

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**
UNIVERSITE CONSTANTINE 3



FACULTE DE GENIE DES PROCEDES

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

N° d'ordre :

Série :

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

**ÉTUDE EXPERIMENTALE DE L'IMPACT DES SELS SUR
L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DANS
UN SYSTÈME TERNAIRE**

Dirigé par :

Dr. BOULKROUNE Nadjet

Grade : MCA

Présenté par :

BOUBBANI Rayene

HOUARI Anaïs Roumeissa

KSAIR Malak

Année Universitaire 2024/2025

Session : (juin)

Remerciements

Avant toute chose, nous adressons notre gratitude la plus profonde à Dieu, le Tout-Puissant, pour la force et l'endurance qu'Il nous a insufflées tout au long de ce travail.

Nos remerciements les plus sincères vont à Madame Dr. Boulkroune Nedjet, notre encadrante, pour son accompagnement généreux, sa rigueur bienveillante et sa présence à nos côtés, au-delà même de ses responsabilités académiques.

Nous remercions également les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en évaluant ce travail, ainsi que l'ensemble des enseignants du département de Génie Chimique pour leur engagement dans notre formation.

À tous ceux qui nous ont soutenues, encouragées ou simplement tendu la main au bon moment, nous disons merci, du fond du cœur.

À nos collègues de la promotion 2020-2025, merci pour ces années de solidarité, de partage et de dépassement.

Et enfin...

À nos parents.

À ceux qui sont encore à nos côtés, nous disons merci pour l'amour, les sacrifices et le soutien indéfectible.

À ceux qui nous ont quittées trop tôt, nous dédions cette réussite en hommage à leur mémoire. Qu'ils reposent en paix.

Leurs prières, leurs valeurs et leur amour continuent de vivre à travers nous.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
إِنَّى جَزِيْتُهُمْ أَلْيَوْمَ بِمَا صَبَرُواً أَنَّهُمْ هُمُ الْفَانِزُونَ

Avant tout, je rends grâce à Dieu, Lui qui était là quand personne d'autre ne l'était. Merci pour Sa présence silencieuse mais constante.

J'adresse ce travail à moi-même, à cette âme forte et positive qui n'a pas attendu la lumière... mais qui a été la lumière.

À mes parents bien-aimés, à vous deux, merci infiniment.

À ma mère, source inépuisable d'amour et de prières, merci du fond du cœur.

À mon père, pilier solide et rassurant, merci pour ta force et ton soutien discret.

À mes frères et sœurs : Ranim, Nour El Islam et Nader, merci pour votre amour, vos encouragements et votre présence à mes côtés.

À mes amies d'enfance : Djihane, Lina et Fatima, merci pour cette amitié rare et fidèle, qui a traversé les années sans faiblir.

À mes collègues et amies Anaïs et Malak, merci pour votre bienveillance, votre complicité et tous les moments partagés.

À mes chères amies de l'université, celles qui ont partagé cinq années de travail, de défis, de rires et parfois de larmes.

Enfin, à toutes celles et ceux qui m'ont aimée, soutenue et cru en moi, merci pour votre amour inconditionnel..... Rayen.

Dédicace

Je dédie ce travail à ma maman, qui a été à la fois une mère et un père. Par sa force, son amour et ses sacrifices, elle m'a permis de me construire et d'avancer.

À la mémoire de mon père, que je n'ai pas connu, mais dont l'absence a marqué ma vie. Ce travail est aussi un hommage à lui.

À mes frères, djoudi et Anis, pour leur présence rassurante et leur soutien constant. Vous avez toujours été là, et je ne l'oublierai jamais.

À ma cousine Shiraz, ma sœur de cœur. Ta tendresse, ton écoute et ton soutien m'ont accompagnée à chaque étape de ce parcours.

À mon cousin Abdou, merci pour ton aide, ton encouragement et ton soutien généreux.

À toute ma famille, proche ou lointaine, merci pour vos prières et votre amour. Ce travail est aussi le vôtre.

Anais

Dédicace

Du plus profond de mon cœur, je dédie ce travail à ceux qui ont toujours été à mes côtés, par leur amour et leur soutien.

À ma chère mère

Aucune parole ne saurait exprimer pleinement le respect, l'admiration et l'amour que je vous porte. Tu as été pour moi à la fois une mère tendre et un père protecteur. Merci pour tous tes sacrifices, ton courage et ton soutien sans faille.

À la mémoire de mon père

Ce travail est dédié à la mémoire de mon père, dont le souvenir éclaire encore mon chemin. Que ce travail soit un hommage à ton amour. Que Dieu t'accorde sa paix.

À ma chère grand-mère

À vous, ma deuxième mère, qui avez veillé sur moi avec une tendresse infinie et un dévouement sans faille, toujours présente pour apaiser mes peines et partager mes joies.

À mon frère et à ma sœur

À mon frère Islem et à ma sœur Maïss, qui avez toujours été mes complices, mes soutiens fidèles dans les moments de doute comme dans les instants de bonheur.

