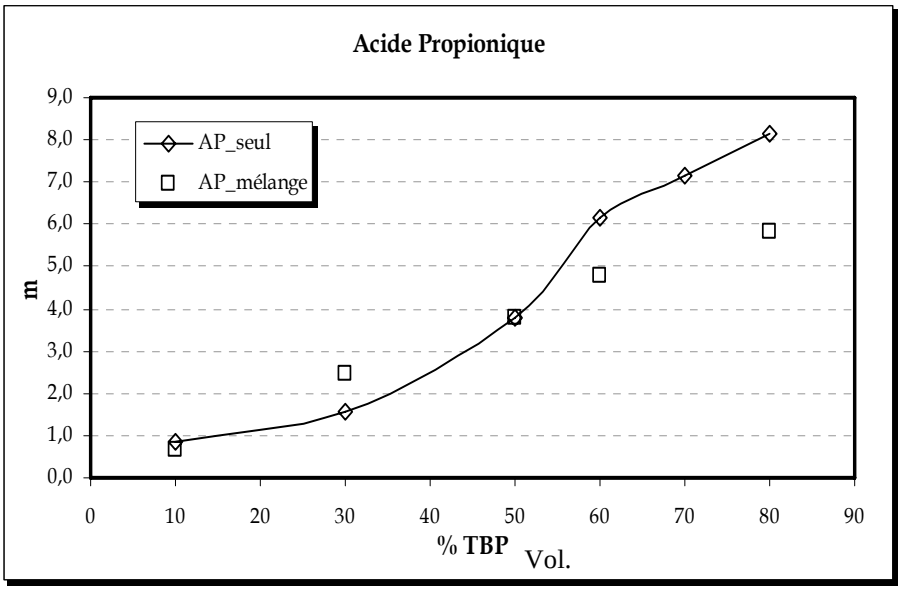


Figure 40 : Coefficient de Partage de l'Acide Propionique Seul et Mélangé avec L'Acide Butyrique.

Taux de Solvant	% TBP (vol)	pH	m (AB)	m (AP)	β^*	E (AB)	E (AP)	$\overline{P}_{AB}$	P_{AP}
1/2	10	2,84	2,202	0,635	3,47	54,24	25,48	66,32	63,78
	30	2,92	7,595	2,068	3,67	80,35	52,69	58,51	72,25
	50	2,98	12,181	3,519	3,46	87,58	67,08	54,70	74,14
	60	2,99	14,926	4,230	3,53	89,63	71,01	53,86	75,14
	80	3,03	16,010	5,273	3,04	90,87	76,62	52,31	73,46
1	10	2,85	2,358	0,648	3,64	72,27	41,71	61,57	69,44
	30	2,95	9,201	2,474	3,72	90,63	72,23	53,71	76,22
	50	3,05	13,367	3,800	3,52	93,66	80,77	51,75	76,64
	60	3,08	17,147	4,780	3,59	94,99	84,08	51,09	77,45
	80	3,1	19,256	5,804	3,32	95,51	86,51	50,52	76,47
2	10	2,87	2,531	0,663	3,82	84,02	57,94	57,28	74,00
	30	3,03	9,234	2,415	3,82	95,22	83,90	51,21	78,46
	50	3,16	12,700	3,909	3,25	96,61	89,76	49,88	76,55
	60	3,19	15,278	4,637	3,29	97,27	91,54	49,56	77,03
	80	3,35	17,785	6,002	2,96	97,74	93,58	49,13	75,42

Tableau 27 : résultat d'extraction du mélange acide butyrique – acide propionique.
Avec $C_{initiale}$ (Acide Propionique)= 0,122 mol L^{-1}
$C_{initiale}$ (Acide Butyrique) = 0,123 mol L^{-1}

Sur la figure suivante, le pourcentage en acide extrait (pour les deux acides objet d'étude) augmente au fur et à mesure qu'on augmente la concentration en Tributylphosphate. L'acide butyrique apparaît évidement le mieux extrait dans le cas du mélange, néanmoins, sa pureté ne dépasse pas 62% dans le meilleur des cas, tandis que la pureté en phase aqueuse de l'acide propionique se situe aux alentours de 75%.

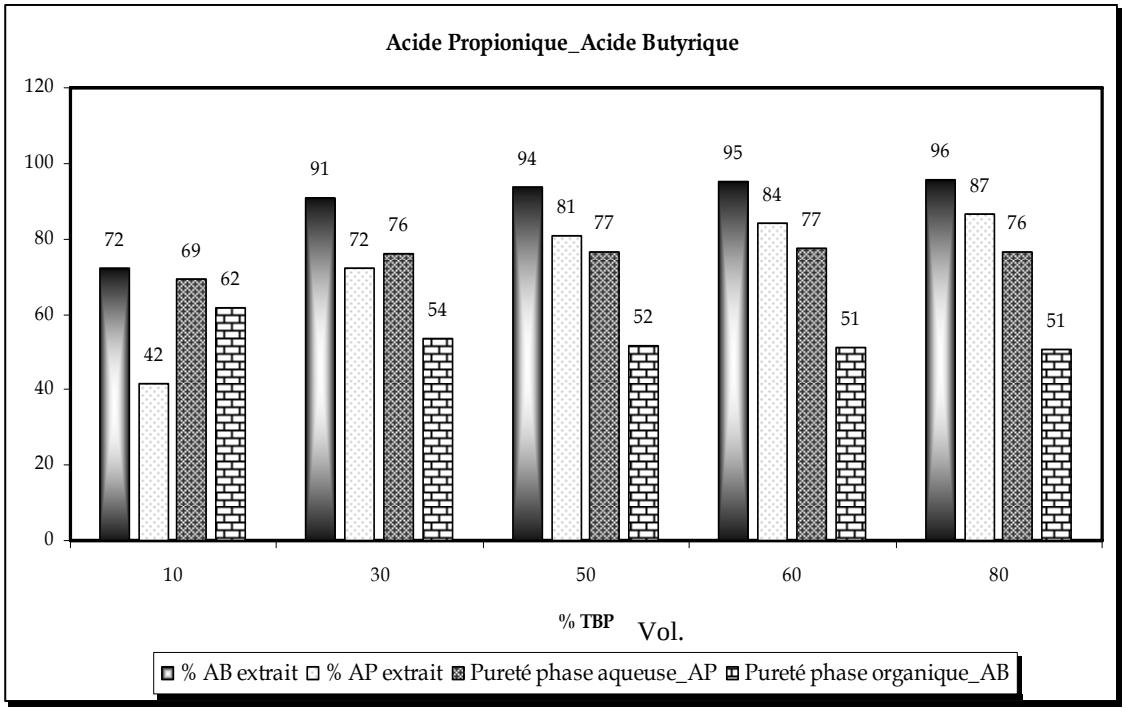


Figure 41 : Paramètres de Suivi de l'Extraction des Acides Propionique et Butyrique

V.6. Extrapolation du Modèle

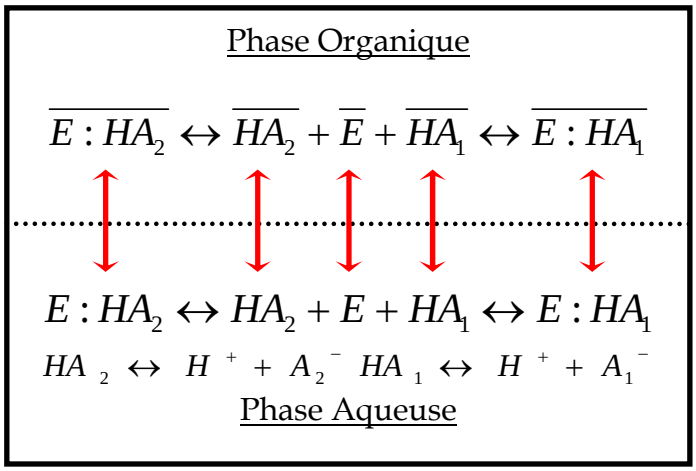


Figure 42 : Schéma du Mécanismes d'Extraction de deux Acides Carboxyliques

Par assimilation au mécanisme d'extraction par réaction dans la phase aqueuse lors du transfert d'un monoacide, le transfert de deux acides est supposé régit par les mêmes équilibres chimiques et transferts physiques suivant la figure ci-dessus. Chaque acide est désigné par un indice correspondant (1 et 2).

Rappelons que l'objectif principal de la modélisation de ce transfert est d'arriver à prédire l'évolution du coefficient de distribution de chaque acide (m_1

et m_2) avec les conditions opératoires à savoir la concentration initiale en acide, la concentration en extractant, le taux de solvant…etc.

Si l'on considère que le mécanisme correspondant au transfert d'un seul acide est extrapolable dans le cas du transfert des deux acides, alors le modèle qu'on a décrit dans le chapitre précédent, plus précisément les constantes ainsi que les coefficients déterminés restent valables lors de l'élargissement du modèle, à savoir :

- La constante d'association chimique en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})i}$
- La constante d'association chimique en phase aqueuse $K_{R(E:HA)i}$
- Le coefficient de distribution physique dû au diluant $D_{HA(D)i}$
- Le coefficient de distribution physique dû à l'extractant $D_{HA(\overline{E})i}$
- Le coefficient de distribution physique dû au complexe (produit de l'interaction) $D_{HA(\overline{E:HA})i}$

Avec i=1,2 (indice de l'acide)

Notons à ce niveau que l'expression de la concentration en extractant libre devient différente car la phase (organique ou aqueuse) contient les deux complexes.

$$[\overline{E}] = [\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_1}] - [\overline{E:HA_2}]$$

VI.7. Construction du Modèle

VI.7.1. Coefficient de Distribution Global

Le coefficient de distribution global de chaque acide s'écrit de la même manière que le coefficient de distribution lors du transfert d'un acide seul

$$m_i = \frac{\overline{C_{HAi}}}{C_{HAi}} = \frac{[\overline{E:HA_i}] + [\overline{HA_i}]}{[E:HA_i] + [HA_i] + [A^-{}_i]} \text{ avec i = 1 ou 2}$$

Et en considérant les équations donnant les constantes d'association chimique ainsi que les coefficients de distribution physique, l'expression du coefficient de distribution devient :

$$m_i = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})i}[\overline{E}]D_{HAi}[HA_i]}{K_{R(E:HA)i}[E][HA_i] + [HA_i] + [A^-{}_i]} + \frac{D_{HAi}[HA_i]}{K_{R(E:HA)i}[E][HA_i] + [HA_i] + [A^-{}_i]}$$

VI.7.2. Concentration du Complexe (produit d'interaction)

La concentration totale en acide dans la phase organique (l'acide 1 est pris comme exemple) s'écrit :

$$\overline{C_{HA1}} = [\overline{E:HA_1}] + [\overline{HA_1}] = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}[\overline{E}]D_{HA1}[HA_1] + D_{HA1}[HA_1]$$

Avec

$$[\overline{E}] = [\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_1}] - [\overline{E:HA_2}]$$

D'où

$$[\overline{E:HA_1}] = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_1}] - [\overline{E:HA_2}])D_{HA1}[HA_1]$$

Et donc

$$[\overline{E:HA_1}] = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_2}])D_{HA1}[HA_1]}{1 + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}D_{HA1}[HA_1]}$$

De façon similaire

$$[\overline{E:HA_2}] = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_1}])D_{HA2}[HA_2]}{1 + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}D_{HA2}[HA_2]}$$

Les deux équations précédentes sont interdépendantes.
Si on pose

$$\alpha = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}D_{HA1}[HA_1] \text{ et } \beta = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}D_{HA2}[HA_2]$$

On a

$$[\overline{E:HA_1}] = \frac{([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_2}])\alpha}{1+\alpha} \text{ et } [\overline{E:HA_2}] = \frac{([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_1}])\beta}{1+\beta}$$

Alors

$$[\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_2}] = [\overline{E}]_{in} - \frac{([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_1}])\beta}{1+\beta}$$

Ce qui donne

$$[\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_2}] = \frac{[\overline{E}]_{in} + \beta[\overline{E:HA_1}]}{1+\beta}$$

D'où

$$[\overline{E:HA_1}] = \frac{([\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_2}])\alpha}{1+\alpha} = \frac{\alpha}{1+\alpha}\frac{[\overline{E}]_{in} + \beta[\overline{E:HA_1}]}{1+\beta}$$

Donc

$$[\overline{E:HA_1}] = \frac{\alpha[\overline{E}]_{in}}{1+\alpha+\beta} \text{ et aussi } [\overline{E:HA_2}] = \frac{\beta[\overline{E}]_{in}}{1+\alpha+\beta}$$

Ce qui est équivalent à

$$[\overline{E:HA_1}] = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} D_{HA1}[HA_1][\overline{E}]_{in}}{1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} D_{HA1}[HA_1] + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})2} D_{HA2}[HA_2]}$$

Et

$$[\overline{E:HA_2}] = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2} D_{HA2}[HA_2][\overline{E}]_{in}}{1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} D_{HA1}[HA_1] + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})2} D_{HA2}[HA_2]}$$

Les concentrations des deux complexes dans la phase organique sont maintenant fonctions des deux constantes d'équilibre chimique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})i}$, des constantes de distribution D_{HAi} et de la concentration des molécules d'acide non-dissociées $[HA_i]$.

VI.7.3. Taux d'Extractant Libre

Par définition

$$\phi = \frac{[\overline{E}]}{[\overline{E}]_{in}}$$

Donc

$$\phi = \frac{[\overline{E}]}{[\overline{E}]_{in}} = \frac{[\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_1}] - [\overline{E:HA_2}]}{[\overline{E}]_{in}}$$

Et en utilisant le même changement de variables

$\alpha = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} D_{HA1}[HA_1]$ et $\beta = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})2} D_{HA_2}[HA_2]$

On a

$$\phi = \frac{[\overline{E}]_{in} - \dfrac{[\overline{E}]_{in}(\alpha+\beta)}{1+\alpha+\beta}}{[\overline{E}]_{in}}$$

D'où

$$\phi = \frac{1}{1+\alpha+\beta}$$

Ou bien

$$\phi = \frac{1}{1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} D_{HA1}[HA_1] + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})2} D_{HA2}[HA_2]}$$

Le taux d'extractant libre ne peut être déterminé qu'en connaissant les valeurs respectives de $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}$ et $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}$ (constantes déterminées dans le chapitre.V pour chaque acide) ainsi que les valeurs des constantes de distribution D_{HA1} et D_{HA_2}, cependant dans la définition de ces constantes on remarque qu'elles dépendent du taux d'extractant libre suivant :

$$D_{HA1} = (\phi D_{HA(\overline{E})1} + (1-\phi) D_{HA(\overline{E:HA})1}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)1} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}}$$

Ce système conduit à une équation de second ordre en ϕ selon l'équation suivante :

$$1 = \phi^2 (D_{HA(\overline{E})1} - D_{HA(\overline{E:HA})1}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} [HA_1] + \phi [(D_{HA(\overline{E:HA})1} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)1} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}}) \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} [HA_1] + \beta + 1]$$

Qui admet comme solution :

$$\phi = \frac{\sqrt{\Delta} - [1 + \beta + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} [HA_1] (D_{HA(\overline{E:HA})1} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)1} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}})]}{2(D_{HA(\overline{E})1} - D_{HA(\overline{E:HA})1}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} [HA_1]}$$

Avec

$$\Delta = [1 + \beta + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} [HA_1] (D_{HA(\overline{E:HA})1} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)1} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}})]^2 + 4(D_{HA(\overline{E})1} - D_{HA(\overline{E:HA})1}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} [HA_1]$$

ϕ devient une fonction des paramètres connus (déterminés) du système.

La concentration en molécules d'acide non-dissociées quand à elle reste inconnue, elle fera l'objet d'une détermination dans les sections qui suivent.

VI.7.4. Constante de distribution

À partir de la relation suivante

$$\phi = \frac{1}{1 + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} D_{HA1} [HA_1] + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})2} D_{HA2} [HA_2]}$$

On peut déduire que

$$D_{HA1} = \frac{1 - \beta\phi - \phi}{\phi \overline{K}_{R(\overline{E:HA})1} [HA_1]} \text{ et } D_{HA2} = \frac{1 - \alpha\phi - \phi}{\phi \overline{K}_{R(\overline{E:HA})2} [HA_2]}$$

VI.7.5. Concentration des Protons [H$^+$] :

Considérant la neutralité électrique dans la phase aqueuse, on écrit :

$$[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

Et la constante d'acidité de l'acide 1 s'écrit:

$$K_{a(HA)1} = \frac{[A_1^-][H^+]}{[HA_1]}$$

D'où

$$K_{a(HA)1} = \frac{[H^+]([H^+]-[A_2^-])}{[HA_1]}$$

D'autre part

$$[A_2^-] = K_{a(HA)2}\frac{[HA_2]}{[H^+]}$$

D'où

$$K_{a(HA)1} = \frac{[H^+]([H^+]-K_{a(HA)2}\frac{[HA_2]}{[H^+]})}{[HA_1]}$$

Donc

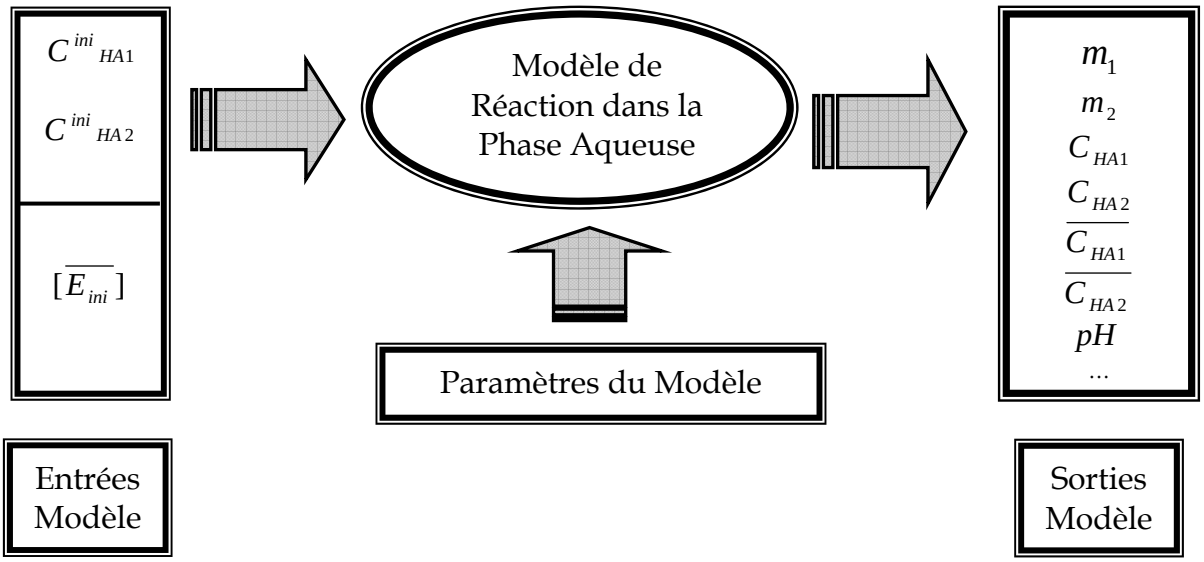
$$K_{a(HA)1} = \frac{[H^+]^2 - K_{a(HA)2}[HA_2]}{[HA_1]}$$

Soit

$$[H^+] = \sqrt{\left| K_{a(HA)1}[HA_1] - K_{a(HA)2}[HA_2] \right|}$$

VI.8. Résolution du modèle

La résolution du modèle dans le cas d'un mélange de deux acides conduit à la prédiction des données à l'équilibre à savoir les coefficients de distribution (m_1 et m_2), les concentrations en acides à l'équilibre dans les deux phase (C_{HA1}, C_{HA2}, $\overline{C_{HA1}}$ et $\overline{C_{HA2}}$) le pH…etc, en connaissant les conditions initiales ($C^{ini}{}_{HA1}$, $C^{ini}{}_{HA2}$ et $[\overline{E_{ini}}]$) selon le schéma suivant :



On remarque que l'expression donnant le coefficient de distribution m_i dépend de plusieurs facteurs, cependant on peut montrer qu'il dépend uniquement des concentrations en acide non-dissocié dans la phase aqueuse ($[HA_1]$ et $[HA_2]$) :

$$m_i = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})i}[\overline{E}]D_{HAi}[HA_i]}{K_{R(E:HA)i}[E][HA_i]+[HA_i]+[A^-{}_i]} + \frac{D_{HAi}[HA_i]}{K_{R(E:HA)i}[E][HA_i]+[HA_i]+[A^-{}_i]}$$

En effet, tous les termes figurant dans cette équation dépendent directement ou indirectement de la concentration en acide non-dissocié dans la phase aqueuse ($[HA_1]$ et $[HA_2]$), ainsi :

- $D_{HAi} = f([HA_1],[HA_2])$

$$D_{HA1} = \frac{1-\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}D_{HA2}[HA_2]\phi-\phi}{\phi\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}[HA_1]} = f([HA_1],[HA_2],\phi,D_{HA2})$$

et

$$D_{HA2} = \frac{1-\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}D_{HA1}[HA_1]\phi-\phi}{\phi\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}[HA_2]} = f([HA_1],[HA_2],\phi,D_{HA1})$$

A son tour

$$\phi = \frac{\sqrt{\Delta}-[1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}D_{HA2}[HA_2]+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}[HA_1](D_{HA(\overline{E:HA})1}\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}+D_{HA(D)1}\frac{\overline{V}_D}{\overline{V}})]}{2(D_{HA(\overline{E})1}-D_{HA(\overline{E:HA})1})\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}[HA_1]} = f(D_{HA2},[HA_1],[HA_2])$$

D'où

$D_{HA1} = f([HA_1],[HA_2])$ et $D_{HA2} = f([HA_1],[HA_2])$

- $[\overline{E}] = f([HA_1],[HA_2])$

D'autre part on a

$$[\overline{E}] = [\overline{E}]_{in} - [\overline{E:HA_1}] - [\overline{E:HA_2}]$$

Avec

$$[\overline{E:HA_1}] = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}D_{HA1}[HA_1][\overline{E}]_{in}}{1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}D_{HA1}[HA_1]+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}D_{HA2}[HA_2]} = f([HA_1],[HA_2])$$

Et

$$[\overline{E:HA_2}] = \frac{\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}D_{HA2}[HA_2][\overline{E}]_{in}}{1+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})1}D_{HA1}[HA_1]+\overline{K}_{R(\overline{E:HA})2}D_{HA2}[HA_2]} = f([HA_1],[HA_2])$$

Donc

$$[\overline{E}] = f([HA_1],[HA_2])$$

- $[E] = f([HA_1],[HA_2])$

$$[E] = D_E[\overline{E}]$$

Or

$$[\overline{E}] = f([HA_1],[HA_2]) \text{ donc } [E] = f([HA_1],[HA_2])$$

- $A^-_i = f([HA_1],[HA_2])$

$$[A_i^-] = \frac{K_{a(HA)i}[HA_i]}{[H^+]}$$

Et on a

$$[H^+] = \sqrt{\left| K_{a(HA)1}[HA_1] - K_{a(HA)2}[HA_2] \right|} = f([HA_1],[HA_2])$$

Donc

$$A^-_i = f([HA_1],[HA_2])$$

Et donc, de ce qui précède, on peut conclure que $m_i = f([HA_1],[HA_2])$.

On peut alors déterminer les concentrations en acide non-dissocié dans la phase aqueuse en appliquant un bilan de masse, ce qui conduit au système suivant :

$$\begin{cases} [HA_1] = C_{HAini1} - [\overline{E:HA_1}] - [\overline{HA_1}] - [A^-_1] - [E:HA_1] = f([HA_1],[HA_2]) \\ [HA_2] = C_{HAini2} - [\overline{E:HA_2}] - [\overline{HA_2}] - [A^-_2] - [E:HA_2] = f([HA_1],[HA_2]) \end{cases}$$

On se retrouve alors avec un simple système de deux équations à deux inconnus qu'il faut résoudre. Chaque égalité de ce système conduit alors à une expression non linéaire, fonction de $[HA_1]$ et $[HA_2]$.

Du fait de la non-linéarité des deux expressions du système, la méthode quasi-newton a été mise en œuvre pour la résolution de ce système.

VI.9. Validation du Modèle

- **Mélange Acide Formique – Acide Acétique**

Le modèle de réaction dans la phase aqueuse est ainsi appliqué pour prédire les résultats d'équilibre du mélange acide formique – acide acétique. À partir des concentrations initiales en ces deux acides ($C_{initiale}$(Acide Formique) = 0,129 mol L^{-1} et $C_{initiale}$ (Acide Acétique) = 0,103 mol L^{-1}), des constantes d'équilibres chimiques dans les deux phases aqueuse et organique et des coefficients de distribution déterminés dans le chapitre précédent. le modèle est ainsi validé et extrapolé pour un mélange comme présenté sur la figure suivante.