À mes chères copines

Merci pour votre amitié, votre soutien et tous ces moments inoubliables partagés ensemble.

Malak

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Nomenclature	
Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I Généralités sur l'acide propionique

I.1 Introduction	4
I.2 Propriétés physico-chimiques	4
I.2.1 Propriétés physiques.....	4
I.2.2 Propriétés chimiques	5
I.3 Utilisations de l'acide propionique	6
I.4 Voies de production de l'acide propionique	7
I.4.1 Voie chimique	7
I.4.2 Voie biologique.....	7
I.5 Dangers de l'acide propionique.....	7
I.5.1 Effets sur la santé humaine.....	8
I.5.2 Risques en laboratoire	8
Références bibliographiques	9

Chapitre II Notions sur l'extraction liquide-liquide et l'effet de sel

II.1. Introduction.....	10
II.2 Principe et définition.....	10
II.3 Types d'extraction liquide-liquide	11
II.3.1 Extraction simple	11
II.3.2 Extraction multiple.....	11
II.3.2.1 Extraction à courants croisés	12
II.3.2.2 Extraction à contre-courant.....	12
II.4 Critères de choix du solvant.....	12
II.5 Paramètres de suivi de l'extraction liquide -liquide	13
II.5.1 Coefficient de partage ou de distribution	13
II.5.2 Facteur de séparation (Facteur de sélectivité)	14
II.6 Domaine d'application de l'extraction liquide-liquide	15
II.7 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	15
II.7.1 Avantages	15
II.7.1 Inconvénients	16
II.8 Equilibre liquide-liquide	16
II.8.1 Définition	16
II.8.2 Diagramme ternaire	16
II.8.3 Types de diagrammes en extraction liquide-liquide	17

II.9 Effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide	18
II.9.1 Phénomène de solvatation.....	18
II.9.2 Définition de l'effet de sel	19
II.9.2.1 Salting-out.....	19
II.9.2.2 Salting-in.....	19
II.9.3 Théories de l'effet de de sel	19
II.9.3.1 Théorie de l'hydratation.....	20
II.9.3.2 Théorie électrostatique.....	20
II.9.3.3 Théorie de la pression interne	21
II.9.4 Application de l'effet de sel	22
Références bibliographiques.....	23

Chapitre III Procédure expérimentale

III.1 Introduction	25
III.2 Matériel et produits utilisés	25
III.2.1 Matériel	25
III.2.2 Produits	27
III.2.2.1 Acide propioniques	28
III.2.2.2 Hexane	28
III.2.2.2.1 Propriétés physico-chimiques	28
III.2.2.2.3 Utilisations.....	29
III.2.2.2.3 Danger	29
III.2.2.3 Diluant	29
III.3 Méthode d'analyse.....	30
III.3.1 Description du réfractomètre	30
III.3.2 Principe	30
III.4 Procédure expérimentale	31
III.4.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale)	31
III.4.2 Lignes d'équilibre	32
Références bibliographiques.....	33

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1 Introduction	34
IV.2 Données d'équilibre liquide-liquide	34
IV.2.1 Courbes de solubilité.....	35
IV.2.2 Courbes d'étalonnage.....	36
IV.2.3 Lignes d'équilibre.....	38
IV.2.4 Courbes de distribution.....	42
IV.2.5 Comparaison des effets de sels sur le système Eau/Acide propionique /Hexane...43	
IV.2.6 Coefficient de distribution et facteur de séparation	45
IV.3 Fiabilité des données expérimentales.....	47
Références bibliographiques	57
Conclusion générale	58
Annexe.....	60

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Propriétés physico-chimiques de l'acide propionique	5
Tableau I.2	Utilisations de l'acide propanoïque	6
Tableau II.1	Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide	15
Tableau III.1	Matériel utilisé	25
Tableau III.2	Propriétés physico-chimiques du n-hexane	28
Tableau III.3	Caractéristiques des sels utilisés	30
Tableaux IV.1	Caractéristiques des ions	45
Tableau IV.2	Coefficients de distribution et facteurs de séparation pour le système Eau/Acide propionique / Hexane pour 0%, 5%, 10% et 15% de sel (NaCl et CaCl ₂)	46
Tableau IV.3	Constantes et facteurs de corrélation d'Othmer-Tobias, Hand et Eisen Joffe réduite pour les systèmes : Eau/ Acide propionique/ Hexane / NaCl, Eau/Acide propionique /Hexane / CaCl ₂	56