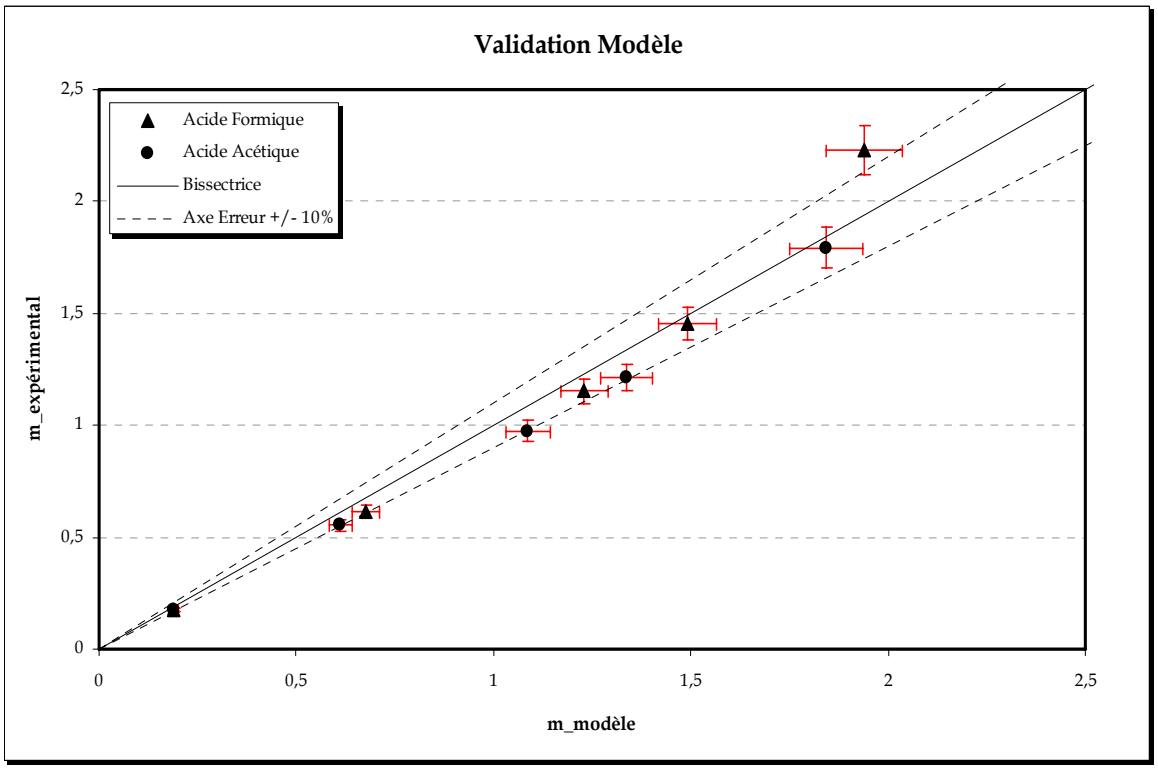


Figure 43 : Validation et Extrapolation du modèle de Réaction dans la Phase Aqueuse pour le Mélange Acide Formique – Acide Acétique.

On remarquera que les erreurs relatives par rapport à chaque point ne dépassent pas les 10%. On peut alors affirmer que le modèle ainsi construit est extrapolable au cas d'extraction d'un mélange d'acide formique et acétique.

- **Mélange Acide Acétique – Acide Propionique**

De la même façon, le modèle a été validé et extrapolé au cas du mélange acétique - propionique.

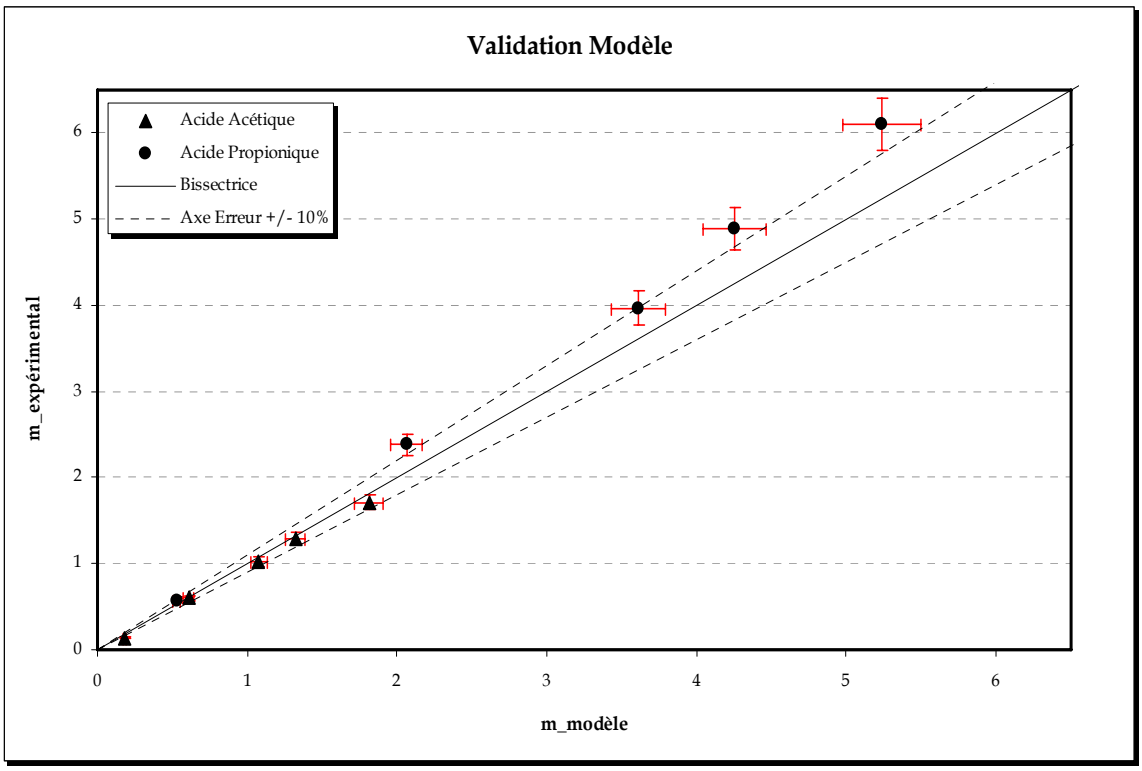


Figure 44 : Validation et Extrapolation du modèle de Réaction dans la Phase Aqueuse pour le Mélange Acide Acétique– Acide.Propionique

Les concentrations initiales en acide sont de 0,121 mol L^{-1} pour l'acide propionique et de 0,125 mol L^{-1} pour l'acide acétique.

On remarque une légère divergence au niveau des coefficients de partage calculé pour l'acide propionique qui s'explique essentiellement par le comportement de l'acide propionique lors du mélange qui diffère de son extraction dans le cas individuel. On remarque alors une sous-estimation des valeurs du coefficient de distribution calculées par le modèle pour l'acide propionique. Deux suppositions peuvent être alors avancées, soit l'extraction d'un mélange d'acide (dont un présente des forts coefficients de partage) est influencé par la présence d'autres types de complexes dans la phase organique que ceux pris en compte, ou bien cela est dû à la sensibilité du modèle aux paramètres d'entrée (spécifiquement $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})i}$) qui varient en fonction du taux de solvant particulièrement pour les acides à fort coefficient de distribution comme calculés dans le chapitre V (voir Tableau 19).

- **Mélange Acide Propionique – Acide Butyrique**

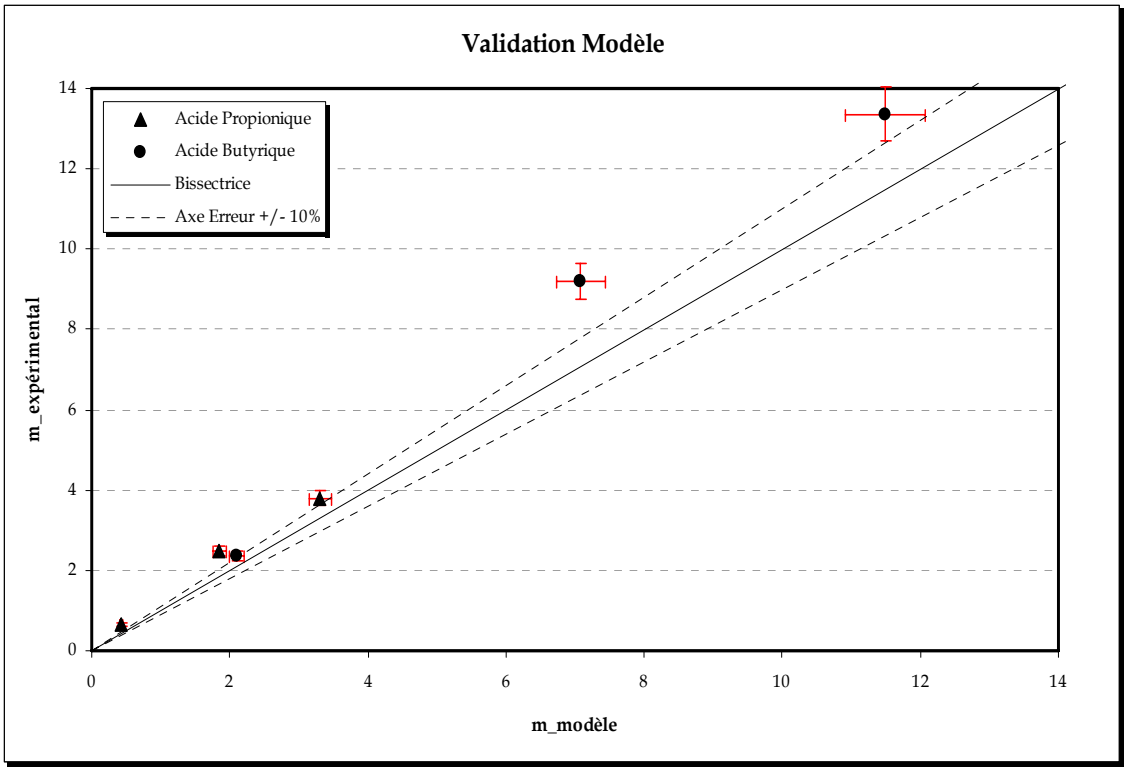


Figure 45 : Validation et Extrapolation du modèle de Réaction dans la Phase Aqueuse pour le Mélange Acide Propionique – Acide Butyrique.

Dans ce cas on remarque la même sous-estimation des valeurs des coefficients de distribution calculés par le modèle pour les deux acides. Ce qui rejoint les mêmes conclusions que pour l'extraction du mélange d'acide propionique et d'acide acétique.

VI.10. Conclusion

Lors de ce chapitre, l'extraction de différents couples d'acides (acétique et formique, acétique et propionique, propionique et butyrique) a été étudiée. De manière générale, il s'est avéré que l'extraction de deux acides était « équivalente » à l'extraction d'un seul acide pour des acides présentant de faibles coefficients de distribution, en d'autres termes, l'extraction de l'un n'influe pas sur l'extraction de l'autre indépendamment de la différence d'acidité ou « d'extratabilité » entre les deux acides. Ainsi des facteurs de séparation constants ont été observés pour le premier cas de mélange (acétique et formique) avec cinq concentrations en TBP (10, 30 50, 60, et 80% vol) et trois taux de solvant (0,5 ; 1 et 2), les pourcentages d'acides extraits augmentent avec la concentration en extractant. Des fluctuations de la pureté (en phase

organique pour l'acide le mieux extrait et en phase aqueuse pour l'acide le moins bien extrait) ont été remarqués pour les deux derniers mélanges d'acides (acétique - propionique et propionique - butyrique).

Dans un second temps, il a été question d'extrapoler le domaine de validité du modèle de réaction dans la phase aqueuse, ainsi une méthode de résolution a été proposée en employant les paramètres et constantes déterminés dans le chapitre V lors de l'extraction d'un seul acide. L'extrapolation du modèle a permis donc de prédire le comportement du système (prédiction des coefficients de distribution, du pH, des concentrations des deux acides en phase aqueuse et en phase organique ainsi que les complexes…) de la simple connaissances des concentrations initiales en acides et en extractant.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse a été initiée suite aux différents travaux de l'équipe Génie Chimique du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle concernant l'étude de la récupération/valorisation des acides carboxyliques à partir des effluents agro-industriels. Différentes thèses ont été soutenues autour de cette thématique qui n'a cessé de prendre de l'ampleur depuis l'évolution rapide des prix du pétrole et la nécessité de développer d'autres moyens de production pour des composés principalement issus de l'industrie pétrochimique à savoir : les acides carboxyliques.

Ce travail contribue alors à cette recherche en s'intéressant à l'étude de l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques par le système Tributylphosphate – Dodécane. Une masse importante de données d'équilibre liquide-liquide du système mentionné ci-dessus est présente dans la littérature, cependant la conception par ordinateur et le design de tels procédés de séparation requiert (en plus de ces données) un modèle physico-chimique pour les équilibres liquide-liquide d'un système multi-constituants (dans notre cas : acide carboxylique + eau + solvant organique) et ceci dans le but de modéliser et d'optimiser le processus d'extraction des acides carboxyliques par extraction liquide-liquide.

Dans ce cadre, un premier chapitre a permis la présentation des acides carboxyliques, plus spécifiquement les monoacides, et un accent a été mis sur l'importance de ces acides en tant que molécules très réactives à haute valeur ajoutée essentiellement produites à partir de dérivés de pétrole. Nous avons souligné à ce niveau l'intérêt que peut revêtir les procédés de fermentation comme alternatives intéressantes, et les difficultés de mise en œuvre et/ou développement liées dans la majorité des cas aux coûts de purification élevés qui peuvent être engendrés. Ceci prouve, entre autres, le bien-fondé de la démarche de récupération et de valorisation des acides carboxyliques à partir des effluents agro-industriels généralement chargés en ces acides.

Afin de juger de l'impact que peut avoir l'extraction liquide-liquide comme technique de récupération des acides carboxyliques, dans le chapitre II, une analyse des différents procédés envisageable et/ou utilisable actuellement en industrie a été présentée. Il en ressort que, vu la complexité du système étudié ainsi que la prise en compte des contraintes biologiques inhérentes à ce type d'effluents, le choix d'un procédé fiable s'avère délicat, et les différentes techniques de séparation proposées sont soit généralement couplées entre elles ce qui rend le procédé global économiquement peu rentable, soit simplement écartées à cause de leur complexité et/ou leur faible rendement en acides produits. Une attention particulière a alors été accordée à l'extraction liquide-liquide. Il est apparu alors que l'extraction liquide-liquide est une technique robuste et efficace, mais surtout flexible et pouvant s'adapter (en tant que procédé de séparation) aux concentrations moyennes en acides carboxyliques généralement observées dans le type d'effluents des industries ciblées. Ainsi

cette étude nous a conduit à présenter dans le détail les mécanismes d'extraction et les différentes natures des complexes supposés par les différents auteurs pour de mêmes systèmes d'extraction, postulat qui a conduit notre recherche vers l'identification des mécanismes réactionnels du système Tributylphosphate – Dodécane – Acides monocarboxyliques lors du processus d'extraction. Un modèle physico-chimique capable de prédire ce type d'équilibres a alors été proposé

Un 4ème chapitre a été ensuite dédié au développement et à l'application du modèle dit de « réaction à l'interface », proposé par plusieurs auteurs dans la littérature. Ce modèle prend en compte les deux contributions physique et chimique de l'extraction par l'extractant et le diluant respectivement sur le coefficient de distribution global de l'acide. Toutefois, ces deux contributions sont disjointes dans l'expression du modèle, ce qui a permis l'identification dans un premier temps des paramètres du modèle et dans un second temps son application sur les données d'équilibre. Le calcul de la constante d'extraction K_{11} a montré la première limite du modèle car cette constante varie selon les conditions opératoires et l'application d'une constante globale (moyenne) a révélé une dépendance forte du coefficient de distribution global vis-à-vis de la concentration en extractant. De plus le terme Φ^*D_{ph} a dans la majorité des cas de faibles valeurs comparées à celles du coefficient de distribution global. D'autre part les valeurs pondérées des constantes d'extraction par les teneurs en Tributylphosphate $\frac{K_{11}}{\%TBP}$ ont montré une forte dépendance à la composition du solvant alors qu'elles devraient être constantes d'où l'impact de l'extraction chimique qui intervient. On attribue donc au diluant un rôle de modification de la solubilité du complexe dans la phase organique et ainsi son influence ne se réduit pas à une simple extraction physique exprimé par le terme Φ^*D_{ph}. La critique de ce modèle est achevée par la présentation de la dépendance du nombre de complexation aux conditions opératoires pour la totalité des monoacides étudiés.

L'analyse détaillée du modèle dit de « réaction à l'interface» nous a conduit à la refonte de ses hypothèses fondatrices et à la prise en compte de la solubilité de l'extractant dans la phase aqueuse durant le processus d'extraction. Ceci nous a amené à proposer un modèle dit de « réaction dans la phase aqueuse».
Un mécanisme réactionnel a été proposé, qui suppose la présence simultanée de trois transferts physiques couplés à trois équilibres chimiques au sein du système. L'équation du modèle est devenue alors une expression (contrairement au modèle de réaction dans la phase aqueuse) qui tient compte d'un premier terme représentant l'influence du complexe sur le coefficient de distribution global et un second terme représentant l'extraction physique des molécules non dissociées d'acide où les contributions physique et chimique sont indissociables. A terme, la construction du modèle a permis la

détermination de toutes les constantes et les paramètres du modèle à partir des données expérimentales obtenus à faibles et fortes concentrations en acide. Le modèle ainsi élaboré représente fidèlement les données d'équilibre (concentration en acide dans l'extrait et coefficients de distribution) pour les cinq acides objet de l'étude. De plus, ce même modèle a permis aussi de relever une différence dans le mécanisme réactionnel régissant l'extraction de l'acide lactique par rapport aux autres monoacides (dû à la présence du groupement hydroxyle dans son radical carboné), par conséquent, un mécanisme réactionnel modifié a pu être proposé. Ensuite, lors de la détermination des paramètres du modèle, les coefficients de distribution physique dû à l'extractant $D_{HA(\overline{E})}$ et au complexe $D_{HA(\overline{E:HA})}$ varient peu avec les conditions opératoires, cependant la constante d'association à l'équilibre en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ dépend fortement du taux de solvant. Cet effet est d'autant plus marqué lorsqu'il s'agit des deux acides les mieux extraits ; l'acide propionique et l'acide butyrique. Enfin, et travers ce même modèle, on a pu comprendre que le facteur qui déterminait l'ordre d'extraction des monoacides aliphatique objets d'étude a été la longueur de la chaîne carbonée et ceci par le suivi de l'évolution du taux d'extractant libre ϕ en fonction de la concentration totale en acide dans la phase aqueuse à l'équilibre. Ceci a fait l'objet du 5ème chapitre de ce travail.

Cette étude se termine par un 6ème chapitre où nous avons validé et extrapolé le modèle de « réaction dans la phase aqueuse » pour l'extraction d'un mélange de deux acides carboxyliques. Une méthode de résolution a été ainsi mise en place et il en ressort que l'extraction de deux acides à faibles coefficients de distribution est semblable à l'extraction de chacun seul, ce qui nous a conforté dans le choix de l'utilisation des paramètres ainsi déterminés dans le chapitre précédent. Cependant lorsqu'il s'agit d'extraction de deux acides dont un présente de forts coefficients de partage (acide propionique ou acide butyrique), le modèle sous-estime légèrement les valeurs des coefficients de distribution ainsi calculés.

Le modèle extrapolé résultant de cette étude peut être appliqué pour optimiser les conditions opératoires d'une extraction sélective de deux acides carboxyliques, notons à ce propos que des tests de sensibilité des paramètres ainsi déterminés pour ces acides reste à envisager. Evidemment d'autres types de diluants peuvent être testés ainsi que d'autre types d'extractants agissant principalement par solvatation afin de confirmer ce modèle et ces applications. Une extrapolation de ce modèle vers le cas d'extraction des di et triacides carboxyliques reste également envisageable.

ANNEXES

ANNEXE I : CALCUL DU COEFFICIENT DE PARTAGE PHYSIQUE ---------- 151
ANNEXE II : DONNEES D'ÉQUILIBRE ET MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION _MODELE DE REACTION A L'INTERFACE ---------- 155
ANNEXE III : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION GLOBAL ---------- 167
ANNEXE IV : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EXTRACTANT ---------- 171
ANNEXE V : CALCUL DU NOMBRE DE SOLVATATION ---------- 177
ANNEXE VI : CALCUL DES PARAMETRES DU MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ----- 181
ANNEXE VII : MODELISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE DANS LES RAFFINATS _ MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ---------- 185
ANNEXE VIII : DONNEES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE A FORTES CONCENTRATIONS EN ACIDE -- 189
ANNEXE IX : APPLICATION DU MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ---------- 195
ANNEXE X: COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DONNE PAR LE MODELE DE REACTION DANS LA PHASE AQUEUSE ---------- 199

Annexe I : Calcul Du Coefficient de Partage Physique

Acide	Taux de solvant	Cini mol L^{-1}	pH	pKa	m_{ph}	D_{ph}	D_{ph}^{moyen}
Formique	1	0,0486	2,41	3,74	0,0210	0,02198	*0,01510*
		0,102	2,28		0,0210	0,02173	
		0,180	2,19		0,0112	0,01152	
		0,199	2,11		0,0051	0,00517	
Acétique	1	0,026	2,93	4,75	0,0085	0,00863	*0,00682*
	3		2,93		0,0068	0,00690	
	5		2,93		0,0078	0,00792	
	1	0,126	2,79		0,0067	0,00677	
	3		2,79		0,0065	0,00657	
	5		2,79		0,0068	0,00687	
	1	0,159	2,58		0,0063	0,00634	
	3		2,58		0,0062	0,00624	
	5		2,58		0,0064	0,00644	
	1	0,250	2,46		0,0066	0,00663	
	3		2,46		0,0064	0,00643	
	5		2,46		0,0061	0,00613	
Lactique	1	0,0737	2,28	3,86	0,0182	0,01868	*0,01655*
	3		2,28		0,0185	0,01899	
	5		2,28		0,0169	0,01734	
	1	0,120	2,03		0,0179	0,01816	
	3		2,03		0,017	0,01725	
	5		2,03		0,016	0,01624	
	1	0,168	1,98		0,0165	0,01672	
	3		1,98		0,0156	0,01581	
	5		1,98		0,0151	0,01530	
	1	0,245	1,89		0,0158	0,01597	
	3		1,89		0,0147	0,01486	
	5		1,89		0,0131	0,01324	

Tableau 28 : Coefficient de partage physique D_{ph} pour les Acides Formique Acétique et Lactique

Acide	Taux de solvant	Cini mol L^{-1}	pH	pKa	m_{ph}	D_{ph}	D_{ph}^{moyen}
Propionique	1	0,0779	2,92	4,87	0,00310	0,00313	*0,00192*
	3		2,92		0,00160	0,00162	
	5		2,92		0,00120	0,00121	
	1	0,114	2,89		0,00320	0,00323	
	3		2,81		0,00180	0,00182	
	5		2,81		0,00150	0,00151	
	1	0,153	2,74		0,00236	0,00238	
	3		2,74		0,00188	0,00189	
	5		2,74		0,00195	0,00196	
	1	0,226	2,71		0,00170	0,00171	
	3		2,71		0,00130	0,00131	
	5		2,71		0,00120	0,00121	
Butyrique	1	0,0795	3,05	4,82	0,0311	0,03163	*0,03892*
	3		3,05		0,0195	0,01983	
	5		3,05		0,1880	0,19119	
	1	0,1170	2,95		0,0446	0,04520	
	3		2,95		0,0165	0,01672	
	5		2,95		0,0202	0,02047	
	1	0,1610	2,88		0,0268	0,02711	
	3		2,88		0,0205	0,02074	
	5		2,88		0,0254	0,02569	
	1	0,2260	2,80		0,0208	0,02100	
	3		2,80		0,0237	0,02393	
	5		2,80		0,0233	0,02352	

Tableau 29 : Coefficient de partage physique D_{ph} des Acides Propionique et Butyrique

Annexe II : Données d'Équilibre et Modélisation du Coefficient de Distribution _Modèle de Réaction à l'Interface[1]

[1] Les données d'équilibres exploitées sur ce document annexe figurent dans la thèse d'Areli Flores Morales [19]

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA}*10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$*10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Acétique 0,026 mol L-1	1	10	2,02	0,57	2,95	0,282	0,7832	0,227
		30	1,49	1,09	2,97	0,732	0,6931	0,669
		50	1,16	1,42	3,03	1,224	0,7169	1,111
		60	1,04	1,52	3,06	1,462	0,7361	1,331
		70	0,933	1,61	3,08	1,726	0,7475	1,551
		80	0,842	1,69	3,1	2,007	0,7614	1,771
	3	10	1,76	0,275	2,98	0,156	0,4274	0,227
		30	0,853	0,583	3,11	0,683	0,6602	0,668
		50	0,552	0,674	3,19	1,221	0,7194	1,106
		60	0,473	0,695	3,24	1,469	0,7314	1,322
		70	0,421	0,706	3,26	1,677	0,7247	1,540
		80	0,373	0,715	3,3	1,917	0,7348	1,754
	5	10	1,3	0,271	3,15	0,208	0,5877	0,226
		30	0,62	0,398	3,21	0,642	0,6198	0,665
		50	0,368	0,441	3,29	1,198	0,7104	1,099
		60	0,295	0,451	3,31	1,529	0,7663	1,317
		70	0,243	0,456	3,36	1,877	0,8201	1,529
		80	0,21	0,457	3,42	2,176	0,8482	1,737
Acétique 0,126 mol L-1	1	10	10,4	2,19	2,85	0,211	0,6015	0,217
		30	7,91	4,66	2,9	0,589	0,5710	0,646
		50	6	6,57	3,02	1,095	0,6389	1,079
		60	5,35	7,15	3,05	1,336	0,6726	1,297
		70	4,88	7,51	3,07	1,539	0,6842	1,515
		80	4,39	7,94	3,09	1,809	0,7028	1,734
	3	10	8,86	1,24	2,88	0,140	0,3876	0,218
		30	4,54	2,72	2,91	0,599	0,5835	0,658
		50	2,82	3,24	3,01	1,149	0,6796	1,101
		60	2,47	3,33	3,03	1,348	0,6717	1,321
		70	2,16	3,4	3,06	1,574	0,6800	1,541
		80	1,94	3,44	3,1	1,773	0,6784	1,759
	5	10	6,7	1,25	2,94	0,187	0,5317	0,221
		30	3,11	1,92	2,96	0,617	0,6024	0,663
		50	1,88	2,13	3,05	1,133	0,6716	1,105
		60	1,5	2,18	3,11	1,453	0,7288	1,324
		70	1,26	2,2	3,15	1,746	0,7617	1,543
		80	1,07	2,22	3,21	2,075	0,7981	1,758