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Figure I.1	Structure chimique de l'acide propionique	4
Figure II.1	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide	11
Figure II.2	Schéma de l'extraction à courants croisés	12
Figure II.3	Schéma de l'extraction à contre-courant	12
Figure II.4	Courbe de partage ou de distribution	14
Figure II.5	Diagramme triangulaire	17
Figure II.6	Types de diagrammes ternaires	18
Figure II.7	Phénomène de la solvatation d'un solide ionisé	18
Figure II.8	Représentation schématique de la théorie d'hydratation	20
Figure II.9	Représentation schématique de la théorie électrostatique	21
Figure II.10	Représentation schématique de la théorie de la pression interne	22
Figure III.1	Structure chimique de l'hexane	28
Figure III.2	Réfraction, réflexion d'un rayon lumineux	31
Figure IV.1	Courbes de solubilité du système Eau / Acide propionique/ Hexane en présence de 0 %, 5 %, 10 % et 15 % de NaCl	35
Figure IV.2	Courbes de solubilité du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 0 %, 5 %, 10 % et 15 % de CaCl ₂	35
Figure IV.3	Courbes d'étalonnage pour le système Eau / Acide propionique / Hexane : (a) sans sel, (b) 5 % NaCl ; (c) 10 % NaCl ; (d) 15 % NaCl	37
Figure IV.4	Courbes d'étalonnage pour le système Eau / Acide propionique / Hexane : (a) 5% CaCl ₂ , (b) 10% CaCl ₂ et (c) 15% CaCl ₂	37
Figure IV.5	Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en absence de sel	38
Figure IV.6	Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 5 % de NaCl	38

Figure IV.7	Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 10 % de NaCl	39
Figure IV.8	Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 15 % de NaCl	39
Figure IV.9	Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 5 % de CaCl ₂	40
Figure IV.10	Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 10 % de CaCl ₂	41
Figure IV.11	Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 15 % de CaCl ₂	41
Figure IV.12	Courbe de distribution comparative du système Eau/ Acide propionique / Hexane en absence et en présence de NaCl	42
Figure IV.13	Courbe de distribution comparative du système Eau/ Acide propionique / Hexane en absence et en présence de CaCl ₂	43
Figure IV.14	Courbe de distribution comparative de deux systèmes étudiés à 5% de sels	44
Figure IV.15	Courbe de distribution comparative de deux systèmes étudiés à 10% de sels	44
Figure IV.16	Courbe de distribution comparative de deux systèmes étudiés à 15% de sels	45
Figure IV.17	Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système : Eau/Acide propionique /Hexane sans sel	49
Figure IV.18	Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 5% NaCl	50

Figure IV.19	Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 10% NaCl	51
Figure IV.20	Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff	52
	Pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 15% NaCl	
Figure IV.21	Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 5% CaCl ₂	53
Figure IV.22	Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 10% CaCl ₂	54
Figure IV.23	Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 15% CaCl ₂	55

Nomenclature

Symboles	Désignation
A	Soluté
B	Diluant
a₁, b₁	Constantes d'Othmer-Tobias
a₂, b₂	Constantes de Hand
c_{1,c₂}	Constantes de Eisen-Joffe
D	Coefficient de distribution
E	Extrait
m_i	Masse de constituant i en (g)
m_T	Masse du mélange après titrage en (g)
n_D	Indice de réfraction
R²	Facteur de corrélation
R	Raffinat
S	Facteur de séparation
V_i	Volume de constituant i en (Cm ³)
W_i	Fraction massique du constituant i
W_i^I	Fraction massique du constituant i dans la phase Raffinat
W_i^{II}	Fraction massique du constituant i dans la phase extrait
W₁₂	Fraction massique du soluté dans le raffinat
W₁₃	Fraction massique du soluté dans l'extrait
W₂₂	Fraction massique de diluant dans le raffinat
W₃₃	Fraction massique de solvant dans l'extrait
ρ_i	Masse volumique du constituant i en (g/Cm ³)

INTRODUCTION GÉNERALE

Introduction générale

L'extraction liquide-liquide constitue l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la séparation et la purification de composés organiques en milieu aqueux, en particulier dans les industries chimiques, pharmaceutique et agroalimentaire [1].

Cette technique repose sur la distribution différentielle d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles, une phase organique et une phase aqueuse [2]. Parmi les composés d'intérêt industriel, l'acide propionique se distingue par son utilisation dans la fabrication de conservateurs, de solvants et de produits pharmaceutiques. Cependant, son extraction efficace à partir de solutions aqueuses représente un défi en raison de sa forte affinité pour l'eau [3].

Pour améliorer l'efficacité de l'extraction, plusieurs facteurs peuvent être ajustés, notamment le choix du solvant organique et la modification de la composition de la phase aqueuse. L'ajout de sels inorganiques, peut influencer significativement la distribution du soluté entre les deux phases. En effet, certains sels, en modifiant les interactions ioniques et la structure de l'eau, peuvent réduire la solubilité de composés organiques hydrophiles dans la phase aqueuse, favorisant ainsi leur transfert vers la phase organique [4].

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude expérimentale de la détermination des données d'équilibre liquide-liquide nécessaires pour la réalisation de l'extraction liquide-liquide de l'acide propionique à partir d'une solution aqueuse en utilisant l'hexane comme solvant, le chlorure de sodium NaCl (sel monovalent) et le chlorure de calcium CaCl₂ (sel bivalent) comme sels respectivement.