Tableau 30 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide acétique – modèle de réaction à l'interface – Partie1/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Acétique 0,158 mol L-1	1	10	13,2	2,67	2,67	0,202	0,5868	0,214
		30	10,9	4,96	2,75	0,455	0,4396	0,637
		50	8,07	7,79	2,98	0,965	0,5663	1,068
		60	7,42	8,41	3,02	1,133	0,5722	1,283
		70	6,66	9,04	3,05	1,357	0,6067	1,501
		80	5,92	9,69	3,07	1,637	0,6395	1,720
	3	10	11,5	1,46	2,97	0,127	0,3527	0,214
		30	5,95	3,36	3,02	0,565	0,5563	0,650
		50	4	3,96	3,07	0,990	0,5894	1,090
		60	3,26	4,16	3,1	1,276	0,6409	1,311
		70	3,04	4,21	3,15	1,385	0,6027	1,526
		80	2,73	4,28	3,18	1,568	0,6030	1,743
	5	10	9,19	1,44	2,98	0,157	0,4473	0,217
		30	4,24	2,37	3,05	0,559	0,5494	0,656
		50	2,65	2,64	3,14	0,996	0,5960	1,095
		60	2,31	2,69	3,18	1,165	0,5881	1,312
		70	1,78	2,75	3,25	1,545	0,6804	1,528
		80	1,61	2,77	3,28	1,720	0,6666	1,744
Acétique 0,250 mol L-1	1	10	21,6	3,39	2,71	0,157	0,4604	0,204
		30	17,6	7,37	2,96	0,419	0,4167	0,610
		50	13,5	11,5	3,02	0,852	0,5101	1,033
		60	12,2	12,8	3,04	1,049	0,5401	1,247
		70	11,1	13,7	3,05	1,234	0,5632	1,462
		80	9,96	14,7	3,07	1,476	0,5880	1,680
	3	10	18,4	2,2	2,81	0,120	0,3366	0,207
		30	10,6	4,92	3,02	0,464	0,4631	0,633
		50	7,16	5,98	3,04	0,835	0,5027	1,071
		60	6,27	6,24	3,07	0,995	0,5037	1,289
		70	5,44	6,46	3,15	1,188	0,5216	1,504
		80	4,92	6,58	3,21	1,337	0,5202	1,718
	5	10	14,9	2,18	2,95	0,146	0,4267	0,211
		30	7,12	3,66	3,04	0,514	0,5107	0,645
		50	4,2	4,16	3,17	0,990	0,5979	1,083
		60	3,28	4,29	3,21	1,308	0,6666	1,302
		70	2,81	4,33	3,27	1,541	0,6842	1,517
		80	2,41	4,37	3,31	1,813	0,7096	1,731

Tableau 31 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide acétique – modèle de réaction à l'interface – Partie2/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Formique 0,049 mol L-1	1	10	3,64	1,22	2,44	0,335	0,956	0,322
		30	2,68	2,18	2,53	0,813	0,801	0,924
		50	2	2,83	2,58	1,415	0,877	1,525
		60	1,75	3,03	2,64	1,731	0,930	1,812
		70	1,55	3,21	2,68	2,071	0,959	2,100
		80	1,22	3,49	2,69	2,861	1,166	2,399
	3	10	2,12	0,916	2,51	0,432	1,244	0,323
		30	1,36	1,17	2,68	0,860	0,869	0,912
		50	0,906	1,31	2,74	1,446	0,902	1,496
		60	0,776	1,34	2,79	1,727	0,927	1,774
		70	0,499	1,4	2,84	2,806	1,335	2,046
		80	0,414	1,41	2,88	3,411	1,445	2,312
	5	10	1,82	0,625	2,56	0,343	0,991	0,322
		30	0,831	0,807	2,79	0,971	1,019	0,896
		50	0,492	0,86	2,87	1,748	1,143	1,455
		60	0,385	0,87	2,97	2,260	1,288	1,692
		70	0,312	0,873	2,99	2,798	1,395	1,959
		80	0,233	0,875	3,04	3,755	1,689	2,197
Formique 0,102 mol L-1	1	10	7,97	2,21	2,32	0,277	0,790	0,315
		30	5,81	4,37	2,38	0,752	0,741	0,915
		50	4,75	5,38	2,46	1,133	0,722	1,513
		60	4,2	5,87	2,5	1,398	0,745	1,812
		70	3,82	6,21	2,52	1,626	0,744	2,112
		80	3,13	6,81	2,53	2,176	0,873	2,421
	3	10	5,15	1,75	2,38	0,340	0,999	0,320
		30	3,18	2,35	2,52	0,739	0,743	0,921
		50	1,98	2,7	2,64	1,364	0,860	1,511
		60	1,65	2,78	2,67	1,685	0,900	1,805
		70	1,28	2,88	2,71	2,250	1,037	2,093
		80	1,08	2,91	2,74	2,694	1,106	2,379
	5	10	4,37	1,2	2,42	0,275	0,783	0,321
		30	2,02	1,64	2,6	0,812	0,826	0,920
		50	1,17	1,78	2,72	1,521	0,964	1,499
		60	0,874	1,82	2,79	2,082	1,121	1,772
		70	0,739	1,83	2,85	2,476	1,172	2,036
		80	0,627	1,83	2,94	2,919	1,257	2,268

Tableau 32 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide formique – modèle de réaction à l'interface – Partie1/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Formique 0,180 mol L-1	1	10	14,9	3,09	2,59	0,207	0,617	0,291
		30	10,7	7,34	2,69	0,686	0,723	0,846
		50	8,66	9,36	2,8	1,081	0,698	1,389
		60	8,17	9,75	2,85	1,193	0,692	1,650
		70	7,22	10,6	2,94	1,468	0,747	1,889
		80	6,37	11,3	3	1,774	0,809	2,129
	3	10	10,2	2,59	2,64	0,254	0,763	0,298
		30	5,95	4,05	2,75	0,681	0,713	0,868
		50	4,05	4,64	2,86	1,146	0,749	1,419
		60	3,32	4,87	2,92	1,467	0,812	1,680
		70	2,85	4,99	2,98	1,751	0,855	1,928
		80	2,23	5,14	3,02	2,305	1,009	2,180
	5	10	8,45	2	3,05	0,237	0,789	0,273
		30	4,03	2,83	3,26	0,702	0,897	0,734
		50	2,34	3,11	3,34	1,329	1,083	1,168
		60	2,11	3,13	3,41	1,483	1,071	1,335
		70	1,79	3,16	3,39	1,765	1,089	1,581
		80	1,27	3,2	3,49	2,520	1,488	1,677
Formique 0,199 mol L-1	1	10	16,6	3,27	2,13	0,197	0,559	0,299
		30	12	7,95	2,26	0,663	0,662	0,879
		50	9,73	10,2	2,29	1,048	0,630	1,475
		60	9,22	10,6	2,3	1,150	0,614	1,772
		70	8,09	11,6	2,35	1,434	0,659	2,075
		80	7,32	12,3	2,37	1,680	0,674	2,380
	3	10	11,6	2,77	2,17	0,239	0,675	0,309
		30	6,74	4,41	2,33	0,654	0,648	0,912
		50	4,61	5,09	2,44	1,104	0,670	1,518
		60	3,81	5,33	2,52	1,399	0,715	1,813
		70	3,2	5,49	2,55	1,716	0,762	2,114
		80	2,63	5,63	2,62	2,141	0,849	2,400
	5	10	9,58	2,16	2,24	0,225	0,637	0,313
		30	4,61	3,09	2,43	0,670	0,675	0,920
		50	2,64	3,42	2,56	1,295	0,807	1,521
		60	2,34	3,46	2,62	1,479	0,782	1,809
		70	1,99	3,48	2,66	1,749	0,810	2,100
		80	1,55	3,52	2,71	2,271	0,938	2,384

Tableau 33 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide formique – modèle de réaction à l'interface – Partie2/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Lactique 0,074 mol L-1	1	10	6,53	0,812	2,3	0,124	0,065	0,180
		30	5,29	2,25	2,38	0,425	0,053	0,508
		50	4,07	3,32	2,44	0,816	0,041	0,836
		60	3,47	3,85	2,5	1,110	0,035	0,998
		70	3,25	4,05	2,52	1,246	0,033	1,160
		80	2,92	4,34	2,55	1,486	0,029	1,322
	3	10	6,01	0,444	2,34	0,074	0,060	0,180
		30	3,63	1,32	2,48	0,364	0,036	0,507
		50	2,47	1,66	2,58	0,672	0,025	0,831
		60	1,98	1,8	2,64	0,909	0,020	0,989
		70	1,49	1,92	2,75	1,289	0,015	1,135
		80	1,33	1,95	2,76	1,466	0,013	1,294
	5	10	5,18	0,495	2,36	0,096	0,052	0,180
		30	2,82	0,954	2,56	0,338	0,028	0,505
		50	1,45	1,19	2,69	0,821	0,015	0,823
		60	1,24	1,22	2,75	0,984	0,012	0,976
		70	0,97	1,26	2,84	1,299	0,010	1,120
		80	0,63	1,29	2,96	2,048	0,006	1,245
Lactique 0,120 mol L-1	1	10	10,8	1,19	2,07	0,110	0,108	0,178
		30	9	3,17	2,08	0,352	0,090	0,507
		50	6,96	5,09	2,2	0,731	0,070	0,838
		60	6,31	5,71	2,24	0,905	0,063	1,003
		70	5,88	6,07	2,27	1,032	0,059	1,168
		80	5,17	6,61	2,32	1,279	0,052	1,334
	3	10	9,88	0,698	2,11	0,071	0,099	0,179
		30	5,87	2,11	2,26	0,359	0,059	0,510
		50	3,95	2,7	2,37	0,684	0,040	0,841
		60	3,22	2,94	2,42	0,913	0,032	1,006
		70	2,46	3,12	2,48	1,268	0,025	1,169
		80	2,17	3,2	2,5	1,475	0,022	1,333
	5	10	8,72	0,758	2,23	0,087	0,087	0,179
		30	4,61	1,56	2,4	0,338	0,046	0,508
		50	2,38	1,94	2,5	0,815	0,024	0,838
		60	2,05	1,99	2,55	0,971	0,021	0,999
		70	1,6	2,05	2,56	1,281	0,016	1,164
		80	1,07	2,1	2,59	1,963	0,011	1,327

Tableau 34 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide lactique – modèle de réaction à l'interface – Partie1/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Lactique 0,168 mol L-1	1	10	15,4	1,35	1,98	0,088	0,154	0,176
		30	13,5	3,92	2,01	0,290	0,135	0,498
		50	10	6,94	2,05	0,691	0,100	0,831
		60	9,13	7,75	2,07	0,849	0,091	0,998
		70	8,1	8,65	2,13	1,068	0,081	1,164
		80	7,48	9,19	2,14	1,229	0,075	1,332
	3	10	13,9	0,957	2,06	0,069	0,139	0,176
		30	8,43	2,91	2,15	0,345	0,084	0,507
		50	5,75	3,77	2,28	0,656	0,058	0,839
		60	4,55	4,1	2,35	0,901	0,046	1,005
		70	3,46	4,38	2,38	1,266	0,035	1,173
		80	3,27	4,43	2,39	1,355	0,033	1,339
	5	10	12,5	1,02	2,05	0,082	0,125	0,177
		30	6,54	2,16	2,21	0,330	0,065	0,510
		50	3,67	2,66	2,36	0,725	0,037	0,843
		60	2,88	2,78	2,4	0,965	0,029	1,009
		70	2,48	2,83	2,46	1,141	0,025	1,171
		80	1,6	2,93	2,5	1,831	0,016	1,337
Lactique 0,245 mol L-1	1	10	22,8	1,69	1,9	0,074	0,228	0,171
		30	19,3	5,64	1,96	0,292	0,193	0,486
		50	14,7	10,1	2	0,687	0,147	0,816
		60	13,3	11,3	2,07	0,850	0,133	0,979
		70	11,9	12,6	2,11	1,059	0,119	1,145
		80	10,9	13,4	2,15	1,229	0,109	1,311
	3	10	20,5	1,31	1,97	0,064	0,205	0,172
		30	12,9	4,06	2,16	0,315	0,129	0,497
		50	8,26	5,53	2,31	0,669	0,083	0,828
		60	6,94	5,89	2,33	0,849	0,069	0,995
		70	5,21	6,35	2,36	1,219	0,052	1,166
		80	4,88	6,43	2,39	1,318	0,049	1,329
	5	10	19,4	1,16	1,94	0,060	0,194	0,173
		30	9,99	3,08	2,14	0,308	0,100	0,504
		50	6,11	3,76	2,32	0,615	0,061	0,836
		60	4,81	3,97	2,39	0,825	0,048	1,001
		70	4,03	4,08	2,42	1,012	0,040	1,167
		80	3,11	4,18	2,45	1,344	0,031	1,333

Tableau 35 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide lactique – modèle de réaction à l'interface – Partie2/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Propionique 0.078 mol L-1	1	10	4,42	4,12	3,34	0,932	2,397	0,764
		30	2,93	5,62	3,47	1,918	1,739	2,340
		50	1,66	6,89	3,54	4,151	2,261	3,984
		60	1,11	7,39	3,64	6,658	3,074	4,785
		70	0,899	7,04	3,71	7,831	3,398	5,556
		80	0,796	7,12	3,82	8,945	3,453	6,249
	3	10	2,08	2,15	3,39	1,034	2,763	0,801
		30	0,913	2,52	3,41	2,760	2,475	2,459
		50	0,504	2,61	3,49	5,179	2,835	4,108
		60	0,434	2,56	3,52	5,899	2,782	4,923
		70	0,284	2,6	3,66	9,155	3,772	5,672
		80	0,247	2,61	3,77	10,567	3,869	6,381
	5	10	1,41	1,43	3,5	1,014	2,750	0,806
		30	0,463	1,57	3,59	3,391	3,148	2,443
		50	0,288	1,58	3,62	5,486	3,102	4,072
		60	0,264	1,58	3,69	5,985	2,856	4,844
		70	0,187	1,56	3,72	8,342	3,500	5,636
		80	0,151	1,57	3,81	10,397	3,864	6,349
Propionic 0.114 mol L-1	1	10	6,95	5,81	2,93	0,836	2,039	0,736
		30	4,98	7,78	3,06	1,562	1,355	2,289
		50	2,65	10,1	3,16	3,811	2,002	3,997
		60	1,77	10,9	3,21	6,158	2,722	4,880
		70	1,45	10,4	3,25	7,172	2,954	5,723
		80	1,29	10,5	3,32	8,140	2,944	6,539
	3	10	3,54	3,07	3,08	0,867	2,242	0,788
		30	1,65	3,67	3,15	2,224	1,933	2,454
		50	0,778	3,89	3,27	5,000	2,650	4,147
		60	0,674	3,82	3,39	5,668	2,596	4,950
		70	0,433	3,88	3,41	8,961	3,537	5,799
		80	0,419	3,89	3,45	9,284	3,206	6,608
	5	10	2,12	2,13	3,16	1,005	2,644	0,810
		30	0,834	2,32	3,42	2,782	2,497	2,462
		50	0,46	2,36	3,56	5,130	2,823	4,084
		60	0,411	2,35	3,69	5,718	2,687	4,828
		70	0,288	2,33	3,72	8,090	3,329	5,623
		80	0,244	2,34	3,81	9,590	3,501	6,336

Tableau 36 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide propionique – modèle de réaction à l'interface – Partie1/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Propionique 0.153 mol L-1	1	10	9,6	7	3	0,729	1,983	0,698
		30	7,13	9,46	3,12	1,327	1,241	2,185
		50	3,89	12,7	3,19	3,265	1,818	3,885
		60	2,4	14,2	3,26	5,917	2,746	4,800
		70	1,97	13,5	3,35	6,853	2,980	5,624
		80	1,73	13,7	3,41	7,919	3,009	6,435
	3	10	4,75	3,94	3,18	0,829	2,320	0,765
		30	2,39	4,69	3,25	1,962	1,788	2,403
		50	1,09	5,03	3,36	4,615	2,568	4,095
		60	0,899	4,96	3,41	5,517	2,631	4,918
		70	0,612	5,03	3,46	8,219	3,381	5,752
		80	0,585	5,04	3,52	8,615	3,118	6,541
	5	10	2,77	2,76	3,07	0,996	2,781	0,801
		30	2,74	2,77	3,28	1,011	0,916	2,380
		50	0,656	3,06	3,41	4,665	2,631	4,121
		60	0,564	3,05	3,48	5,408	2,577	4,927
		70	0,387	3,03	3,56	7,829	3,273	5,726
		80	0,332	3,03	3,65	9,127	3,383	6,483
Propionique 0.226 mol L-1	1	10	15	10,1	2,8	0,672	1,781	0,634
		30	12,4	12,7	2,94	1,024	0,885	1,985
		50	6,56	18,5	3,08	2,820	1,556	3,688
		60	3,94	21,2	3,11	5,381	2,473	4,672
		70	3,16	20,2	3,2	6,392	2,743	5,523
		80	2,72	20,5	3,29	7,537	2,832	6,344
	3	10	7,08	6	2,89	0,847	2,467	0,735
		30	4,53	6,81	3,12	1,503	1,358	2,306
		50	1,82	7,56	3,26	4,154	2,275	4,053
		60	1,43	7,48	3,32	5,231	2,445	4,889
		70	0,961	7,6	3,41	7,908	3,190	5,729
		80	0,938	7,6	3,49	8,102	2,875	6,508
	5	10	4,21	4,17	3,11	0,990	2,784	0,776
		30	2,74	4,4	3,3	1,606	1,454	2,378
		50	1,13	4,62	3,41	4,088	2,256	4,077
		60	0,912	4,61	3,57	5,055	2,381	4,846
		70	0,608	4,58	3,61	7,533	3,104	5,666
		80	0,542	4,59	3,69	8,469	3,084	6,418

Tableau 37 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide propionique – modèle de réaction à l'interface – Partie2/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Butyrique 0,080 mol L-1	1	10	2,41	5,53	3,33	2,295	7,693	2,412
		30	0,796	7,15	3,53	8,982	9,337	7,911
		50	0,53	6,99	3,63	13,189	8,658	13,269
		60	0,418	7,08	3,65	16,938	9,244	16,006
		70	0,377	7,12	3,67	18,886	8,814	18,673
		80	0,34	7,15	3,68	21,029	8,573	21,363
	3	10	0,814	2,37	3,55	2,912	9,074	2,644
		30	0,289	2,5	3,73	8,651	9,054	7,991
		50	0,177	2,53	3,82	14,294	9,070	13,189
		60	0,147	2,52	3,87	17,143	9,221	15,685
		70	0,13	2,5	3,9	19,231	9,011	18,188
		80	0,113	2,5	3,92	22,124	9,123	20,705
	5	10	0,486	1,47	3,68	3,025	9,507	2,662
		30	0,155	1,53	3,9	9,871	10,575	7,94
		50	0,0989	1,53	3,95	15,470	10,094	12,860
		60	0,0848	1,51	3,97	17,807	9,875	15,358
		70	0,0779	1,49	3,98	19,127	9,245	17,871
		80	0,0624	1,48	4,04	23,718	10,302	20,070
Butyrique 0,117 mol L-1	1	10	3,74	7,94	3,53	2,123	7,848	2,187
		30	1,43	10,2	3,57	7,133	7,719	7,530
		50	0,801	10,6	3,87	13,233	8,940	12,484
		60	0,685	10,4	4	15,182	9,041	14,607
		70	0,645	10,4	4,04	16,124	8,302	16,880
		80	0,5	10,5	4,11	21,000	9,672	19,019
	3	10	1,31	3,46	4,12	2,641	9,643	2,267
		30	0,469	3,66	4,47	7,804	11,061	5,946
		50	0,26	3,73	4,5	14,346	12,288	9,800
		60	0,25	3,69	4,55	14,760	11,050	11,322
		70	0,229	3,67	4,64	16,026	11,171	12,247
		80	0,188	3,6	4,69	19,149	12,515	13,379
	5	10	0,814	2,15	4,52	2,641	11,830	1,889
		30	0,276	2,24	4,69	8,116	13,616	5,006
		50	0,175	2,25	4,71	12,857	13,152	8,209
		60	0,147	2,23	4,77	15,170	13,906	9,265
		70	0,109	2,2	4,8	20,183	16,648	10,473
		80	0,102	2,17	4,89	21,275	17,317	10,765

Tableau 38 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide butyrique – modèle de réaction à l'interface – Partie1/2

Concentration Initiale en Acide	Taux de solvant	%TBP vol.	C_{HA} *10² mol L-1	$\overline{C_{HA}}$ *10² mol L-1	pH	D expérimental	K_{11} (L mol-1)	D modèle
Butyrique 0,161 mol L-1	1	10	5,19	10,9	3,02	2,100	8,316	2,064
		30	1,98	14	3,19	7,071	7,710	7,454
		50	1,1	14,1	3,27	12,818	8,491	13,150
		60	0,945	14,2	3,28	15,026	8,206	15,946
		70	0,896	14,3	3,32	15,960	7,384	18,620
		80	0,774	14,4	3,34	18,605	7,491	21,441
	3	10	1,85	4,73	3,25	2,557	8,310	2,516
		30	0,695	5,07	3,41	7,295	7,421	8,060
		50	0,378	5,12	3,49	13,545	8,272	13,641
		60	0,332	5,08	3,5	15,301	7,848	16,404
		70	0,323	5,03	3,53	15,573	6,922	19,087
		80	0,273	4,94	3,57	18,095	7,210	21,792
	5	10	1,14	2,95	3,36	2,588	8,157	2,626
		30	0,358	3,06	3,53	8,547	8,787	8,172
		50	0,226	3,07	3,6	13,584	8,398	13,627
		60	0,193	3,04	3,62	15,751	8,216	16,345
		70	0,156	3,01	3,64	19,295	8,742	19,066
		80	0,145	2,97	3,66	20,483	8,250	21,741
Butyrique 0,226 mol L-1	1	10	9,05	13,5	3,32	1,492	6,676	1,682
		30	2,98	19,6	3,61	6,577	7,851	6,771
		50	1,76	20,2	3,78	11,477	8,104	11,907
		60	1,56	19,8	3,87	12,692	7,701	14,229
		70	1,27	20	3,89	15,748	8,138	16,846
		80	1,13	20,2	3,95	17,876	8,090	19,156
	3	10	3,21	6,44	3,14	2,006	6,838	2,312
		30	1,11	7,15	3,3	6,441	6,551	7,880
		50	0,597	7,24	3,39	12,127	7,353	13,538
		60	0,54	7,19	3,43	13,315	6,776	16,256
		70	0,515	7,2	3,45	13,981	6,078	18,963
		80	0,422	7,16	3,46	16,967	6,504	21,801
	5	10	1,87	4,11	3,24	2,198	7,085	2,514
		30	0,589	4,32	3,39	7,334	7,460	8,137
		50	0,366	4,33	3,48	11,831	7,222	13,666
		60	0,313	4,31	3,51	13,770	7,050	16,411
		70	0,258	4,22	3,57	16,357	7,388	19,093
		80	0,236	4,17	3,59	17,669	7,080	21,800

Tableau 39 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation du coefficient de distribution de l'acide butyrique – modèle de réaction à l'interface – Partie2/2

Annexe III : Modélisation du Coefficient de Distribution Global

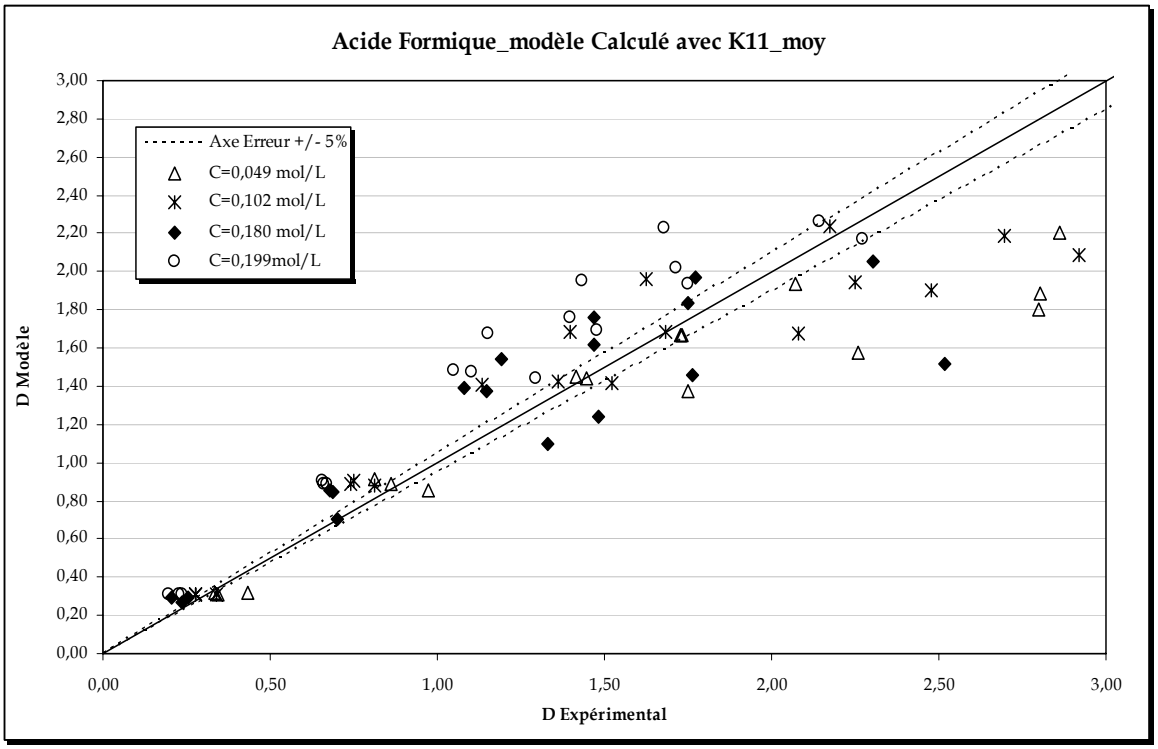


Figure 46 : Modélisation du Coefficient de Distribution de l'Acide Formique par une Constante d'Extraction Calculée par un Estimateur Ponctuel

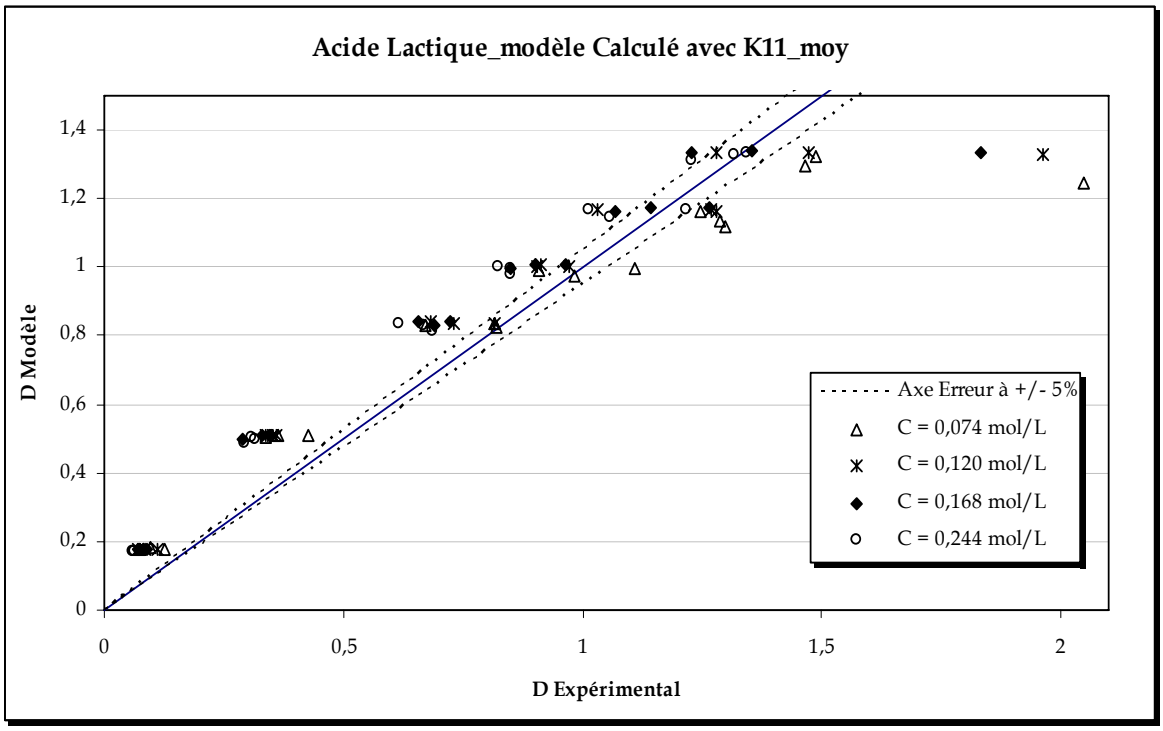


Figure 47 : Modélisation du Coefficient de Distribution de l'Acide Lactique par une Constante d'Extraction Calculée par un Estimateur Ponctuel

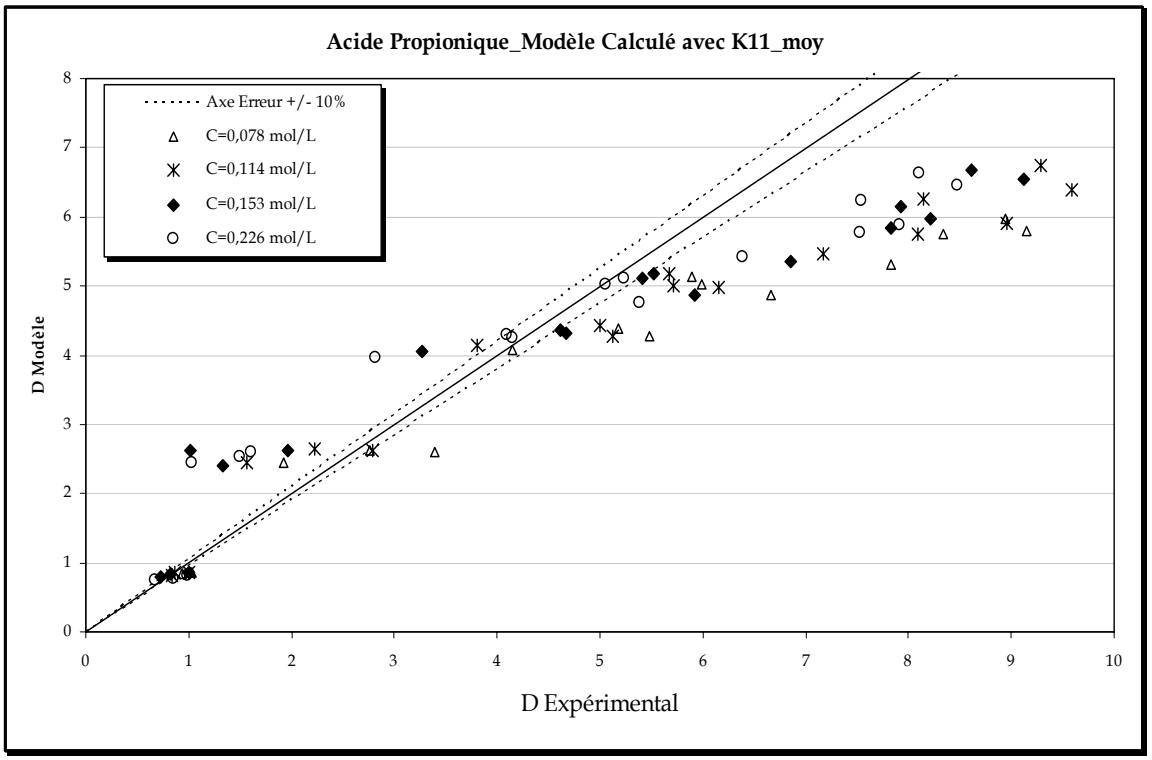


Figure 48 : Modélisation du Coefficient de Distribution de l'Acide Propionique par une Constante d'Extraction Calculée par un Estimateur Ponctuel

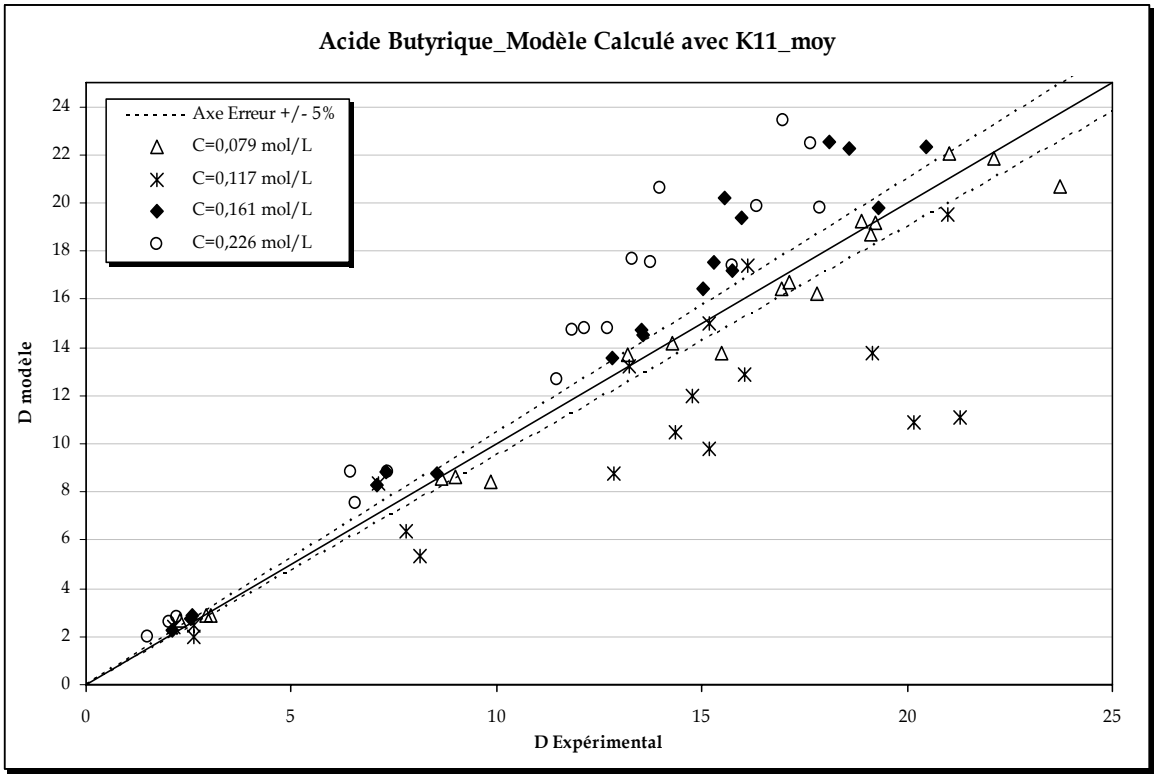


Figure 49 : Modélisation du Coefficient de Distribution de l'Acide Butyrique par une Constante d'Extraction Calculée par un Estimateur Ponctuel

Annexe IV : Influence de la Concentration en Extractant

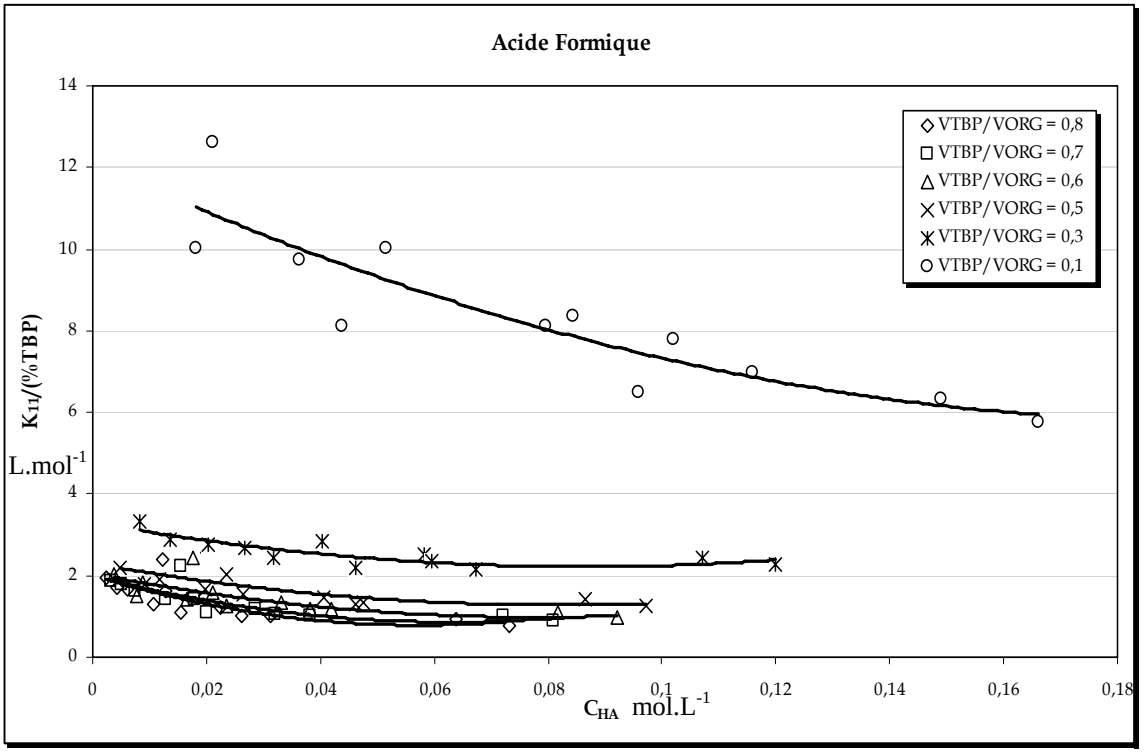


Figure 50 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11}/%TBP pour l'acide Formique

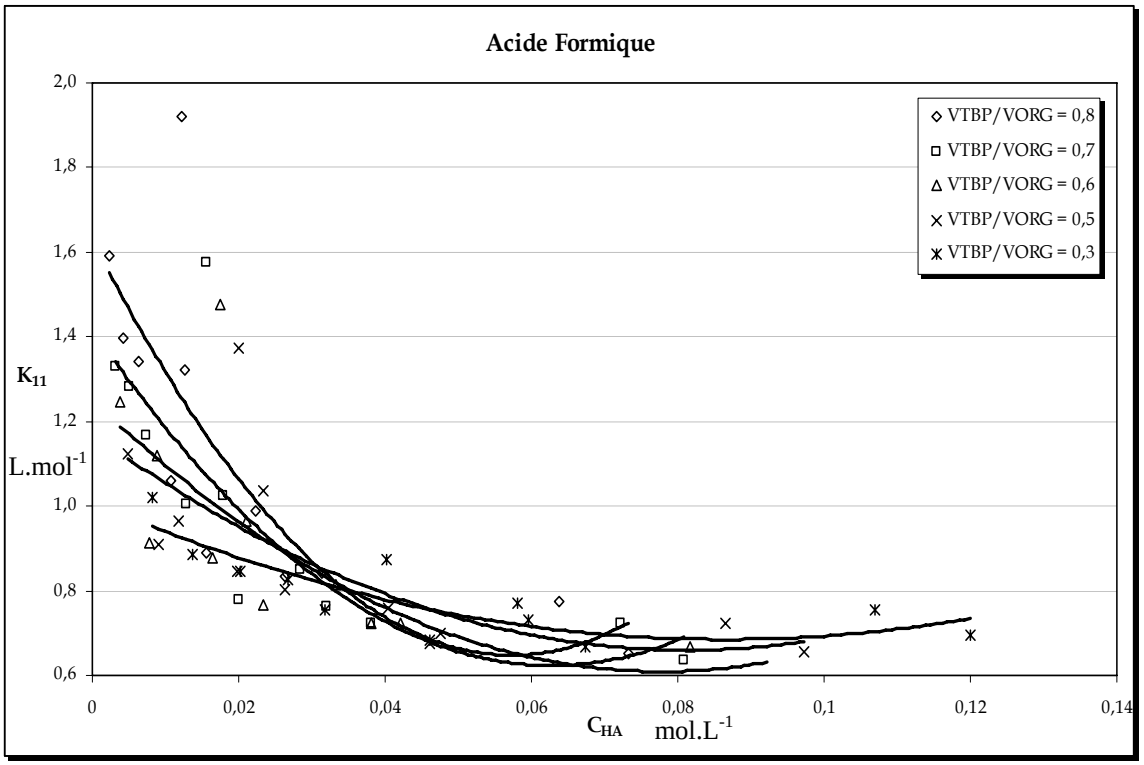


Figure 51 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11} pour l'acide Formique

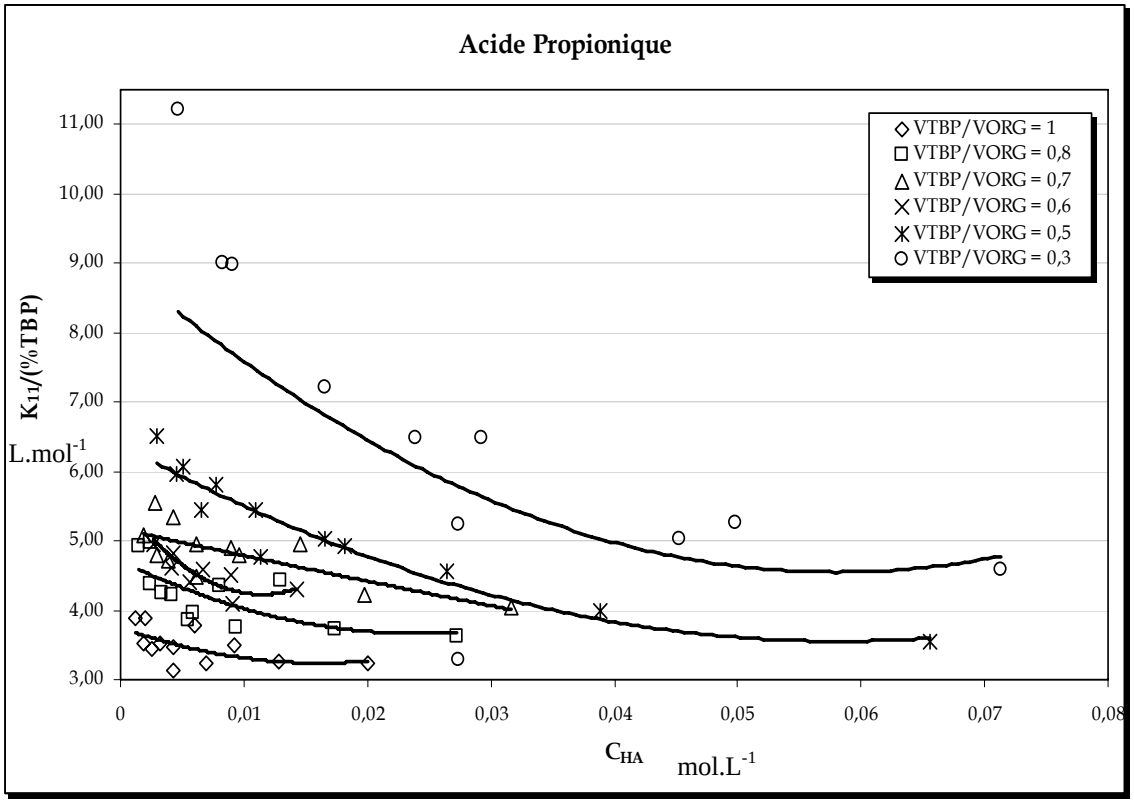


Figure 52 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11}/%TBP pour l'acide Propionique

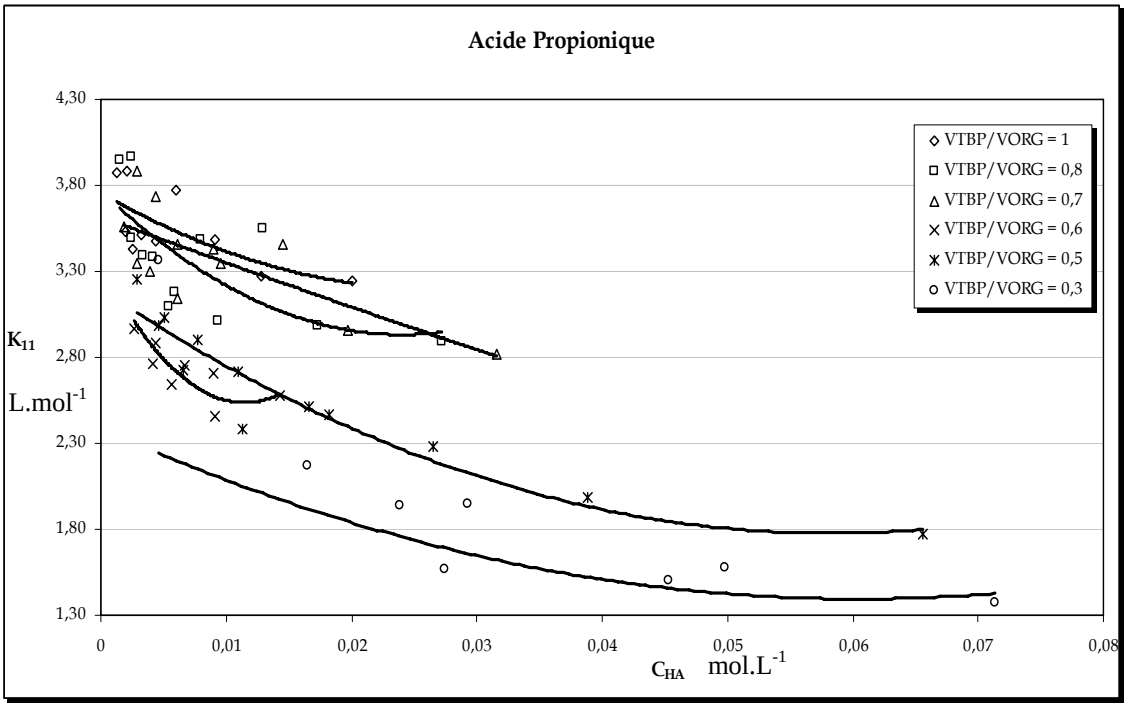


Figure 53 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11} pour l'acide Propionique

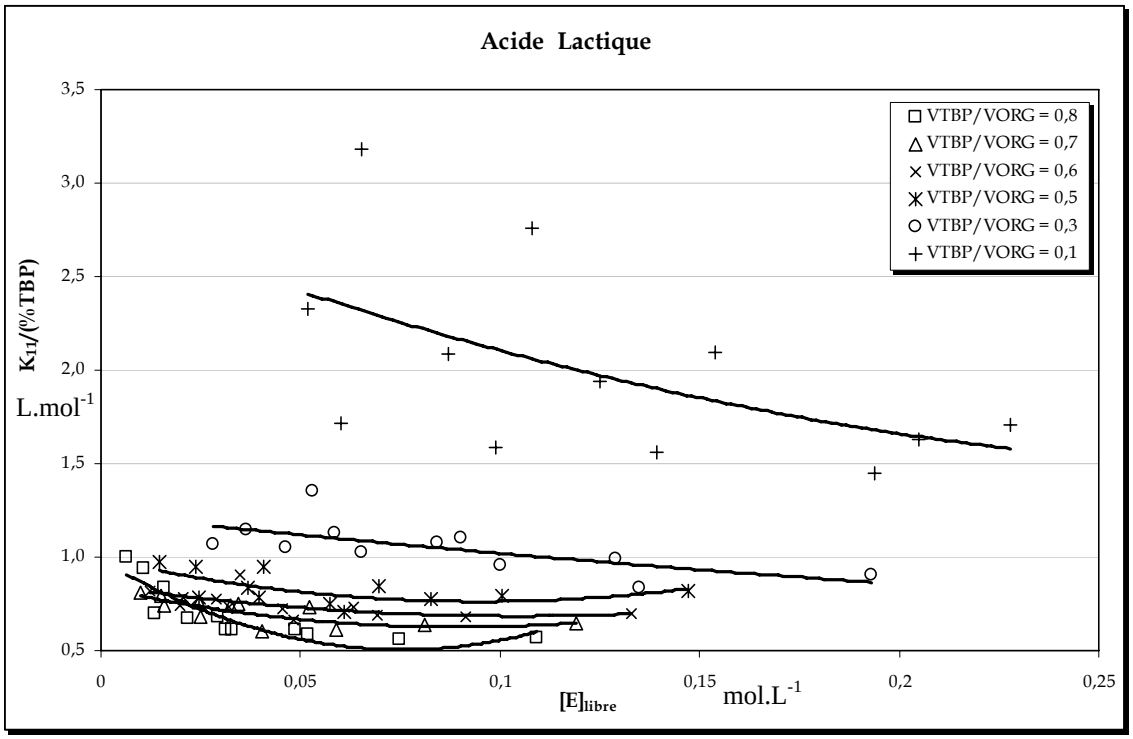


Figure 54 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11}/%TBP pour l'acide Lactique

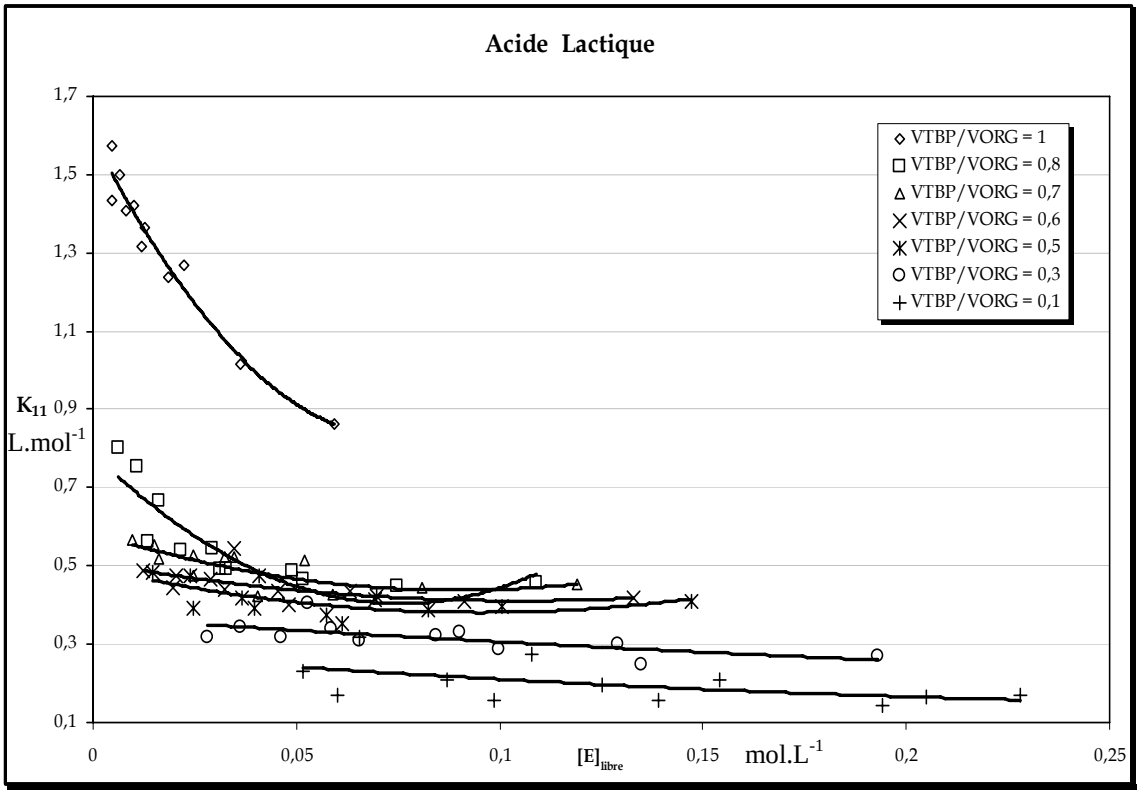


Figure 55 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11} pour l'acide Lactique