Le présent manuscrit dans son ensemble, est structuré en quatre chapitres distincts. Après une introduction générale qui pose la problématique et montre l'objectif de ce travail.

Le premier chapitre présente des généralités sur l'acide propionique. Il aborde ses propriétés physico-chimiques, les différentes méthodes de production industrielle, ainsi que ses principales applications, tout en soulignant les risques associés à son utilisation.

Le deuxième chapitre décrit en détail la méthode d'extraction ainsi que les principes de l'équilibre liquide-liquide, en intégrant également certains concepts fondamentaux concernant l'effet du sel sur cet équilibre.

Le troisième chapitre est consacré à la procédure expérimentale mise en œuvre pour la détermination des données d'équilibre. Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats obtenus, accompagnés de leurs discussions approfondies. Enfin, une conclusion générale récapitule l'ensemble des résultats de cette étude.

Références bibliographiques

- [1] G. Cote, Extraction liquide-liquide – Présentation générale. Techniques de l'Ingénieur, J2760, 1998.
- [2] S. Mukhopadhyay, Comprehending liquid-liquid extraction: fundamentals, methods and advancements, Journal Mass Spectrometry Purification Techniques, Vol.10, Issue.6, 2024.
- [3] H. Uslu, E. Hasret, Ş. I. Kırbaşlar, Extraction of propionic acid from aqueous solutions using Tri-n-octylphosphine oxide and dioctylamine in different solvents, Journal of Chemical Engineering, vol. 64, Issue. 10, pp 4376-4389, 2019.
- [4] C. Fu, Z. Li, Z. Sun, S. Xie, A review of salting-out effect and sugaring-out effect: driving forces for novel liquid-liquid extraction of biofuels and biochemicals. Frontiers of Chemical Science and Engineering, Vol. 15, Issue. 4, pp 854–871. 2021.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE PROPIONIQUE

Chapitre I

Généralités sur l'acide propionique

I.1 Introduction

L'acide propionique, également appelé acide propanoïque, est un composé organique naturellement présent, appartenant à la famille des acides carboxyliques saturés à chaîne carbonée courte (constituée de trois atomes de carbone). Sa formule moléculaire est $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ [1].

Ce composé est largement utilisé dans diverses applications industrielles et commerciales, allant de la conservation alimentaire à la fabrication de plastifiants et de parfums. Sa production implique des procédés chimiques et biotechnologiques, notamment la fermentation par certaines bactéries anaérobies, et il présente l'avantage d'être biodégradable [2].

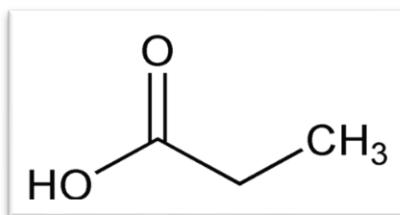


Figure I.1 : Structure chimique de l'acide propionique [3]

I.2 Propriétés physico-chimiques

L'acide propanoïque possède un ensemble de caractéristiques physiques et chimiques distinctes, telles que son poids moléculaire, ses points de fusion et d'ébullition, sa solubilité dans divers solvants ainsi que ses propriétés réactives spécifiques.

I.2.1 Propriétés physiques

L'acide propanoïque (ou acide propionique) est un liquide incolore, volatil et inflammable, caractérisé par une odeur piquante et désagréable. Sa masse molaire est de 74,08 g/mol, et sa densité est d'environ 0,99 g/cm³ à 20 °C. Il présente un point de fusion de -20,5 °C et un point d'ébullition de 141 °C. Ce composé est complètement miscible avec l'eau ainsi qu'avec divers solvants organiques tels que l'éthanol, l'éther et l'hexane. Il est également soluble dans les huiles végétales et les corps gras, ce qui contribue à son efficacité en tant qu'agent de conservation dans l'industrie agroalimentaire [3].

Ces propriétés physiques confèrent à l'acide propanoïque une grande polyvalence, permettant son utilisation dans les secteurs alimentaire, pharmaceutique, agricole et chimique [3].

I.2.2 Propriétés chimiques

L'acide propanoïque est le troisième membre de la série des acides monocarboxyliques aliphatiques, présentant la réactivité caractéristique de cette famille. Il forme aisément des amides, des halogénures d'acides et des anhydrides, ce qui démontre sa flexibilité chimique dans diverses transformations [4].

C'est un acide faible, avec une constante d'acidité pKa de 4,87, ce qui implique une dissociation partielle en solution aqueuse à pH physiologique [5]. Cette acidité modérée contribue à ses propriétés antimicrobiennes (antibactériennes et antifongiques), exploitées notamment comme agent conservateur dans l'industrie agroalimentaire [6].

L'acide propanoïque participe à diverses réactions organiques telles que la condensation (par exemple pour la formation d'anhydrides ou de cétones), l'estérification avec des alcools, ou encore l'hydrolyse de ses dérivés tels que les esters ou les anhydrides, ce qui en fait un intermédiaire précieux en synthèse organique, notamment dans la fabrication de solvants, plastifiants et composés pharmaceutiques [4], [7].