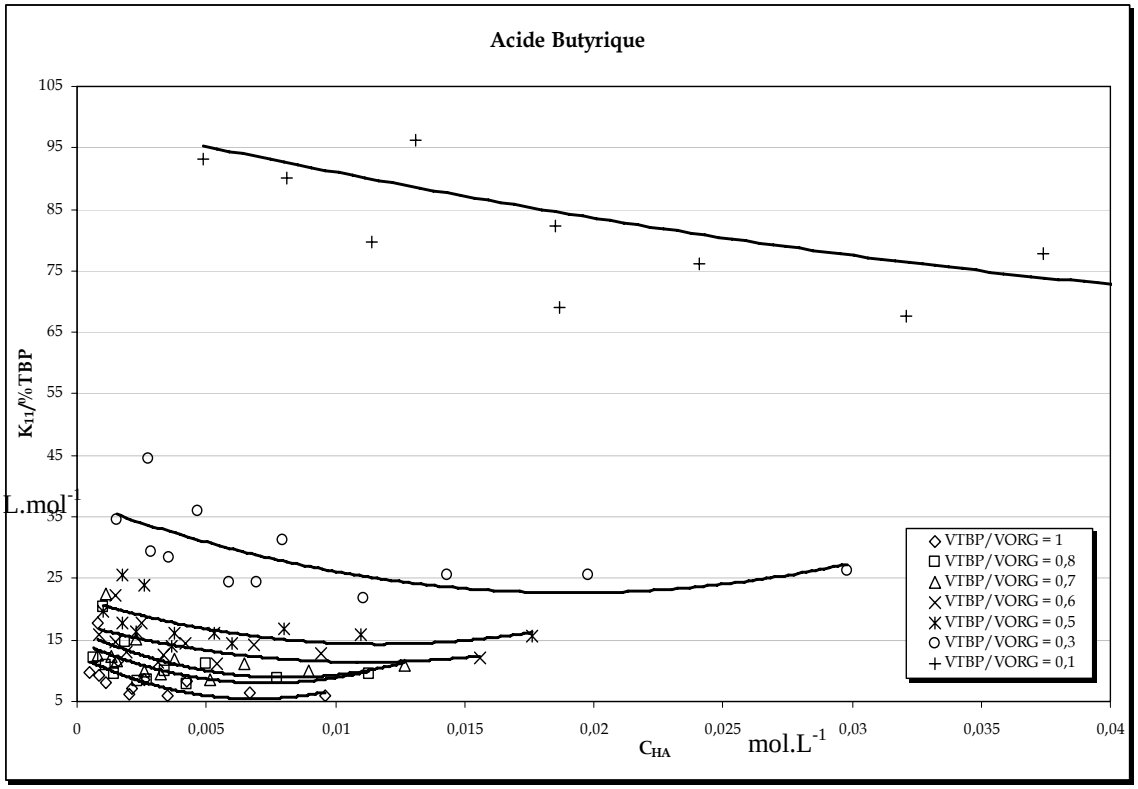


Figure 56 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11}/%TBP pour l'acide Butyrique

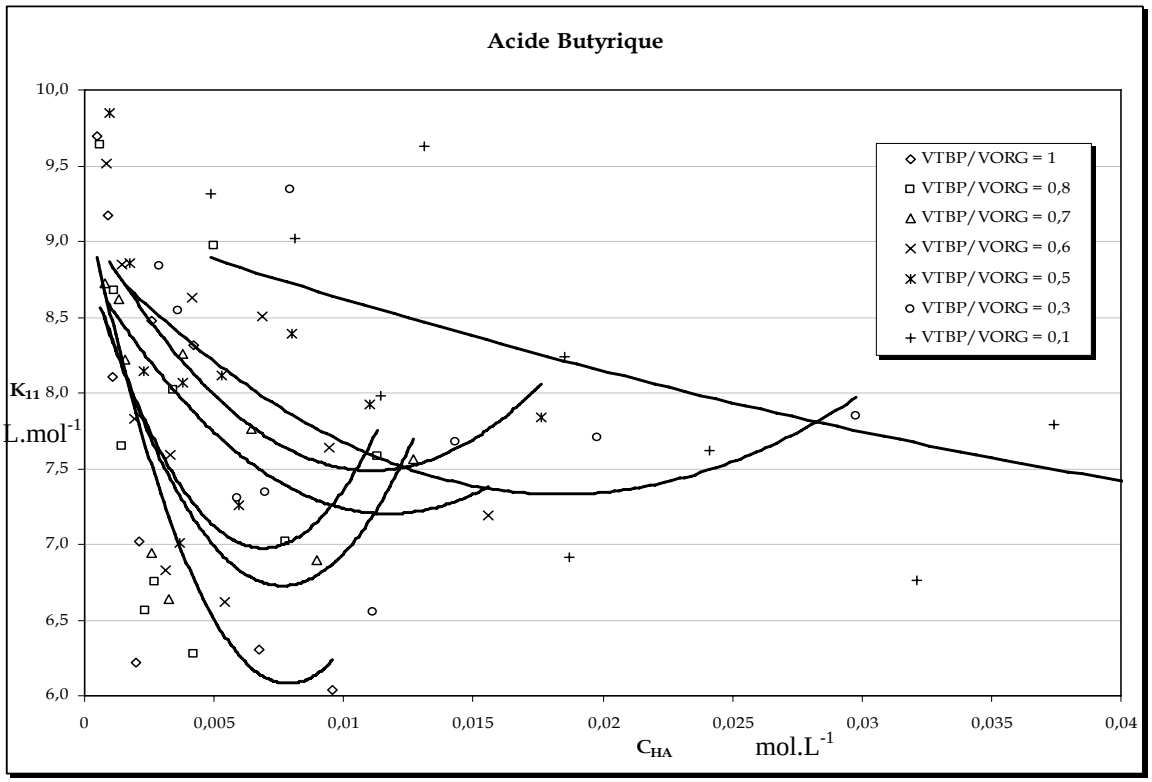


Figure 57 : Influence de la concentration en extractant et en acide à l'équilibre en phase aqueuse sur les valeurs de K_{11} pour l'acide Butyrique

Annexe V : Calcul du Nombre de Solvatation

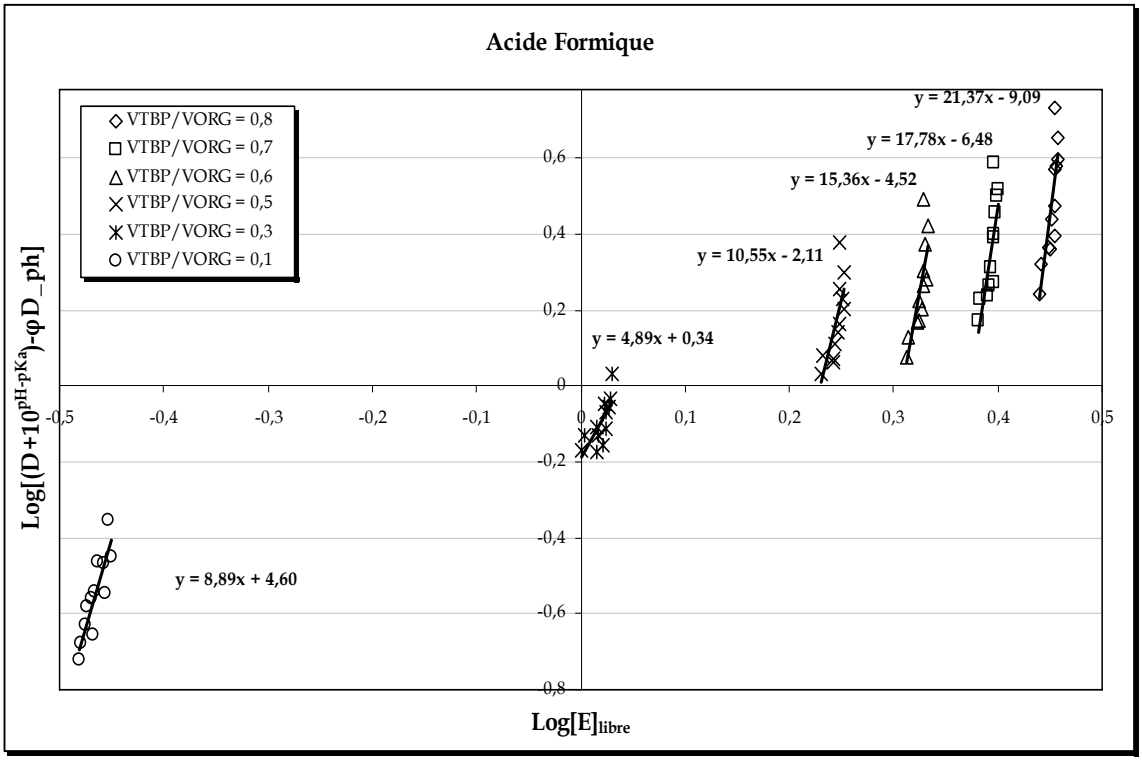


Figure 58 : Calcul du nombre de solvatation de l'acide formique pour chaque concentration en extractant

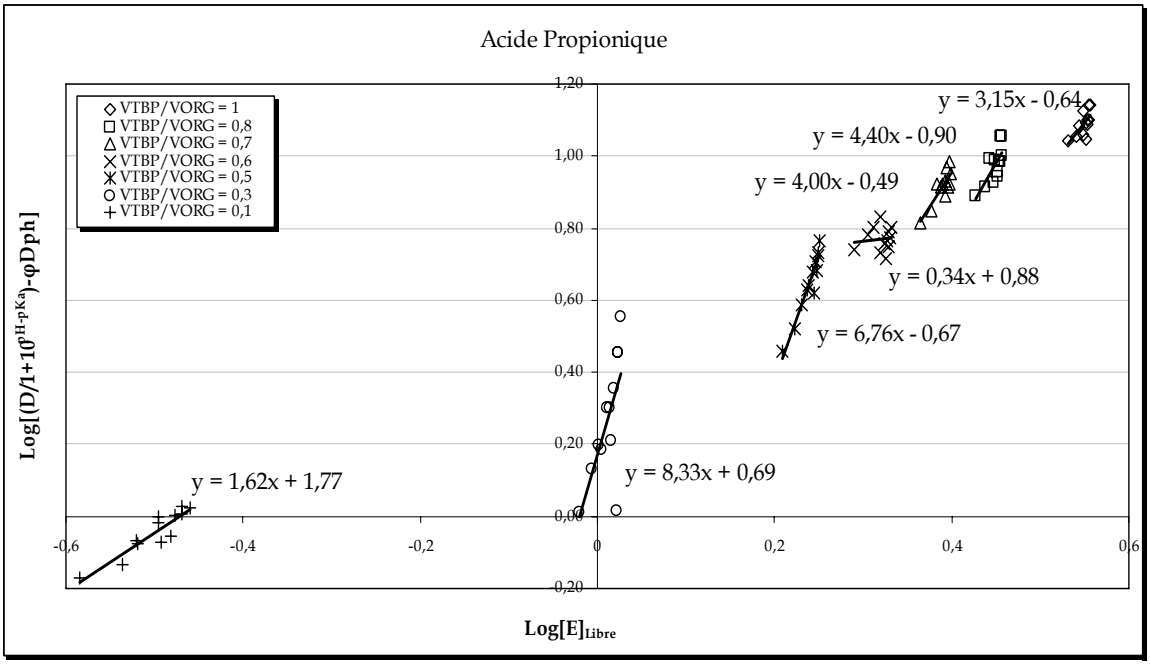


Figure 59 : Calcul du nombre de solvatation de l'acide propionique pour chaque concentration en extractant

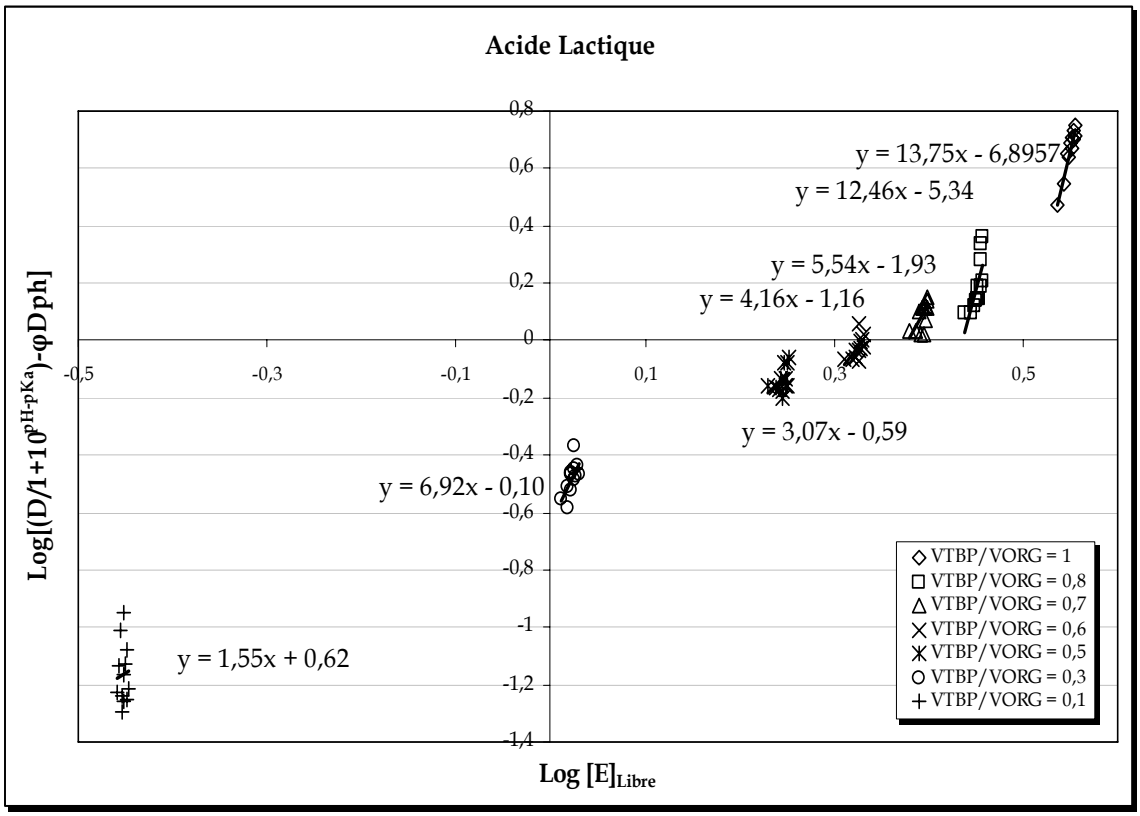


Figure 60 : Calcul du nombre de solvatation de l'acide Lactique pour chaque concentration en extractant

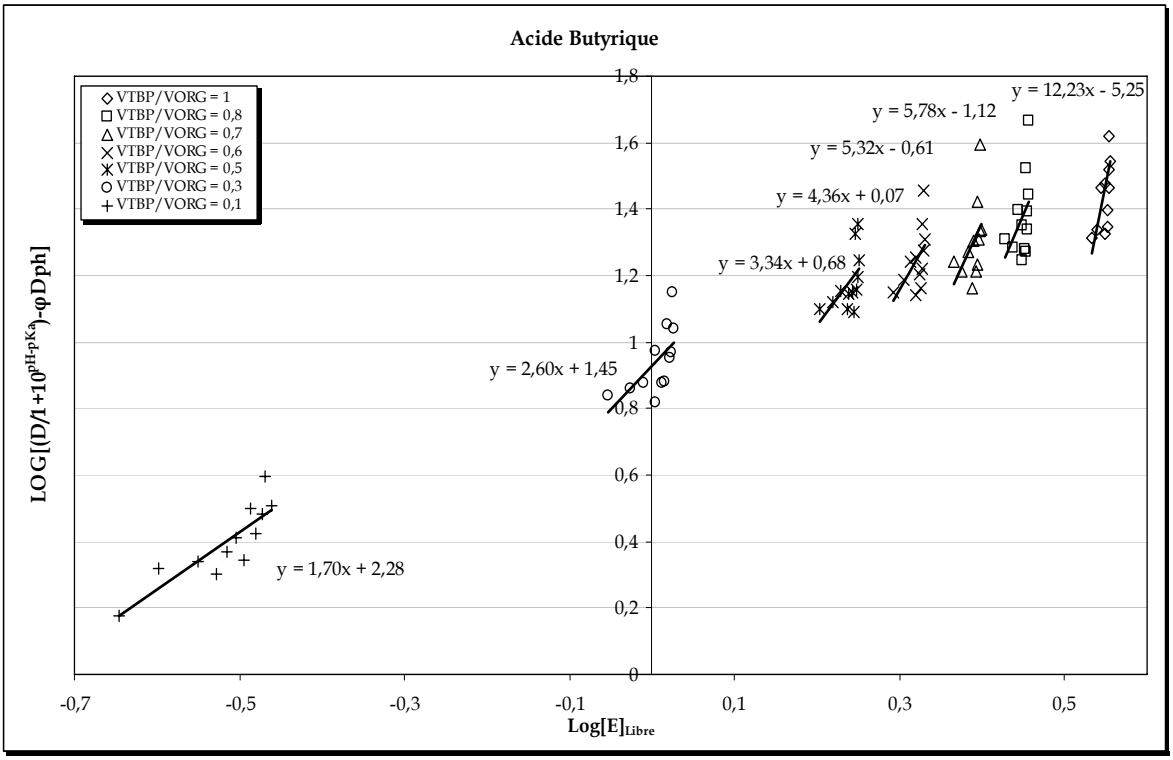


Figure 61 : Calcul du nombre de solvatation de l'acide Butyrique pour chaque concentration en extractant

Annexe VI : Calcul des Paramètres du Modèle de Réaction dans la Phase Aqueuse

1. Calcul du pH

En tenant compte seulement de la réaction de dissociation dans la phase aqueuse ($HA \longleftrightarrow H^+ + A^-$), la concentration totale en acide s'exprime selon :

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

La phase aqueuse ne contient que les ions H^+ et A^-, donc :

$$[H^+] = [A^-]$$

La constante de dissociation s'écrit alors :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

En utilisant la première équation, on a :

$$C_{HA} = \frac{[H^+]^2}{[K_a]} + [H^+]$$

D'où

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_{HA} = 0$$

Donc

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^{\ 2} + 4.C_{HA}.K_a}}{2}$$

Par conséquent

$$pH_{calc} = -\log_{10}([H^+]) = -\log_{10}\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^{\ 2} + 4.C_{HA}.K_a}}{2}\right)$$

2. Détermination de la constante d'association à l'équilibre en phase organique $\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et du coefficient de distribution physique dû à l'extractant $D_{HA(\overline{E})}$

L'équation du modèle s'écrit :

$$\frac{\overline{C_{HA}}}{[HA]} - D_{HA(D)} = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})}\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}MD_{HA} + D_{HA} = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})}M(D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(D)})\left(\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}\right)^2 + \left(\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}\right)(\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}MD_{HA(D)} + D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(D)})$$

A partir des termes multipliant le pourcentage $\frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}}$ en TBP et son carré et en procédant à une identification paramétrique, on pose :

$$A = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})}M(D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(D)})$$

$$B = \overline{K}_{R(\overline{E:HA})}MD_{HA(D)} + D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(D)}$$

Ce système de deux équations à deux inconnus ($\overline{K}_{R(\overline{E:HA})}$ et $D_{HA(\overline{E})}$) admet comme solution :

$$\overline{K}_{R(\overline{E:HA})} = \frac{BM - \sqrt{\Delta}}{2M^2 D_{HA(D)}} \text{ Où } \Delta = (BM)^2 - 4AM^2 D_{HA(D)}$$

$$\text{Et } D_{HA(\overline{E})} = B + D_{HA(D)} - \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} M D_{HA(D)}$$

3. <u>Détermination du coefficient de distribution physique dû au complexe $D_{HA(\overline{E:HA})}$</u> :

Le taux d'extractant libre s'écrit :

$$\phi = \frac{[\overline{E}]}{[\overline{E}]_{in}} = \frac{1}{1 + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} D_{HA} [HA]}$$

D'où

$$D_{HA} = \frac{1-\phi}{\phi \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA]}$$

D'autre part

$$D_{HA} = (\phi D_{HA(\overline{E})} + (1-\phi) D_{HA(\overline{E:HA})}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}}$$

Donc

$$1 - \phi = [\phi^2 (D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(\overline{E:HA})}) + \phi D_{HA(\overline{E:HA})}] \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA] + \phi \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA] D_{HA(D)} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}}$$

On se retrouve avec une équation de second ordre en ϕ :

$$1 = \phi^2 (D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(\overline{E:HA})}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA] + \phi [(D_{HA(\overline{E:HA})} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}}) \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA] + 1]$$

Dont le déterminant est :

$$\Delta = 4(D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(\overline{E:HA})}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA] + [(D_{HA(\overline{E:HA})} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}}) \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA] + 1]^2$$

Et la racine est

$$\phi = \frac{\sqrt{\Delta} - [1 + \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA] (D_{HA(\overline{E:HA})} \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} + D_{HA(D)} \frac{\overline{V}_D}{\overline{V}})]}{2(D_{HA(\overline{E})} - D_{HA(\overline{E:HA})}) \frac{\overline{V}_{E(in)}}{\overline{V}} \overline{K}_{R(\overline{E:HA})} [HA]}$$

A ce niveau, et avec les données correspondantes à de fortes concentrations en acide à l'équilibre (faibles valeurs de ϕ), on initialise les calculs avec une valeur faible de $D_{HA(\overline{E:HA})}$ et on calcule les valeurs correspondante du déterminant Δ de ϕ et de D_{HA}, après, on minimise le critère $critère = \sum_{i=1}^{N\exp} [\overline{C(HA)}_{\exp(i)} - \overline{C(HA)}_{\mathrm{mod}(i)}]^2$ afin de déterminer les valeurs de $D_{HA(\overline{E:HA})}$ avec la méthode des moindres carrées.

4. Détermination de la constante d'association à l'équilibre en phase aqueuse $K_{R(E:HA)}$

La constante d'association à l'équilibre en phase aqueuse s'écrit

$$K_{R(E:HA)} = \frac{[E:HA]}{[E][HA]}$$

La mesure du pH expérimental ($pH_{\exp}$) contient l'information concernant la concentration en complexe en phase aqueuse, alors que le pH calculé (pH_{cal}) ne tient compte seulement que de la réaction de dissociation de l'acide en phase aqueuse. On écrit alors :

$pH_{\exp}$ implique $C_{HA} = [HA] + [A^-] + [E:HA]$

Et

pH_{cal} implique $C_{HA} = [HA] + [A^-]$ avec $[H^+] = \frac{K_a + \sqrt{K_a{}^2 + 4C_{HA}K_a}}{2}$ et $[H^+] = [A^-]$

D'où

$pH_{\exp} = -\log([H^+]_{\exp}) = -\log(C_{HA} - [HA]_{\exp} - [E:HA])$ avec

$$[HA]_{\exp} = \frac{[H^+]^2}{K_a} = \frac{10^{-2pH_{\exp}}}{K_a}$$

$pH_{cal} = -\log([H^+]_{cal}) = -\log(C_{HA} - [HA]_{cal})$ avec

$$[HA]_{cal} = C_{HA} - [H^+]_{cal}$$

C_{HA} étant la concentration totale en acide dans la phase aqueuse déterminée expérimentalement.

La concentration du complexe peut être alors déterminée à partir de l'équation suivante :

$$[E:HA] = ([HA]_{cal} - C_{HA})10^{pH_{cal} - pH_{\exp}} + C_{HA} - [HA]_{\exp}$$

Et la concentration en extractant libre dans la phase aqueuse peut alors être calculée suivant :

$[E] = S_E - [E:HA]$ avec $S_E = 0{,}0225 molL^{-1}$ (solubilité de l'extractant TBP dans l'eau)

Annexe VII : Modélisation de la Concentration en Acide dans les Raffinats _ Modèle de Réaction dans la Phase Aqueuse

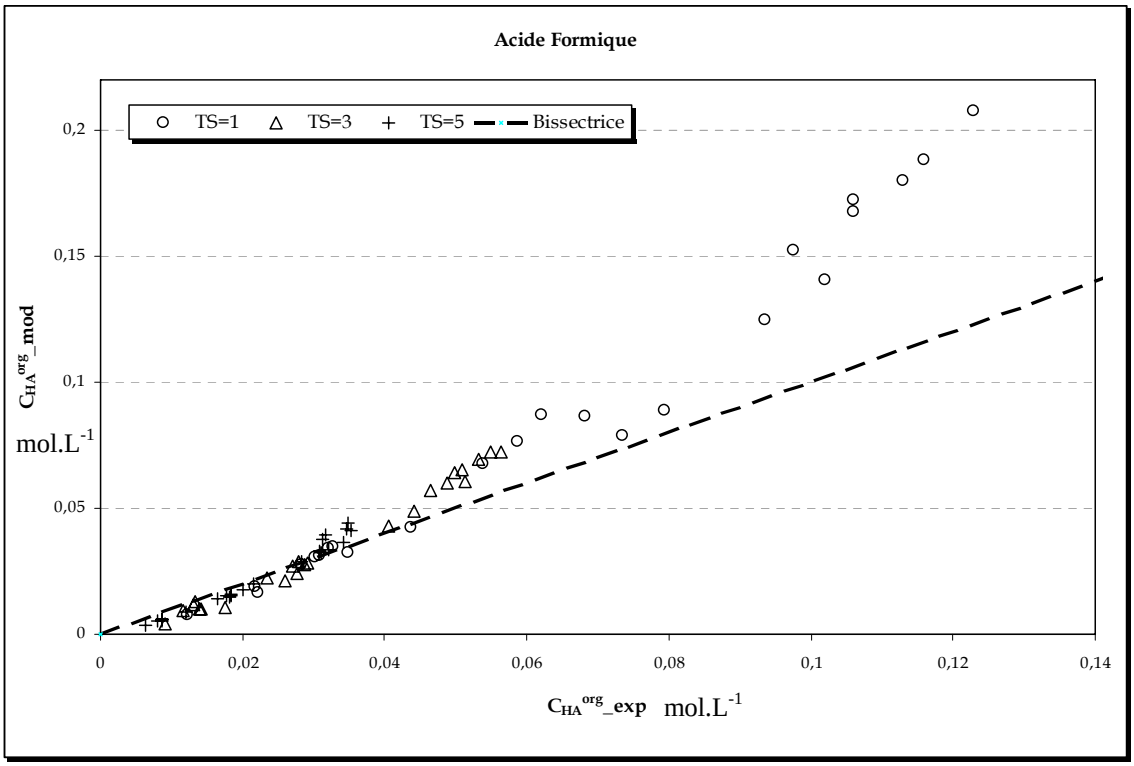


Figure 62 : Modélisation de la Concentration en Acide dans le Raffinat pour l'Acide Formique

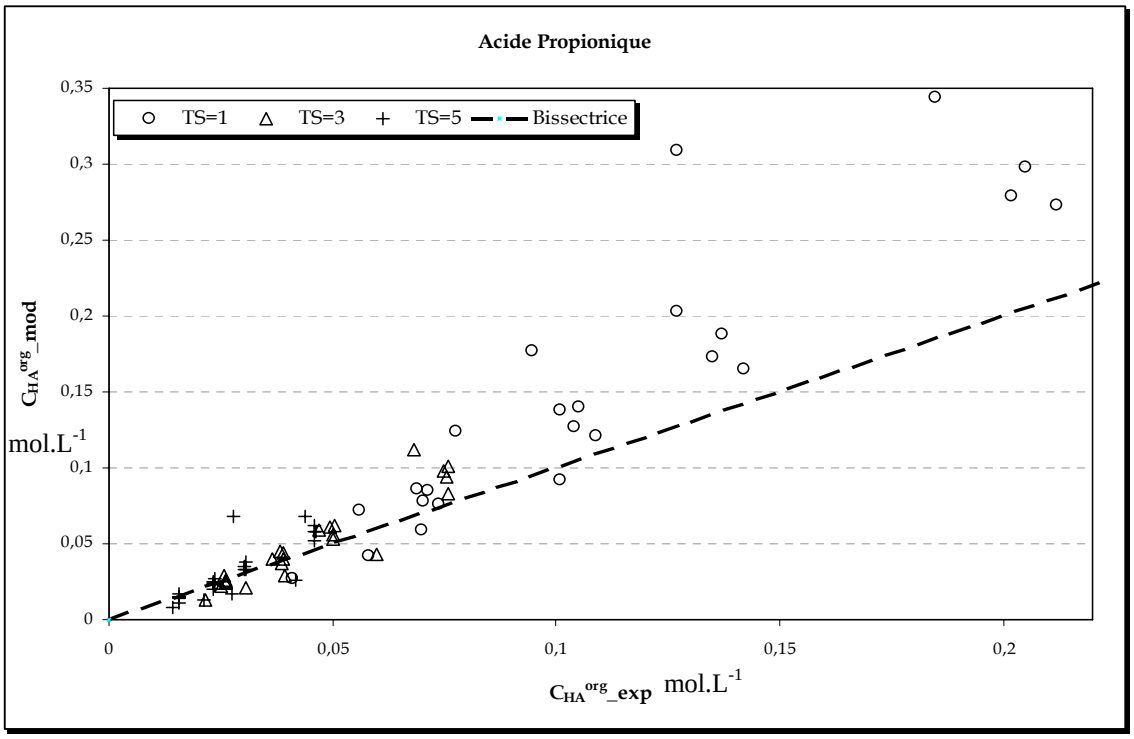


Figure 63 : Modélisation de la Concentration en Acide dans le Raffinat pour l'Acide Propionique

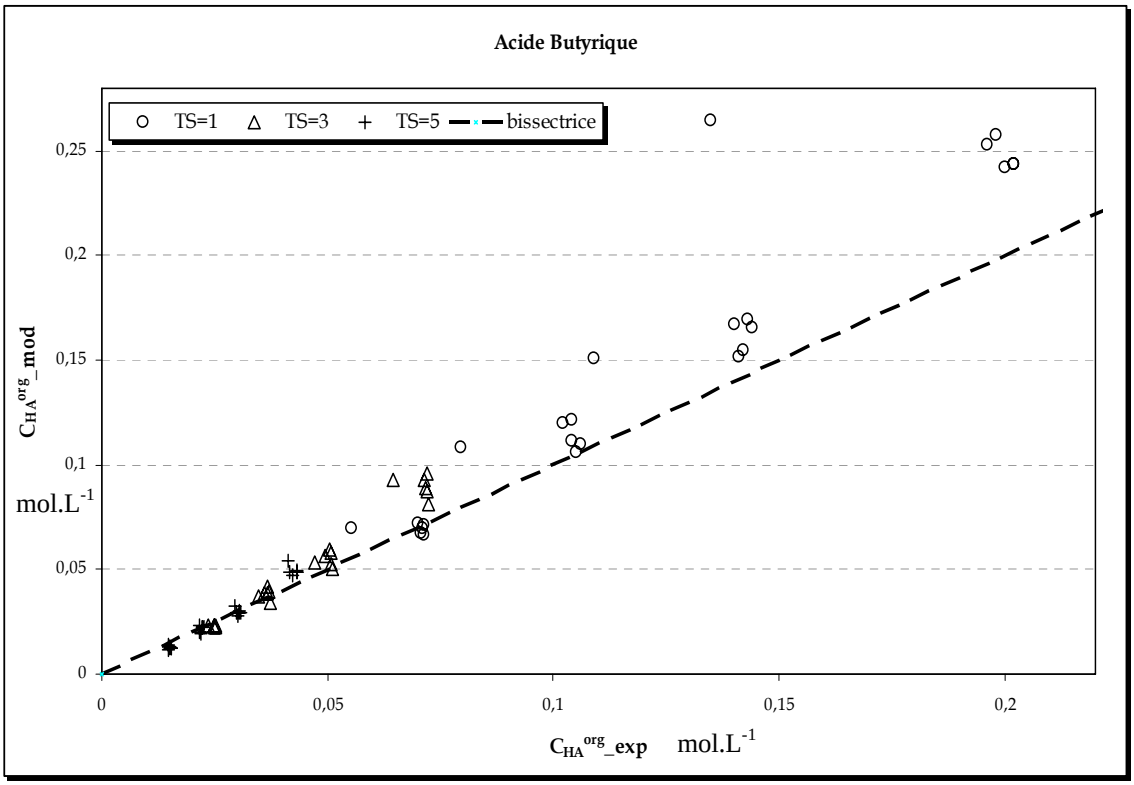


Figure 64 : Modélisation de la Concentration en Acide dans le Raffinat pour l'Acide Acétique

Annexe VIII : Données d'Equilibre Liquide-Liquide à Fortes Concentrations en Acide

Acide	Concentration Initiale (mol L^{-1})	TS	%TBP vol.	pH $_{mes}$	pH $_{calc}$	C_{HA} mol L^{-1}	$\overline{C_{HA(mes)}}$ mol L^{-1}	$\overline{C_{HA(calc)}}$ mol L^{-1}	D $_{mes}$
Formique	0,5840	1/2	10	1,93	2,01	0,5435	0,0811	0,0899	0,149
			30	1,97	2,03	0,4782	0,2116	0,2755	0,442
			50	2	2,06	0,4286	0,3108	0,4808	0,725
			60	2,05	2,10	0,3541	0,4532	0,5033	1,280
			70	2,05	2,12	0,3271	0,5021	0,5858	1,535
			80	2,12	2,13	0,3108	0,5316	0,6781	1,710
			100	2,12	2,14	0,2916	0,5664	0,8832	1,942
		1	10	1,95	2,03	0,4991	0,0849	0,0841	0,170
			30	2,03	2,10	0,3608	0,2232	0,2244	0,619
			50	2,09	2,14	0,2908	0,2931	0,3554	1,008
			60	2,11	2,18	0,2434	0,3375	0,3983	1,386
			70	2,13	2,19	0,2389	0,3417	0,4858	1,430
			80	2,17	2,23	0,1980	0,3800	0,5107	1,920
			100	2,21	2,25	0,1826	0,5060	0,6635	2,772
	1,2092	1/2	10	1,78	1,86	1,0716	0,2752	0,1464	0,257
			30	1,79	1,89	0,9325	0,5534	0,4218	0,593
			50	1,81	1,90	0,8686	0,6811	0,7294	0,784
			60	1,81	1,92	0,8226	0,7763	0,8267	0,944
			70	1,85	1,92	0,7946	0,8271	0,9778	1,041
			80	1,86	1,93	0,7673	0,8765	1,1304	1,142
			100	1,89	1,94	0,7244	1,2450	1,4464	1,719
		1	10	1,76	1,88	0,9696	0,2396	0,1369	0,247
			30	1,83	1,93	0,7781	0,4311	0,3791	0,554
			50	1,88	1,98	0,6250	0,5842	0,6080	0,935
			60	1,93	2,02	0,5127	0,6906	0,6568	1,347
			70	1,97	2,04	0,4760	0,7249	0,7647	1,523
			80	1,97	2,05	0,4472	0,7518	0,8761	1,681
			100	2,01	2,08	0,3845	0,8105	1,0769	2,108

Tableau 40 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation de la concentration en acide formique dans l'extrait– modèle de réaction dans la phase aqueuse - Partie 1/2

Acide	Concentration Initiale (mol L^{-1})	TS	%TBP vol.	pH $_{mes}$	pH $_{calc}$	C_{HA} mol L^{-1}	$\overline{C_{HA(mes)}}$ mol L^{-1}	$\overline{C_{HA(calc)}}$ mol L^{-1}	D $_{mes}$
Formique	2,1089	2	10	1,37	1,75	1,7442	0,2327	0,1919	0,133
			30	1,38	1,76	1,6426	0,3003	0,5402	0,183
			50	1,43	1,80	1,4282	0,5750	0,8678	0,403
			60	1,48	1,90	0,8898	0,6350	0,8344	0,714
			70	1,55	1,96	0,6705	0,7148	0,8705	1,066
			80	1,6	1,98	0,6241	0,7316	0,9896	1,172
			100	1,67	2,02	0,5099	0,9270	1,1650	1,818
	3,2654	1	10	1,59	1,62	3,1683	0,0971	0,2696	0,031
			30	1,64	1,66	2,6674	0,7273	0,6543	0,273
			50	1,69	1,72	2,0594	1,2836	0,9755	0,623
			60	1,71	1,74	1,8750	1,4344	1,1464	0,765
			70	1,73	1,74	1,8059	1,4910	1,3383	0,826
			80	1,73	1,81	1,3506	1,8635	1,3971	1,380
			100	1,81	1,82	1,2981	1,8885	1,7264	1,455
		2	10	1,61	1,65	2,7792	0,2847	0,2495	0,102
			30	1,7	1,71	2,0710	0,6448	0,6081	0,311
			50	1,76	1,79	1,4447	0,9358	0,8855	0,648
			60	1,8	1,82	1,2547	1,0172	1,0227	0,811
			70	1,85	1,84	1,1561	1,0595	1,1784	0,916
			80	1,89	1,87	1,0169	1,1160	1,2646	1,098
			100	1,89	1,94	0,7243	1,2209	1,4033	1,686

Tableau 41 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation de la concentration en acide formique dans l'extrait– modèle de réaction dans la phase aqueuse - Partie 2/2

Acide	Concentration Initiale (mol L^{-1})	TS	%TBP vol.	pH $_{mes}$	pH $_{calc}$	C_{HA} mol L^{-1}	$\overline{C_{HA(mes)}}$ mol L^{-1}	$\overline{C_{HA(calc)}}$ mol L^{-1}	D $_{mes}$
Acétique	2,1961	1	10	2,17	2,25	1,9911	0,2627	0,2032	0,132
			30	2,22	2,29	1,6624	0,5701	0,5764	0,343
			50	2,28	2,33	1,3708	0,8594	0,8978	0,627
			60	2,31	2,35	1,2112	0,9991	1,0396	0,825
			70	2,32	2,37	1,1085	1,0895	1,1549	0,983
			80	2,38	2,40	1,0035	1,1754	1,2845	1,171
			100	2,44	2,43	0,8641	1,2894	1,5564	1,492
		2	10	2,22	2,27	1,7938	0,2143	0,1968	0,119
			30	2,32	2,35	1,2389	0,5148	0,4823	0,416
			50	2,4	2,42	0,8878	0,6653	0,7016	0,749
			60	2,43	2,45	0,7847	0,7107	0,7909	0,906
			70	2,55	2,47	0,7005	0,7441	0,8697	1,062
			80	2,59	2,51	0,5970	0,7840	0,9152	1,313
			100	2,62	2,55	0,4950	0,8182	1,0433	1,653
	4,4497	1	10	1,94	2,10	3,9688	0,5935	0,2759	0,150
			30	1,96	2,12	3,5618	1,0550	0,7659	0,296
			50	2	2,15	3,0789	1,5262	1,2246	0,496
			60	2,03	2,17	2,8846	1,6851	1,4664	0,584
			70	2,07	2,18	2,6935	1,8665	1,6558	0,693
			80	2,09	2,21	2,3565	2,1242	1,8454	0,901
			100	2,14	2,23	2,1453	2,2817	2,2504	1,064
		2	10	1,94	2,11	3,7070	0,4790	0,2687	0,129
			30	2,03	2,17	2,8898	0,9119	0,7122	0,316
			50	2,15	2,23	2,1286	1,2486	1,0720	0,587
			60	2,19	2,26	1,8569	1,3550	1,2280	0,730
			70	2,24	2,29	1,6260	1,4371	1,3663	0,884
			80	2,29	2,32	1,4308	1,4982	1,4671	1,047
			100	2,39	2,36	1,1754	1,5656	1,7259	1,332

Tableau 42 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation de la concentration en acide acétique dans l'extrait– modèle de réaction dans la phase aqueuse

Acide	Concentration Initiale (mol L-1)	TS	%TBP vol.	pH mes	pH calc	C_{HA} mol L-1	$\overline{C_{HA(mes)}}$ mol L-1	$\overline{C_{HA(calc)}}$ mol L-1	D mes
Propionique	1,1532	1/2	10	2,42	2,45	0,7785	0,7494	0,2046	0,963
			30	2,5	2,50	0,6332	0,6670	0,5788	1,053
			50	2,54	2,53	0,5437	1,1768	0,9773	2,165
			60	2,59	2,53	0,5284	1,1648	1,1262	2,204
			70	2,63	2,70	0,2506	1,0130	0,9778	4,043
			80	2,67	2,62	0,3641	1,4354	1,3732	3,942
			100	2,71	2,59	0,4173	1,7300	1,9006	4,146
		1	10	2,47	2,46	0,7411	0,4227	0,1939	0,570
			30	2,61	2,59	0,4145	0,7184	0,4778	1,733
			50	2,72	2,66	0,3030	0,8160	0,7511	2,693
			60	2,75	2,68	0,2737	0,8244	0,8672	3,012
			70	2,8	2,70	0,2521	0,8421	1,0104	3,341
			80	2,84	2,72	0,2292	1,0310	1,1088	4,498
			100	2,89	2,74	0,2069	1,3210	1,4078	6,384
	1,8035	1/2	10	2,3	2,31	1,4845	0,6379	0,2582	0,430
			30	2,36	2,36	1,1702	0,8930	0,7149	0,763
			50	2,39	2,40	0,9755	1,3210	1,1173	1,354
			60	2,41	2,40	0,9952	1,5435	1,3754	1,551
			70	2,44	2,44	0,8154	1,7826	1,4637	2,186
			80	2,45	2,44	0,8049	1,7984	1,6972	2,234
			100	2,49	2,50	0,6216	1,9970	1,9342	3,213
		1	10	2,3	2,35	1,2486	0,5773	0,2369	0,462
			30	2,41	2,44	0,8154	0,7000	0,6180	0,858
			50	2,51	2,52	0,5762	1,1681	0,9691	2,027
			60	2,57	2,56	0,4690	1,2326	1,0755	2,628
			70	2,6	2,58	0,4284	1,2637	1,2473	2,950
			80	2,68	2,61	0,3656	1,2847	1,3364	3,514
			100	2,7	2,64	0,3284	1,4840	1,6382	4,519

Tableau 43 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation de la concentration en acide propionique dans l'extrait– modèle de réaction dans la phase aqueuse

Acide	Concentration Initiale (mol L^{-1})	TS	%TBP vol.	pH $_{mes}$	pH $_{calc}$	C_{HA} mol L^{-1}	$\overline{C_{HA(mes)}}$ mol L^{-1}	$\overline{C_{HA(calc)}}$ mol L^{-1}	D $_{mes}$
Butyrique	1,572	1/2	10	2,56	2,32	1,3069	0,3900	0,3468	0,298
			30	2,66	2,38	1,0085	1,1072	0,8662	1,098
			50	2,74	2,51	0,5594	1,3050	1,2496	2,333
			60	2,75	2,51	0,5463	1,6751	1,4260	3,066
			70	2,80	2,56	0,4307	1,8196	1,6037	4,224
			80	2,83	2,57	0,4182	1,7678	1,7475	4,227
			100	2,91	2,64	0,3061	1,8959	2,0757	6,194
		1	10	2,26	2,37	1,0353	0,5954	0,3293	0,575
			30	2,42	2,63	0,3204	0,7160	0,7331	2,235
			50	2,59	2,64	0,2995	1,1335	1,1852	3,784
			60	2,65	2,65	0,2857	1,1434	1,4172	4,003
			70	2,71	2,68	0,2511	1,3690	1,6101	5,452
			80	2,77	2,76	0,1726	1,4680	1,6389	8,506
			100	2,84	2,87	0,1069	1,4050	1,6396	13,138
	2,307	1/2	10	2,48	2,24	1,9079	0,4530	0,3479	0,237
			30	2,50	2,35	1,1703	1,0000	0,8409	0,854
			50	2,57	2,35	1,1331	1,2870	1,3112	1,136
			60	2,42	2,43	0,8074	1,4860	1,4391	1,841
			70	2,43	2,43	0,7951	1,7850	1,6782	2,245
			80	2,47	2,45	0,7130	1,9760	1,8964	2,771
			100	2,51	2,47	0,6643	2,5365	2,3635	3,818
		1	10	2,62	2,34	1,2089	0,2450	0,3408	0,203
			30	2,67	2,44	0,7766	0,8430	0,8798	1,086
			50	2,85	2,53	0,5075	1,6820	1,4108	3,314
			60	2,80	2,58	0,3931	1,6604	1,4879	4,223
			70	2,81	2,59	0,3901	1,6624	1,7451	4,261
			80	2,86	2,71	0,2187	1,7767	1,7331	8,125
			100	2,92	2,77	0,1667	1,7669	1,9600	10,597

Tableau 44 : Données d'équilibre Liquide-Liquide et modélisation de la concentration en acide butyrique dans l'extrait– modèle de réaction dans la phase aqueuse

Annexe IX : Application du Modèle de Réaction dans la Phase Aqueuse

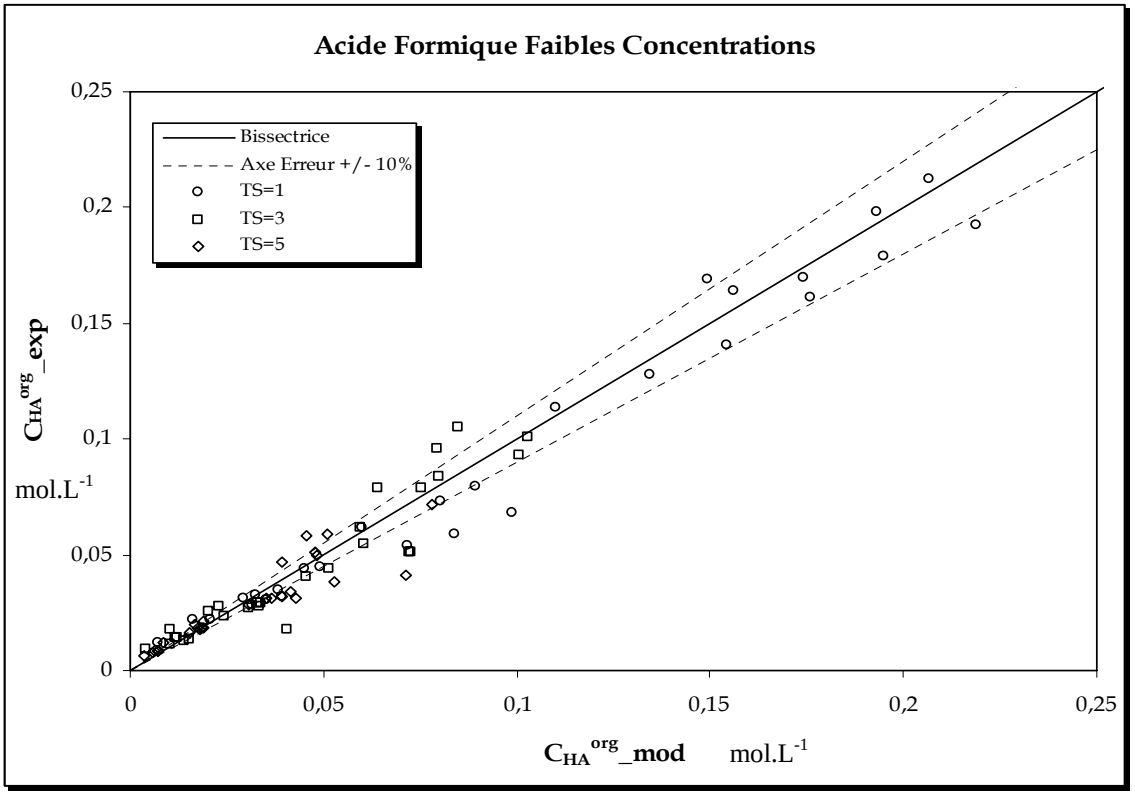


Figure 65 : Validation du Modèle pour de Faibles Concentrations Initiales en Acide Formique

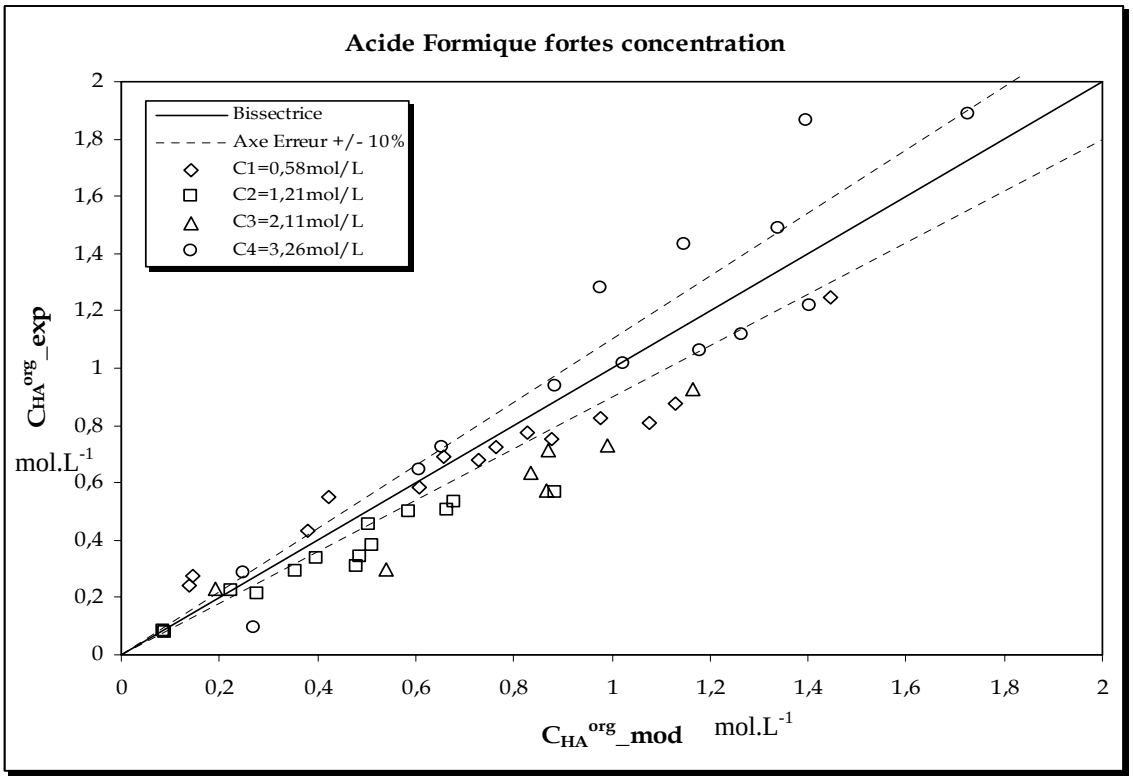


Figure 66 : Validation du Modèle pour de Fortes Concentrations Initiales en Acide Formique