Sous des conditions normales de température et de pression, l'acide propanoïque est stable. En revanche, il peut se décomposer à haute température ou sous l'effet d'agents oxydants forts, libérant du dioxyde de carbone, de l'eau et des composés irritants [3].

Les propriétés physico-chimiques spécifiques de cet acide sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'acide propionique [8]

Formule	CH ₃ CH ₂ COOH
Poids moléculaire	74,08 g/mol
Point de fusion	-20,5 °C
Point d'ébullition	141,3 °C
Indice de réfraction	1,3865
pH	2,5 à 20°C
Masse volumique	990 g/cm ³
Température d'inflammation	485 °C

I.3 Utilisations de l'acide propionique

L'acide propionique présente des propriétés antimicrobiennes, en particulier une capacité à inhiber la croissance de certaines moisissures et bactéries. De ce fait, la majorité de la production mondiale d'acide propionique est destinée à son utilisation comme agent de conservation dans les domaines de l'alimentation humaine et animale. Dans le secteur de la nutrition animale, il est employé soit sous forme pure, soit sous forme de sel d'ammonium. En ce qui concerne l'alimentation humaine, notamment dans les produits de boulangerie, il est couramment utilisé sous forme de sel de sodium ou de calcium [9].

Des applications comparables sont également rapportées dans certaines formulations de poudres à visée anti-inflammatoire. Par ailleurs, l'acide propionique constitue un intermédiaire chimique d'intérêt dans l'industrie. Il intervient notamment dans la modification de fibres de cellulose synthétiques, ainsi que dans la synthèse de pesticides et de composés pharmaceutiques. De plus, ses esters sont parfois exploités en tant que solvants ou agents aromatisants artificiels [9].

Tableau I.2 : Utilisations de l'acide propionique [8]

Secteur	Utilisation principale	Fonction
Agroalimentaire	Additif alimentaire (fromages, viandes, légumes, fruits, aliments pour animaux)	Conservateur antibactérien et antifongique
Pharmaceutique	Solvant, conservateur, excipient, intermédiaire de synthèse	Stabilisation, protection microbienne, synthèse de médicaments
Cosmétique et soins	Savons, shampoings, crèmes, gels	Prévention de la contamination microbienne
Industrie textile	Traitement des tissus	Prévention des moisissures et bactéries
Industrie papetière	Traitement des pâtes à papier	Préservation contre la dégradation
Peintures et adhésifs	Formulation de produits industriels	Inhibition de la formation de moisissures
Nutrition animale	Supplément dans l'alimentation des porcs et volailles	Amélioration de la santé intestinale et de la croissance

I.4 Voies de production de l'acide propionique

L'acide propionique, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, peut être produit selon deux approches principales : la voie chimique et la voie biologique. Chacune de ces méthodes présente des caractéristiques spécifiques en termes de conditions opératoires, de rendements et d'impact environnemental.

I.4.1 Voie chimique

La voie chimique de production de l'acide propionique repose sur la réaction de carboxylation de l'éthylène par le monoxyde de carbone (CO) et la vapeur d'eau, en présence d'un catalyseur métallique à base de nickel ou de cobalt. Ce procédé, généralement mené à haute pression, permet d'obtenir l'acide propionique suivant la réaction suivante [1] :



Cette méthode est largement employée industriellement en raison de son efficacité. Toutefois, elle repose sur l'utilisation de ressources fossiles et nécessite des conditions énergétiques élevées [1].

I.4.2 Voie biologique

Une alternative à la synthèse chimique consiste à produire l'acide propionique par fermentation anaérobiose. Ce procédé utilise des bactéries du genre *Propionibacterium*, en particulier *P. freudenreichii*, capables de transformer divers substrats carbonés (tels que le glucose, le lactose ou le glycérol) en acide propionique via la voie du méthylmalonyl-CoA. La réaction globale simplifiée est la suivante [1] :



Ce procédé permet de valoriser des sous-produits agro-industriels et s'inscrit pleinement dans une approche de développement durable. Cependant, les rendements et la pureté du produit obtenu peuvent varier selon le type de substrat et les conditions opératoires choisies pour la fermentation [1].

I.5 Dangers de l'acide propionique

L'acide propionique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) est classé comme substance dangereuse selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008), notamment en tant que liquide inflammable de catégorie 3 (mention de danger H226). Il peut former, dans des environnements confinés, des mélanges

explosifs au contact de l'air. Son point d'éclair, de l'ordre de 50 °C, nécessite une attention particulière quant à la maîtrise des sources potentielles d'ignition telles que les surfaces chaudes, les flammes nues ou les décharges électrostatiques [10].

I.5.1 Effets sur la santé humaine

Selon les données toxicologiques disponibles, l'acide propionique présente un caractère irritant et corrosif. Il peut provoquer des brûlures graves au niveau de la peau et des yeux. L'inhalation de ses vapeurs peut entraîner des effets respiratoires tels qu'une toux sèche, une irritation des voies respiratoires, voire une sensation de brûlure. L'ingestion de cette substance comporte également un risque de lésion de l'œsophage et de l'estomac, du fait de ses propriétés corrosives [10-11].