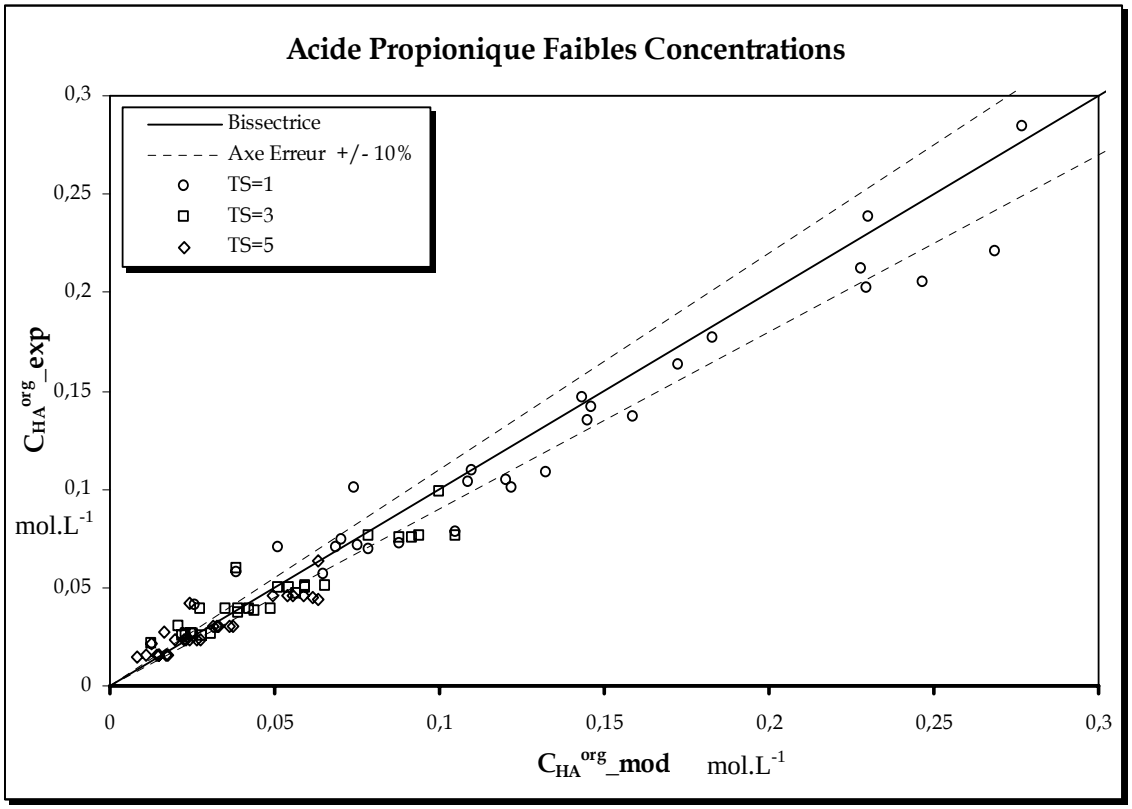


Figure 67 : Validation du Modèle pour de Faibles Concentrations Initiales en Acide Propionique

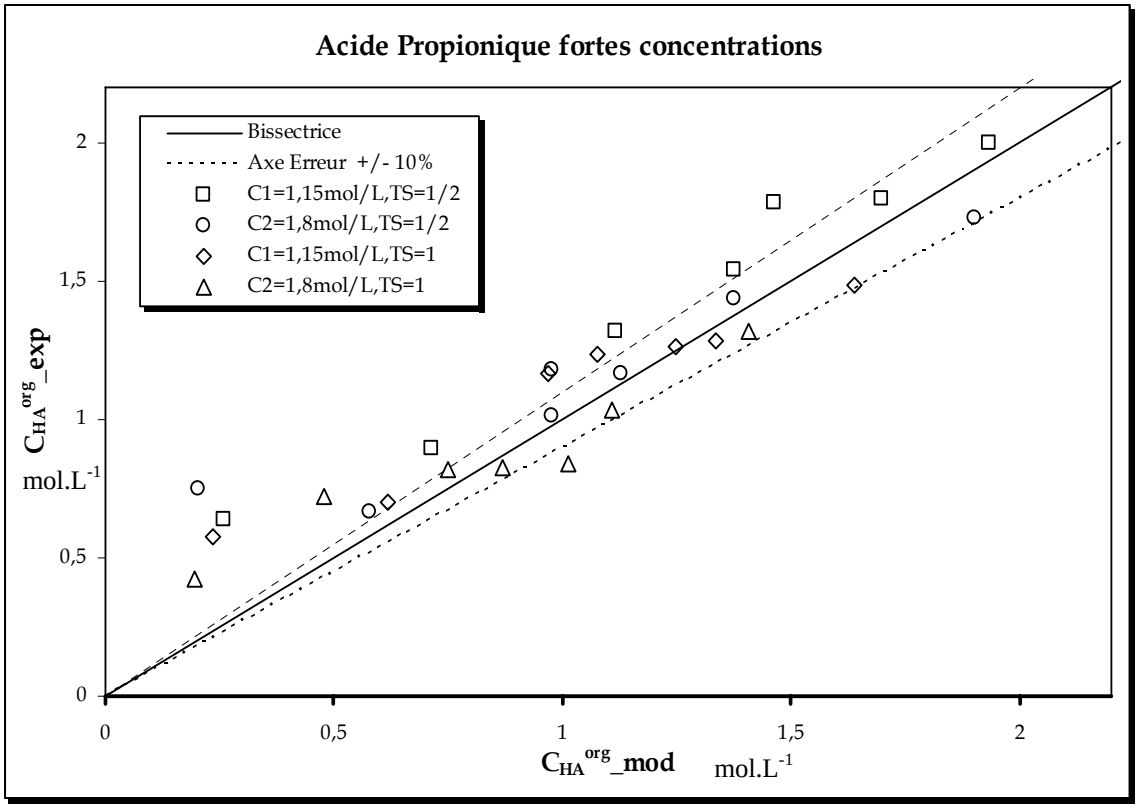


Figure 68 : Validation du Modèle pour de Fortes Concentrations Initiales en Acide Propionique

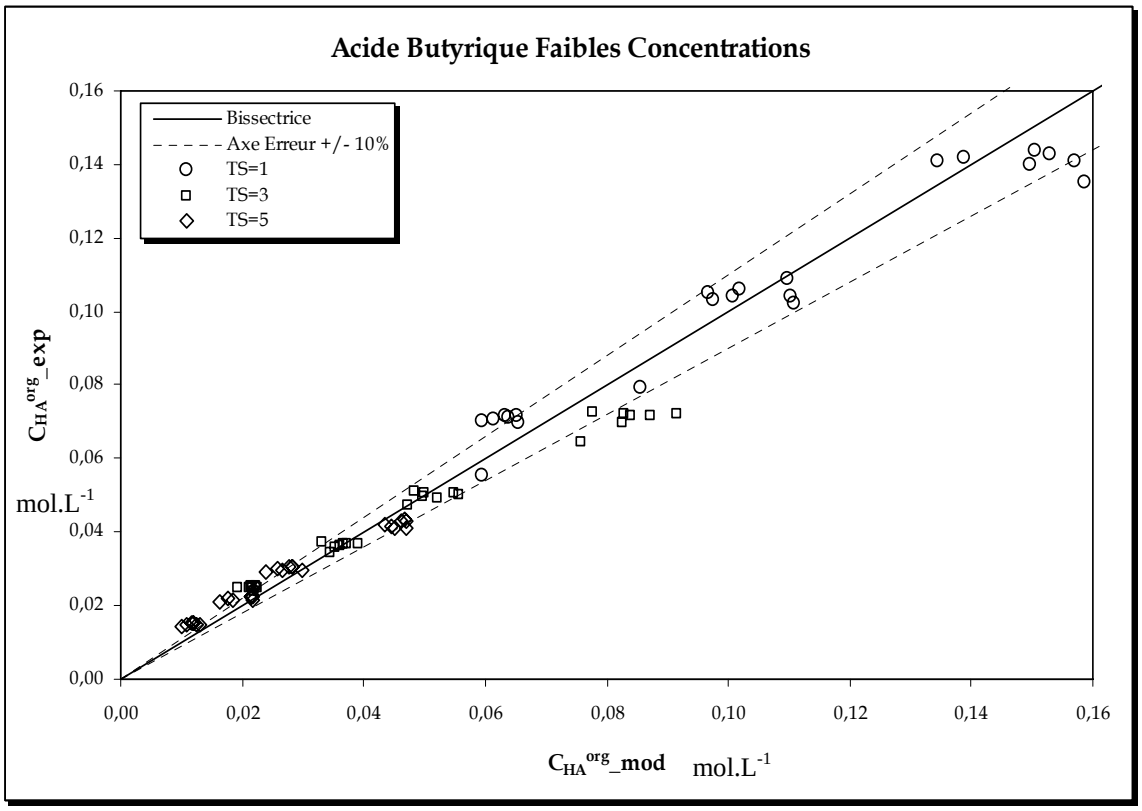


Figure 69 : Validation du Modèle pour de Faibles Concentrations Initiales en Acide Butyrique

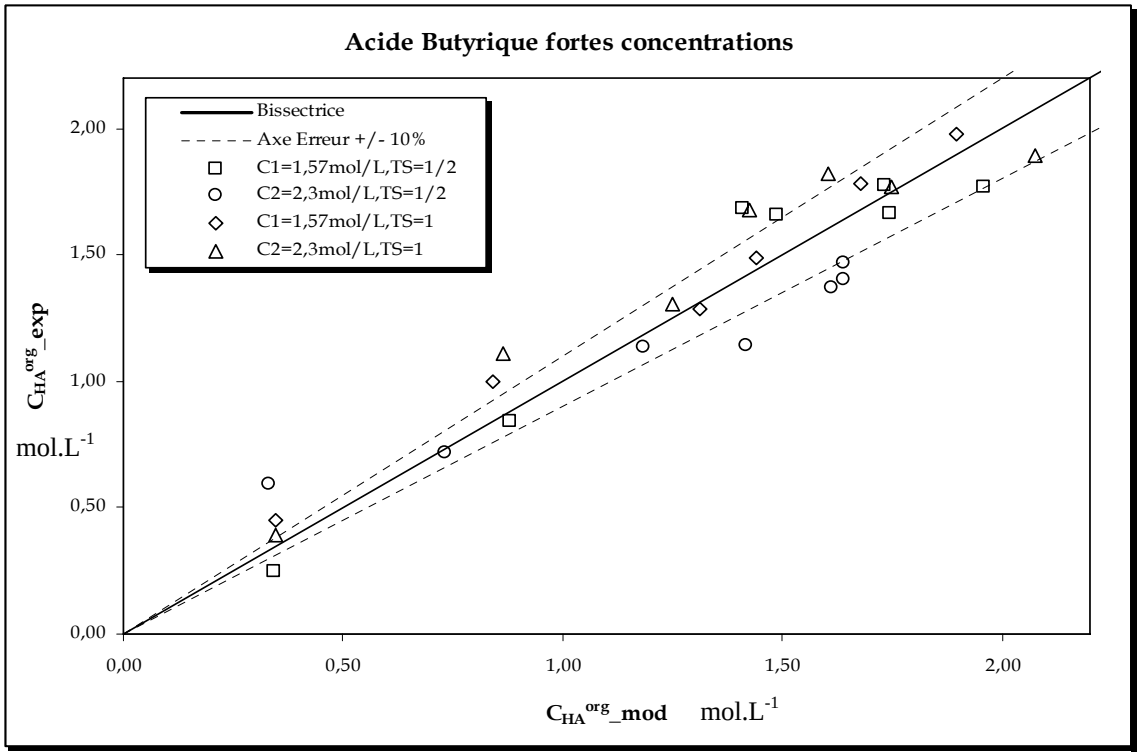


Figure 70 : Validation du Modèle pour de Fortes Concentrations Initiales en Acide Butyrique

Annexe X: Coefficient de Distribution Donné par le Modèle de Réaction dans la Phase Aqueuse

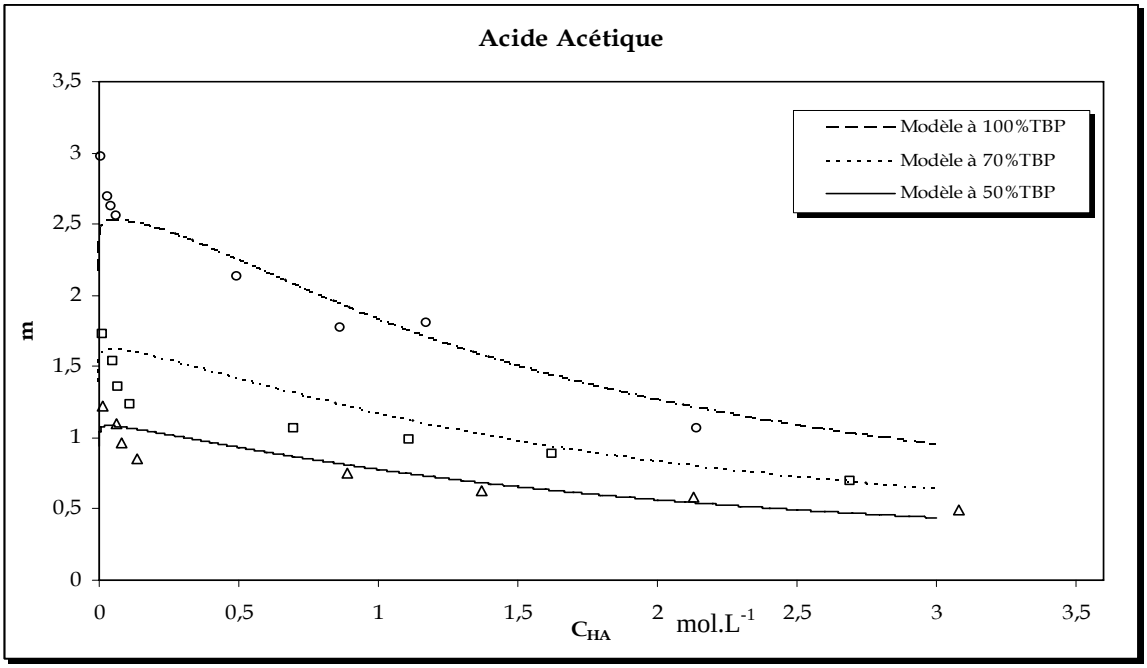


Figure 71 : Coefficient de Distribution Global pour l'Acide Acétique
Valeurs Expérimentales du coefficient de distribution pour :
Δ 50% vol. TBP et 70% vol. Dodecane
□ 70% vol. TBP et 40% vol. Dodecane
O 100% vol. TBP et 20% vol. Dodecane

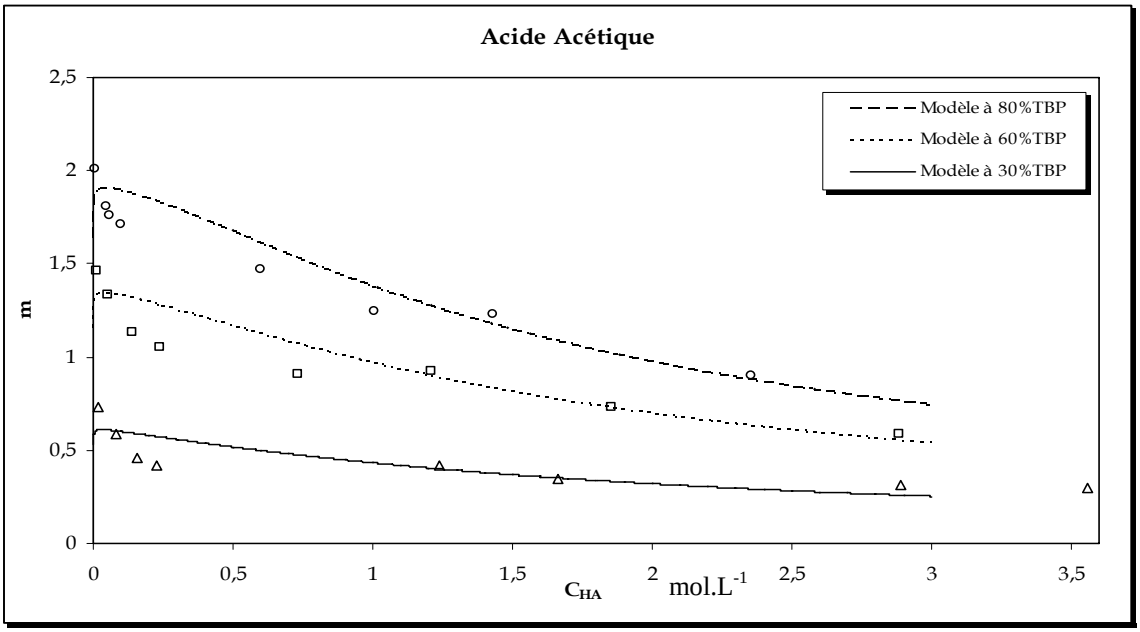


Figure 72 : Coefficient de Distribution Global pour l'Acide Acétique
Valeurs Expérimentales du coefficient de distribution pour :
Δ 30% vol. TBP et 70% vol. Dodecane
□ 60% vol. TBP et 40% vol. Dodecane
O 80% vol. TBP et 20% vol. Dodecane

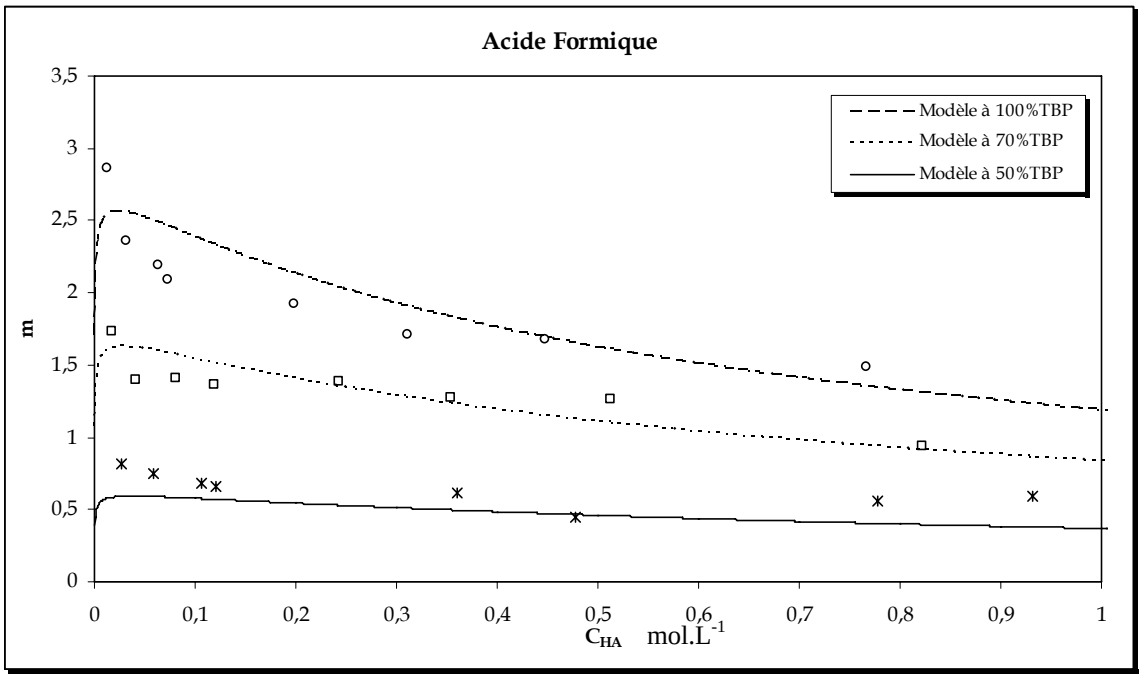


Figure 73 : Coefficient de Distribution Global pour l'Acide Formique
Valeurs Expérimentales du coefficient de distribution pour :
Δ 50% vol. TBP et 70% vol. Dodecane
□ 70% vol. TBP et 40% vol. Dodecane
O 100% vol. TBP et 20% vol. Dodecane

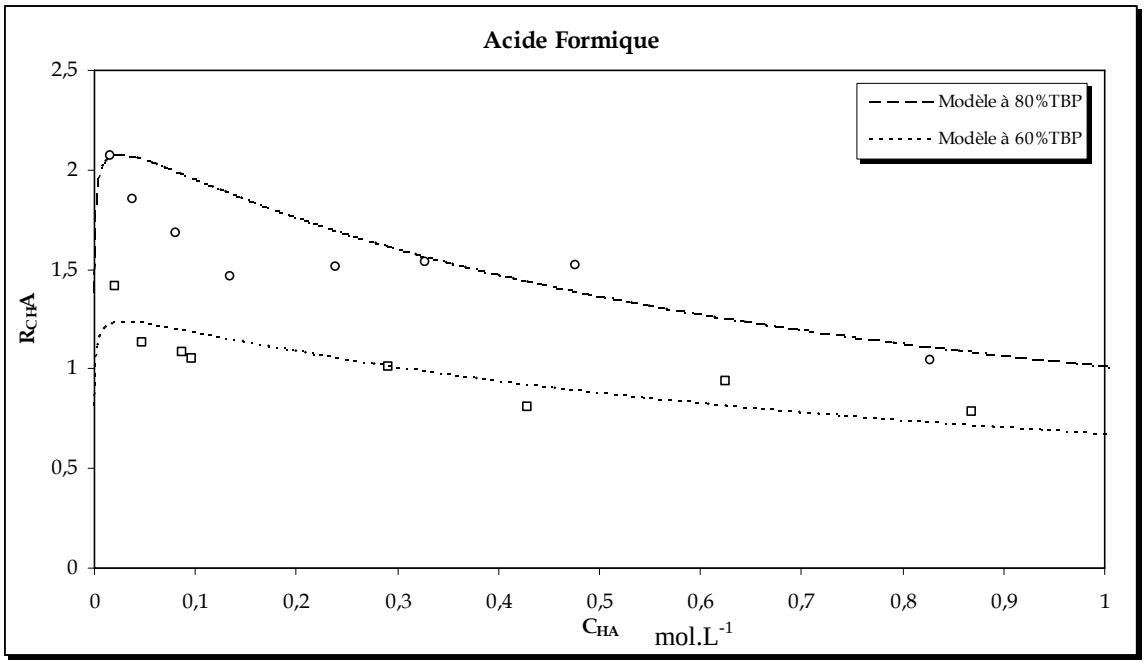


Figure 74 : Coefficient de Distribution Global pour l'Acide Formique
Valeurs Expérimentales du coefficient de distribution pour :
Δ 30% vol. TBP et 70% vol. Dodecane
□ 60% vol. TBP et 40% vol. Dodecane
O 80% vol. TBP et 20% vol. Dodecane

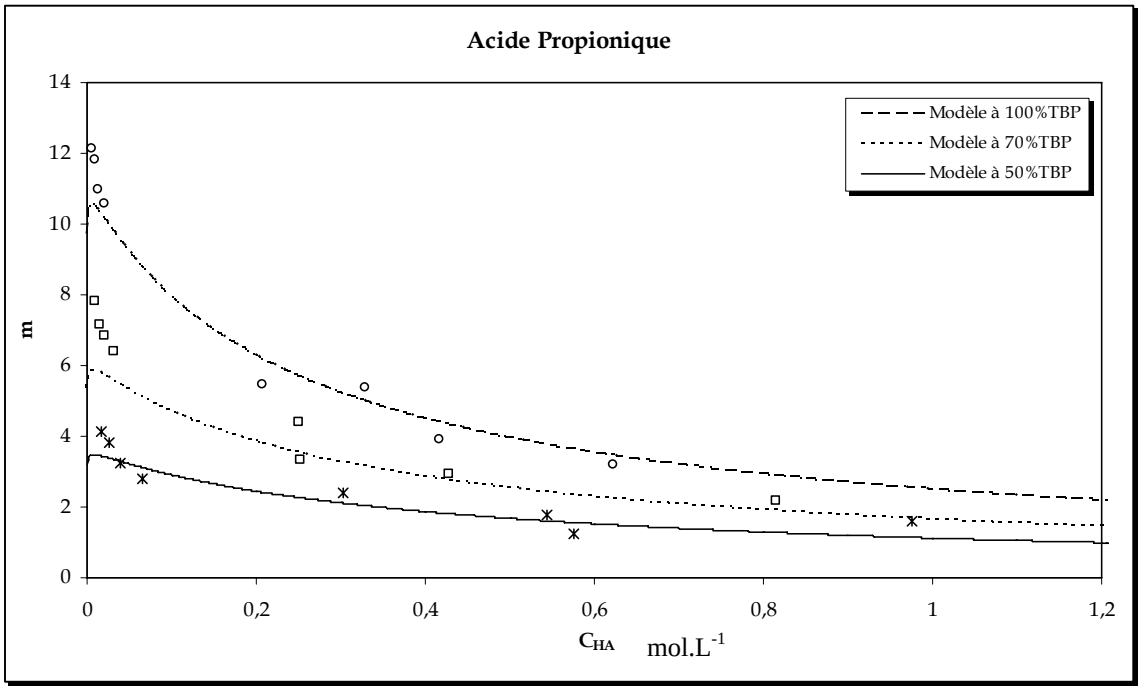


Figure 75 : Coefficient de Distribution Global pour l'Acide Propionique

Valeurs Expérimentales du coefficient de distribution pour :

Δ 50% vol. TBP et 70% vol. Dodecane

□ 70% vol. TBP et 40% vol. Dodecane

O 100% vol. TBP et 20% vol. Dodecane

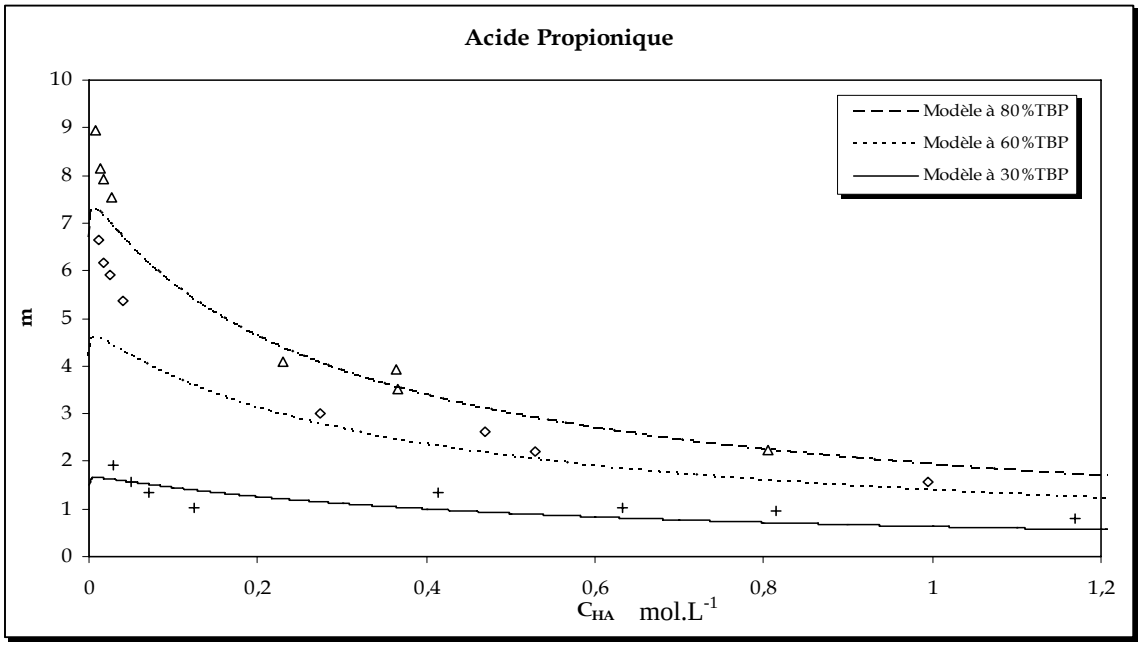


Figure 76 : Coefficient de Distribution Global pour l'Acide Propionique

Valeurs Expérimentales du coefficient de distribution pour :

Δ 30% vol. TBP et 70% vol. Dodecane

□ 60% vol. TBP et 40% vol. Dodecane

O 80% vol. TBP et 20% vol. Dodecane

REFERENCES

1 **CAMBELL CJ.**
IV International Workshop on Oil and Gas Depletion.
ASPO (Association for Study of Peak Oil and gas) Newsletter MAI 2005.

2 **KIRK-OTHMER**
Encyclopedia of Chemical Technology.
Volume 4, John Wiley & Sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto.

3 **KERTES AS, KING CJ.**
Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids.
Biotechnol Bioeng 1986; 28: 269-282.

4 **BLINCO JAL and DOHERTY WOS.**
Review of extraction technologies for organic acid production.
Proceedings of the conference of the Australian society of sugar cane technologists.
2005; 27th: 480-488.

5 **KENTISH S. E. and STEVENS G. W.**
Innovation in Separation Technology for the Recycling and re-Use of Liquid Waste Streams.
Chem Eng J 2001; 84: 149-159.

6 **MYRTIL CELESTINE D, PARFAIT A.**
HPLC Determination of Organic Acids in Sugar-cane and its Industrial by Products.
Int Sugar J 1988 ; 28-32.

7 **MOURGUES J, MAUGENET J, VIGNE H.**
Les eaux résiduaires des cuves de vinification. I- Récupération de l'acide tartrique dans les Solutions alcalines de détartrage des cuves.
Ind Alim Agri 1970 ; 87(12) : 1535-1541.

8 **MALMARY G.**
Mémoire d'habilitation à diriger des recherches : Institut National Polytechnique de Toulouse 1995.

9 **CUSACK RW.**
Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction.
Chem Eng Prog 1996; April: 56-63.

10 **CUSACK RW, GLATZ DJ.**
Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems.
Chem Eng 1996; July: 94-103.

11 **LINNINGER A, JAIN A.**
Liquid-Liquid Extraction.
CHE 396 Senior Design.

12 **VON FREILING P, SCHUGERL K.**
Recovery of Lactic Acid from Aqueous Model Solution and Fermentation Broths.
Process Biochem 1999; 34: 685-696.

13 **YANKOV D, MOLINIER J, ALBET J, MALMARY G, KYUCHOKOV G,**
Lactic Acid Extraction from Aqueous Solutions with Tri-n-Octylamine Dissolved in Decanol and Dodecane.
Biochem Eng J 2004; 21: 63-71.

14 **MAURER G.**
Modeling the Liquid-Liquid Equilibrium for the Recovery of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions.
Fluid Phase Equilibria 2006; 241: 86-95.

15 **GHANADZADEH H, GHANADZADEH A, SARIRI R.**
(Liquid + Liquid) Equilibria for (Water + Acetic Acid + 2-Ethyl-1-Hexanol): Experimental Data and Prediction.
J Chem Thermodynamics 2004; 36: 1001-1006.

16 **SEKINE T, HASEGAWA Y.**
Solvent Extraction Chemistry: Fundamentals and Application.
Marcel Dekker, INC. 1977 New York and Basel.

17 **RYDBERG J, MUSIKAS C, CHOPPIN GR.**
Principles and Practices of Solvent Extraction.
Marcel Dekker, INC. 1992 New York, Basel and Hong Kong.

18 **REHM JH and PUHLER A.**
Biotechnology and Bioprocessing.
Vol. 3, Ed. Stephanopouloulos G, 1993. New York

19 **FLORES MORALES A.**
Extraction Liquide-Liquide d'Acides Polycarboxyliques. Influence de l'Extractant (TBP et TOA) et des diluants actif et inerte.
Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse 2003.

20 **KIRK-OTHMER.**
Encyclopedia of Chemical Technology.
Formic Acid and Derivatives.
Volume 11, John Wiley & Sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto.

21 **ROSE AH Ed.**
Primary Products of Metabolism.
Economic Microbiology, Vol 2, Academic Press. Inc. 1978 London/New York.

22 **CAI W, ZHU S, PIAO X.**
Extraction Equilibria of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution by Phosphate-Containing Extractants.
J Chem Eng Data 2001; 46: 1472-1475.

23 **WISNIEWSKI M, PIERZCHALSKA M.**
Recovery of Carboxylic Acids C1–C3 with Organophosphine Oxide Solvating Extractants.
J Chem Technol Biotechnol 2005; 80:1425–1430.

24 **KIRK-OTHMER.**
Encyclopedia of Chemical Technology.
Acetic Acid and Derivatives, 1983.
Volume 1, John Wiley & Sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto.

25 **BOYAVAL P, CORRE C.**
Production of Propionic Acid.
Lait 1995; 75: 453–461.

26 **KATIKANENI S P R, and CHERYAN M.**
Purification of Fermentation-Derived Acetic Acid by Liquid-Liquid Extraction and Esterification.
Ind Eng Chem Res 2002; 41: 2745-2752.

27 **LANCASTER M.**
Green Chemistry, an Introductory Text.
Royal Society of Chemistry 2002; pp: 262–266. Cambridge.

28 **İNCE E.**
Liquid-Liquid Equilibria of Water + Acetic Acid + Dimethyl Glutarate Ternary System.
J Chem Eng Data 2005; 50: 1539-1542.

29 **YONEDA N, KUSANO S, YASUI M, PUJADO P, WILCHER S.**
Recent Advances in Processes and Catalysts for the Production of Acetic Acid.
Applied Catalysis A: General 2001; 221: 253–265.

30 **OZADI F, GLATZ BA and GLATZ CE.**
Fed-batch Fermentation with or without Online Extraction for Propionic and Acetic Acids Production by *Propionibacterium Acid Propionic*.
Appl Microbiol Biotech 1996; 44: 710-716.

31 **HUANG YL, WU Z, ZHANG L, CHEUNG CM, YANG ST.**
Production of Carboxylic Acids from Hydrolyzed Corn Meal by Immobilized Cell Fermentation in a Fibrous-Bed Bioreactor.
Bioresource Technology 2002; 82: 51-59.

32 **CRESPO JPSG, MOURA MJ, CARRONDO JJT.**
Some Engineering Parameters for Propionic Acid Fermentation Coupled With Ultrafiltration.
Appl Biochem Biotechnol 1990; 24/25: 613-625.

33 **JAIN DK, TYAGI RD, KLUEPFEL D, AGBEBAVI TJ,**
Production of Propionic Acid from Whey Ultrafiltrate by Immobilized Cells of *Propionibacterium Shermaanii* in Batch Process.
Proc Biochem 1991; 26: 217-223.

34 **YANG ST, ZHU H, LI Y, HONG G.**
Continuous Propionate Production from Whey Permeate Using a Novel Fibrous Bed Reactor.
Biotechnol Bioeng 1994; 43: 1124-1130.

35 **WÓDZKI R, NOWACZYK J.**
Propionic and Acetic Acid Pertraction through a Multimembrane Hybrid System Containing TOPO or TBP.
Separation and Purification Technology 2002; 26: 207–220.

36 **JIN Z and SHANG-TIAN Y.**
Extractive Fermentation for Enhanced Propionic Acid Production from Lactose by *Propionibacterium Acidipropionici*.
Biotechnol Prog 1998; 14: 457-465.

37 WEAST RC.
Handbook of Chemistry and Physics.
65th ed. Florida: CRC Press, 1985.

38 KIRK-OTHMER
Encyclopedia of Chemical Technology.
Volume 11, John Wiley & Sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto.

39 Chemical Abstract Service

40 VICROY TB.
Lactic Acid.
Blanch HW, Drew S, Wang DIC, editors.
Comprehensive Biotechnology 1985; vol. 3: 761–76. Oxford: Pergamon.

41 WASEWAR KL, YAWALKAR AA, MOULIJN JA, PANGARKAR VG.
Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with Reactive Extraction: A Review
Ind Eng Chem Res 2004; 43: 5969-5982

42 BAR R, GAINER JL.
Acid Fermentation in Water-Organic Solvent Two-Liquid Phase Systems.
Biotechnol Program 1987; 3:102–14.

43 SEEVARATNAM S, HOLST O, HJÖRLEIFSDOTTIR S, MATTHIASSON B.
Extractive Bioconversion for Lactic Acid Production Using Solid Sorbent and Organic Solvent.
Bioprocess Eng 1991; 6:35–41.

44 YABANNAVAR VM, WANG DIC.
Extractive Fermentation for Lactic Acid Production.
Biotechnol Bioeng 1991; 37:1095–100.

45 HANO T, MATSUMOTO M, OHTAKE T, SASAKI K, HORI F, KAWANOY.
Extraction Equilibria of Organic Acids with Tri-n-Octylphoshineoxide.
J Chem Eng Jpn 1990; 23:734–738.

46 **HANO T, MATSUMOTO M, OHTAKE T, MIURA S.**
Recovery of Lactic Acid by Extraction from Fermented Broth.
In: Longsdail DH, Slater MJ, editors.
Solvent extraction in the process industries, 2.London: SCI, 1993:1025–31.

47 **SIEBOLD MV, FRIENLING P, JOPPIEN R, RINDFLEISCH D, SCHÜGERL K, RÖPER H.**
Comparison of the Production of Lactic Acid by Three Different *Lactobacilli* and its Recovery by Extraction and Electrodialysis.
Process Biochem 1994; 30:81–95.

48 **MATSUMOTO M, UENOYAMA S, HANO T, HIRATA M, MIURA S.**
Extraction Kinetics of Organic Acids with Tri-n-Octylphosphine Oxide.
J Chem Technol Biotechnol 1996; 67:260–4.

49 **ROYCHOUDRHURY PK, SRIVASTAVA A, SAHAI V.**
Extractive Bioconversion of Lactic Acid.
Adv Biochem Eng Biotechnol 1996; 53:61–87.

50 **SAN-MARTIN M, PAZOS C, COCA J.**
Reactive Extraction of Lactic Acid with Alamine 336 in the Presence of Salts and Lactose.
J Chem Technol Biotechnol 1992; 54: 1-6.

51 **LAZAROVA Z, PEEVA L.**
Solvent Extraction of Lactic Acid from Aqueous Solution.
J Biotechnol 1994; 32: 75-82

52 **PAI RA, DOHERTY MF, MALONE MF.**
Design of Reactive Extraction Systems for Bioproduct Recovery.
AICHE J 2002; 48: 514-526.

53 **MARTAK J, SABOLOVA E, SCHLOSSER S, ROSENBERG M, KRISTOFIKOVA L.**
Toxicity of Organic Solvents Used in Situ in Fermentation of Lactic Acid by *Rhizopus Arrhizus.*
Biotechnol Tech 1997; 11(2): 71-75.

54 **MARINOVA DAFINOVA M.**
Nouvelles Méthodes d'Extraction des Acides Carboxyliques. Séparation des Acides Lactique et Tartrique.
Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse 2003.

55 **PUTRANTO A**
Récupération et Séparation des Acides Citrique, Lactique et Malique à Partir d'Effluents Aqueux de l'Industrie de la Canne à Sucre par Extraction Liquide-Liquide.
Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse 2000.

56 **DANNER H, MADZINGAIDZO L, HOLZER M, MAYRHUBER L, BRAUN R.**
Extraction and Purification of Lactic Acid from Silages.
Biores Technol 2000; 75: 181-187.

57 **SREENATH HK, MOLDES AB, KOEGEL RG, STRAUB RJ.**
Lactic Acid Production from Agriculture Residues.
Biotechnol letters 2001; 23: 179-184.

58 **DEMIRCI A, POMETTO AL, HARKINS KR.**
Rapid Screening of Solvents and Carrier Compounds for Lactic Acid Recovery by Emulsion Liquid Extraction and Toxicity of *Lactobacillus Casei* (ATCC 11443).
Bioseparation 1999; 7: 297-308.

59 **ACHOUR M**
Contribution à l'Etude du Traitement d'Effluents Agro-Industriels par Extraction Liquide-Liquide. Mise au Point d'un Procédé Continu de Séparation des Acides Tartrique et Lactique.
Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse 1994.

60 **LIPINSKY ES and SINCLAIR RG.**
Is Lactic Acid a Commodity Chemical?
Chem Eng Prog 1986; 82: 26-32.

61 **POUILLART PR.**
Role of Butyric Acid and its Derivatives in the Treatment of Colorectal Cancer and Haemoglobinopathies.
Life Sci 1998; 63(20): 1739-1760.

62 **ZIGOVA J, ŠTURDÍK E, VANDÁK D, SCHLOSSER Š.**
Butyric Acid Production by *Clostridium Butyricum* with Integrated Extraction and Pertraction.
Process Biochemistry 1999; 34: 835–843.

63 **BILGIN M, KIRBAŞLAR Şİ, ÖZCAN Ö, DRAMUR U.**
(Liquid + liquid) Equilibria of (Water + Butyric Acid + Isoamyl Alcohol) Ternary System.
J. Chem. Thermodynamics 2005; 37: 297–303

64 **KYUCHOKOV G, MARINOVA M, MOLINIER J, ALBET J, MALMARY G.**
Extraction of Lactic Acid by Means of a Mixed Extractant.
Ind Eng Chem Res 2001;40(23): 5635-5639.

65 **EYAL AM, CANARI R.**
pH Dependance of Carboxylic and Mineral Acid Extraction by Amine Based Extractants: Effect of pKa, Amine Basicity and Diluent Proprieties.
Ind Eng Chem Res 1995;34(5): 1789-1798.

66 **SCHÜGERL K.**
Integrated Processing of Biotechnology Products.
Biotechnology Advances 2000; 18: 581-599.

67 **KYUCHOKOV G, MARINOVA M, ALBET J, MOLINIER J.**
Extraction of Lactic Acid by Means of a Modified Extractant (Aliquat 336).
Ind Eng Chem Res 2004;43: 1179-1184.

68 **NOMURA Y, IWAHARA M, HONGO M.**
Lactic Acid Production by Electrodialysis Fermentation Using Immobilized Growing Cells.
Biotechnol Bioeng 1987; 30: 788-793.

69 **BOYAVAL P, CORRE C, TERRE S.**
Continuous Lactic Acid Fermentation with Concentrated Product Recovery by Ultrafiltration and Electrodialysis.
Biotechnol Lett 1987; 9: 207-212.

70 **NOMURA Y, IWAHARA M, HONGO M.**
Continuous Production of Acetic Acid by Electrodialysis Bioprocess with a Computerized Control of Batch Culture.
J Biotechnol 1989; 12: 317326.

71 **EYSMONDT VJ, VASIK-RACKI D, WANDREY C.**
The Continuous Production of Acetic Acid by Electrodialysis Integrated Fermentation. Modeling and Computer Simulation.
Chem Biochem Eng 1993; 7: 139-148.

72 **BOYAVAL P, STATA J, GAVACH C.**
Concentrated Propionic Acid Production by Electrodialysis.
Enzyme Microb Technol 1993; 15:683-906.

73 **WEIER AJ, GLATZ BA, GLATZ CE.**
Recovery of Propionic and Acetic Acids from Fermentation Broth by Electrodialysis.
Biotechnol Prog 1992; 8: 497-485.

74 **VACCARI G, GONZALES-VARA RA, CAMPI AL, DOSI E, BRIGIDI P, MATTEUZZI D.**
Fermentative Production of L-Lactic Acid by Lactobacillus Casei DSM 20011 and Product Recovery Using Ion Exchange Resins.
Appl Microbiol Biotechnol 1993; 40: 23-37.

75 **SRIVASTAVA A, ROYCHOUDHURY PK, SAHAI V.**
Extractive Lactic Acid Fermentation Using Ion-Exchange Resin.
Biotechnol Bioeng 1992; 39: 607-613.

76 **COCA-PRADOS J.**
Alternatives for the Separation of Organic Acids as Examples of Process Intensification.
6th Meeting, Certraro 2003; ITALY.

77 **RODRÍGUEZ M, LUQUE S, ALVAREZ JR, COCA J.**
Extractive Ultrafiltration for the Removal of Valeric Acid.
Journal of Membrane Science 1996; 120: 35-43

78 **RODRÍGUEZ M, GONZÁLEZ-MUÑOZ MJ, LUQUE S, ALVAREZ JR, COCA J.**
Extractive Ultrafiltration for the Removal of Carboxylic Acids.
Journal of Membrane Science 2006; 274: 209-218

79 **RUBIO B, ESCUDERO I, RUIZ MO, CABEZAS JL, ALVAREZ JR, COCA J.**
Application of Crossflow Ultrafiltration to Emulsion Separation in the Extraction of Valeric Acid with Tri-n-Butyl Phosphate.
Sep Sci Technol 2000; 35: 811-823.

80 **SCOTT K, ADHAMY A, McCONVEY IF.**
Liquid-Liquid Equilibria of Phenol, Acetic Acid and Glyoxylic cid Between Water and 1-Decanol and Tridecanol.
J Chem Eng Data 1992; 37: 391-393.

81 **MADHAVAN R.**
Liquid-Liquid Extraction – An Overview.
Chem Eng World 2000; 35:7.

82 **COTE G**
Extraction liquide-liquide
Techniques de l'Ingénieur, fascicules J 2760

83 **COULSON J.M. and RICHARDSON J.F.**
Chemical Engineering
Vol.2, 3rd Edition, 585-602
Pergamon Press Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt, 1977.

84 **TREYBAL RE.**
Liquide Extraction. 2nd Ed.
New York: Mc Graw-Hill, 1963.

85 **PERRY RH, GREEN D.**
Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6th Ed.
New York: Mc Graw-Hill, 1984.

86 **RAYNIE DE.**
Extraction.
Encyclopedia of Separation Science, vol1, P 118-128, 2000.
Academic Press (a Hartcourt Science and Technology Company).

87 **AIRES BARROS MR, CARBAL JMS.**
Liquid-Liquid Extraction. Recovery Process for Biological Materials.
Ed John Wiley & Sons, 1993; 223-246.

88 **KIRSCH T and MAURER G.**
Distribution of Citric, Acetic and Oxalic Acid between Water and Organic Solutions of Tri-n-Octylamine.
Fluid Phase Equilibria 1998; 142: 235-266.

89 **PROCHAZKA J, HEYBERGER A, VOLAUFOVA E.**
Amine Extraction of Hydrocarboxylic Acids. 3 Effects of Modifiers on Citric Acid Extraction.
Ind Eng Chem Res 1997; 36: 2799-2807.

90 **DONG HH, YEON KH, WON HH.**
Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping.
Korean journal of chemical engineering 1998; (17)5: 528-533.

91 **SABOLOVA E, SCHLOSSER S, MARTAK J.**
Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water + Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant.
J Chem Eng Data 2001; 46: 735-745.

92 **SENOL A.**
Extraction Equilibria of Nicotinic Acid Using Alamine 336 and Conventional Solvents: Effect of Diluent.
Chem Eng Journal 2001; 83: 155-163.

93 **LO TC, BAIRD MH, HANSON C.**
Handbook of Solvent Extraction.
Ed. Wiley Interscience, 1983; NewYork.

94 **HANSON C, KERTES AS.**
Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction.
The Chemistry of Solvent Extraction.
Ed. Pergamon Press Ltd 1971.

95 **PAGEL HA, McLAFFERTY FW.**
Use of TBP for Extracting Organic Acids from Aqueous Solution.
Analytical Chemistry 1948; 20: 272.

96 **PAGEL HA, SCHWAB KD.**
Effect of Temperature on TBP as Extracting Agent for Organic Acids.
Analytical Chemistry 1950; 22: 1207.

97 **GRINSTEAD, ROBERT R.**
Extraction of Carboxylic Acids from Dilute Aqueous Solutions.
U.S. Patents 1976 No. 3,980,701.

98 **BANIEL *et al.***
Recovery of Acids from Aqueous Solutions.
U.S. Patents 1981 No. 4,275,234.

99 **JACOBSON.**
Extraction of Dilute Amounts of Carboxylic Acids from Liquid Solution.
Eur Pat Appl 1986; 24 pp: CAN 104:74385.

100 VICE.
Process for Recovering Carboxylic Acids from a Fermentation Broth.
Pct Int Appl 2000; 35pp: CAN 132:264216.

101 INGALE MN, MAHAJANI VV.
Recovery of Carboxylic Acids, C2-C6, from an Aqueous Waste Stream using Tributylphosphate (TBP): Effect of Presence of Inorganic Acids and their Sodium Salts.
Sep.Tech, 6(1996), 1-7.

102 WANG Y, LI Y, LI Y, WANG J, LI Z, DAI Y.
Extraction Equilibria of Monocarboxylic Acids with Trialkylphosphine Oxide.
J Chem Eng Data 2001; 6: 831-837.

103 LEO A, HANSCH C, ELKINS D.
Partition Coefficients and their Uses.
Chem Rev 1971; 71: 525-616.

104 MATSUMOTO M, OTONO T, KONDO K.
Synergistic Extraction of Organic Acids with Tri-n-octylamine et Tri-n-butylphosphate.
Sep Pur Tech 2001; 24: 337-342.

105 FAN M, QIN W, DAI Y.
Extraction Equilibria of Benzoic Acid with Tributyl Phosphate in Kerosene and 1-Octanol.
J Chem Eng Data 2002; 47: 941-943.

106 FAHIM MA, HOGHES MA, QADER A.
Extraction Equilibria of Acetic and Prpionic Acids from Dilute Aqueous Solutions by Several Solvents.
Separation Science and Technology 1992; 27(13): 1809-1821.

107 INGALE MN, MAHAJANI VV.
Recovery of Acetic and Propionic Acid from Aqueous Waste Stream.
Sep Tech 1994; 4: 123-126.

108 FLORES MORALES A, ALBET J, KYUCHOUKOV G, MALMARY G, MOLINIER J.
Influence of Extractant (TBP and TOA), Diluent, and Modifier on Extraction Equilibrium of Monocarboxylic Acids.
J Chem Eng Data 2003; 48: 874-886.

109 **SCHELER C, MILAN P, IANNOTI E, MUELLER R, RAKEHS B.**
Chemical Interaction between Aqueous and Organic Phases in a Reactive Extraction Process.
Applied Biochemistry and Biotechnology 1996; 57/58: 29-38.

110 **MALMARY G, ALBET J, PUTRANTO A, HANINE H, MOLINIER J.**
Recovery of Aconitic and Lactic Acids from Simulated Aqueous Effluents of the Sugar-Cane Industry Through Liquid-Liquid Extraction.
Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2000; 75: 1169-1173.