I.5.2 Risques en laboratoire

L'utilisation de l'acide propionique nécessite une attention particulière. Il est essentiel de bien ventiler l'espace de travail et de porter des équipements de protection appropriés, comme des gants résistants aux produits chimiques, des lunettes de protection et, si besoin, un masque contre les vapeurs [10-11]. Ce produit doit également être conservé dans un récipient fermé, à l'écart de toute source de chaleur, selon les règles de sécurité en laboratoire.

Références bibliographiques

- [1] P. Boyaval, C. Corre, Production of propionic acid, Lait, Vol. 75, pp 453–461, 1995.
- [2] A. Vidra, A. Németh, Bio-production of propionic acid: A review. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, Vol. 62, N°1, pp 57-67, 2018.
- [3] The Merck Index: entry on Propionic acid, 14th Edition, 2006.
- [4] J. Clayden, N. Greeves, V. Warren, P. Wothers, Organic chemistry, 1st Edition, Oxford University Press, New York, 2001.
- [5] D. R. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, 85th Edition, CRC Press, New York, 2005.
- [6] G. W. Gould, Methods for preservation and extension of shelf life, International Journal of Food Microbiology, Vol. 33 N°1, pp 51–64, 1996.
- [7] J. McMurry, Organic chemistry, 8th Edition, Cengage Learning, 2011.
- [8] <https://chemcess.com/fr/acide-propionique-proprietes-reactions-production-et-utilisations/>, Consulter le 06/05/2025.
- [9] A. I. Bouraqadi, Etude et modélisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques, Thèse Doctorat, Sciences des Agro-ressources, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [10] DC Fine Chemicals. Fiche de données de sécurité – Acide propionique : <https://www.dcfinechemicals.com>, Consulter le 06/05/2025.
- [11] INRS, Fiche toxicologique n°329 – Acide propionique. Institut National de Recherche et de Sécurité (France) : <https://www.inrs.fr>, Consulter le 06/05/2025.

CHAPITRE II

NOTIONS SUR

L'EXTRACTION LIQUIDE-

LIQUIDE ET L'EFFET DE

SEL

Chapitre II : Notions sur l'extraction liquide-liquide et l'effet de sel

II.1 Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation majeure en génie des procédés, largement employée pour la purification ou la récupération de composés dans divers secteurs industriels tels que l'hydrométallurgie, la chimie fine, la pharmacie et la pétrochimie. Elle constitue une alternative pertinente à la distillation, notamment lorsque celle-ci est inadaptée en raison de la proximité des points d'ébullition des constituants ou de la sensibilité thermique des substances à séparer [1].

L'efficacité du procédé repose en grande partie sur la compréhension et la maîtrise de l'équilibre liquide-liquide, qui régit la répartition des solutés entre les deux phases après contact [1].

L'objectif de ce chapitre est de présenter les fondements théoriques de l'extraction liquide-liquide et de l'équilibre biphasique, en mettant en évidence l'influence des sels inorganiques sur le comportement des systèmes ternaires. Une attention particulière sera portée au phénomène de salting-out, afin de mieux comprendre comment l'ajout d'électrolytes peut modifier la sélectivité des solvants et améliorer les performances du procédé.

II.2 Principe et définition

L'extraction liquide-liquide, également appelée extraction par solvant, est une opération de séparation au cours de laquelle un soluté est transféré d'une phase liquide vers une autre. Ces deux phases peuvent être totalement ou partiellement miscibles. Contrairement à la distillation, ce procédé ne provoque aucun changement d'état du soluté. L'apport thermique, lorsqu'il est nécessaire, vise principalement à ajuster la solubilité du soluté, sans provoquer de vaporisation ni de fusion [2].

Le principe de l'extraction liquide-liquide repose sur la mise en contact d'une solution liquide contenant le soluté à extraire avec un solvant non miscible, ou partiellement miscible, à cette solution. En raison de la différence d'affinité du soluté pour chacune des deux phases, une partie de celui-ci migre vers le solvant, donnant naissance à une phase enrichie en soluté appelée extrait (E). La phase d'origine, appauvrie en soluté, est désignée sous le nom de raffinat (R) [2].

La séparation des deux phases après extraction repose généralement sur leur différence de densité, et s'effectue par décantation [2].

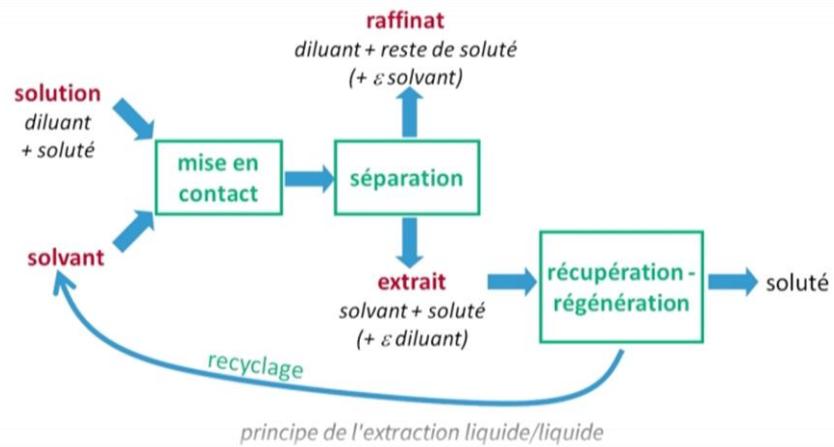


Figure II.1: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide [3]

II.3 Types d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide peut être réalisée à l'aide de diverses méthodes, en fonction des objectifs de séparation et des contraintes du processus.

II.3.1 Extraction simple

L'extraction simple repose sur la séparation d'un soluté contenu dans un mélange liquide homogène constitué d'un soluté et d'un diluant, appelé charge. Cette opération nécessite l'introduction d'un solvant non miscible avec le diluant, mais présentant une affinité élevée pour le soluté [4].

Après agitation, un équilibre physico-chimique s'établit, entraînant la répartition du soluté entre les deux phases liquides. Une phase non homogène se forme, qui, après décantation, se sépare en :

- Extrait, contenant principalement le solvant et le soluté extrait.
- Raffinat, constitué essentiellement du diluant avec la fraction résiduelle du soluté non extrait [4].

II.3.2 Extraction multiple

Lorsque l'extraction simple ne permet pas d'atteindre un rendement satisfaisant, une extraction multiple peut être mise en œuvre afin d'optimiser le transfert du soluté. Deux principales configurations sont alors utilisées [4] :

II.3.2.1 Extraction à courants croisés

Dans cette méthode, plusieurs étapes d'extraction sont effectuées en utilisant un solvant réparti équitablement entre les différentes étapes. Chaque extraction partielle permet un enrichissement progressif du solvant en soluté. À l'issue du processus, plusieurs extraits de compositions variées sont obtenus, le premier étant le plus concentré en soluté et le dernier le moins concentré. Cette approche permet d'améliorer le rendement par rapport à une extraction simple [4].

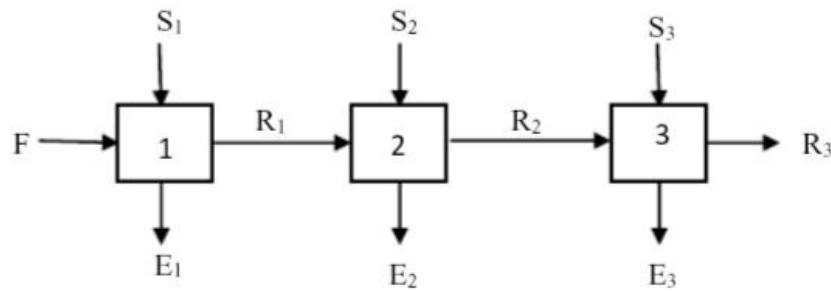


Figure II.2 : Schéma de l'extraction à courants croisés [5]

II.3.2.2 Extraction à contre-courant

L'extraction à contre-courant repose sur l'utilisation séquentielle du solvant, dans laquelle l'extrait obtenu à un étage est utilisé comme solvant dans l'étage précédent. Cette approche permet un transfert plus efficace du soluté et offre un meilleur rendement que les méthodes précédentes. À la fin du processus, un raffinat appauvri est récupéré en sortie du dernier étage, tandis qu'un extract final enrichi est collecté en sortie du premier étage. Cette technique est largement favorisée dans l'industrie en raison de son efficacité accrue [4].

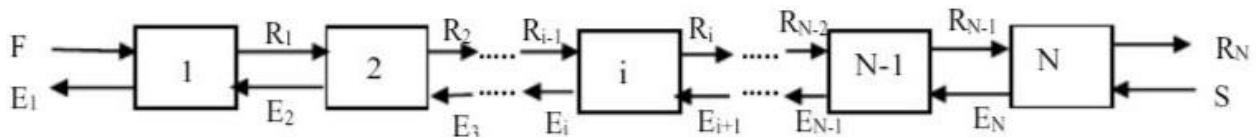


Figure II.3 : Schéma de l'extraction à contre-courant [5]

II.4 Critères de choix du solvant

Le choix d'un solvant pour une opération d'extraction liquide-liquide repose sur plusieurs considérations physico-chimiques visant à optimiser la séparation des constituants impliqués. Les principaux critères incluent :

- Densité : Le solvant doit posséder une densité suffisamment distincte de celle des phases à séparer afin de garantir une séparation efficace et de minimiser les phénomènes d'émulsification [6].
- Viscosité : Une viscosité adéquate est essentielle pour faciliter le transport du solvant et éviter des limitations cinétiques pouvant nuire à l'efficacité de l'extraction [6].
- Tension superficielle : Un solvant présentant une tension superficielle appropriée permet une décantation fluide des phases après l'extraction, évitant ainsi les problèmes de stabilité des interfaces [6].
- Sélectivité : La sélectivité du solvant, définie par son coefficient de partage entre les phases, doit être suffisamment élevée pour assurer une extraction efficace du soluté cible tout en minimisant l'extraction des impuretés [6].
- Stabilité chimique et compatibilité : Le solvant doit être chimiquement stable dans les conditions opératoires, ne pas réagir avec les constituants du système et être compatible avec les matériaux de l'installation [6].
- Sécurité et impact environnemental : Un solvant idéal présente une toxicité réduite, une inflammabilité limitée et un faible impact environnemental afin d'assurer la sécurité des opérations et la conformité aux réglementations en vigueur.
- Volatilité : La volatilité du solvant doit être adaptée aux conditions de température du procédé afin de faciliter sa récupération sans engendrer de pertes excessives [6].
- Disponibilité et coût : Un solvant économiquement viable et facilement disponible est préférable pour garantir la rentabilité industrielle du procédé [6].

II.5 Paramètres de suivi de l'extraction liquide -liquide

Lors d'un procédé d'extraction liquide-liquide, les principaux paramètres à considérer sont le coefficient de partage et le facteur de séparation. Ces grandeurs sont décrites en détail dans les parties suivantes.

II.5.1 Coefficient de partage ou de distribution

Le coefficient de partage, également appelé coefficient de distribution, est un paramètre fondamental en extraction liquide-liquide. Il permet de quantifier la répartition d'un soluté entre deux phases en équilibre. Ce coefficient est analogue au facteur d'équilibre utilisé en distillation et s'exprime comme le rapport des fractions molaires, ou massiques, du soluté dans la phase extractive à celle dans la phase raffinée [1]. Mathématiquement, il est défini comme suit :

$$D = y/x \quad (\text{II.1})$$

Où y et x représentent respectivement les fractions molaires, ou massiques, du soluté dans l'extrait et le raffinat. Il s'agit d'un paramètre sans dimension qui dépend de la nature chimique du soluté, du solvant utilisé, de la température ainsi que de la composition globale du mélange [1].

La relation $y = f(x)$ représente la courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat. Cette courbe, appelée diagramme de distribution (ou diagramme de partage), peut prendre l'une des formes suivantes [5] :

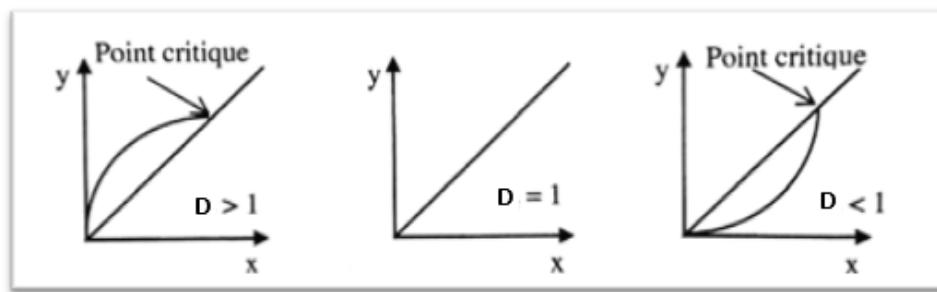


Figure II.4 : Courbe de partage ou de distribution [1]

II.5.2 Facteur de séparation (Facteur de sélectivité)

Dans le cadre de l'étude du comportement d'un solvant vis-à-vis d'un soluté et d'un diluant, il est essentiel d'analyser leur répartition relative entre les deux phases en équilibre. À cet effet, la sélectivité est définie comme le rapport du coefficient de partage du soluté K_B à celui du diluant K_A , selon l'équation suivante [6] :

$$S = \frac{D_B}{D_A} = \left(\frac{Y_B}{X_B}\right) \times \left(\frac{X_A}{Y_A}\right) \quad (\text{II.2})$$

Où :

L'analyse de la sélectivité repose sur la comparaison des coefficients de partage [6] :

- Lorsque $D_A > D_B$, le solvant favorise l'extraction du constituant A, ce qui conduit à une sélectivité inférieure à l'unité ($S < 1$).
- À l'inverse, si $D_B > D_A$, le solvant privilégie l'extraction du constituant B, ce qui se traduit par une sélectivité supérieure à l'unité ($S > 1$).

La sélectivité S dépend de plusieurs paramètres, notamment la température et la concentration en soluté. Par ailleurs, ce concept est comparable à celui de volatilité relative utilisé dans les procédés de séparation par distillation [6].

II.6 Domaine d'application de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (ELL) joue un rôle essentiel dans de nombreux secteurs industriels en raison de la diversité de ses domaines d'application. Cette technique est largement exploitée dans les industries chimique, agroalimentaire, pharmaceutique, nucléaire et pétrochimique, entre autres. Le tableau ci-dessous propose une synthèse schématique des principales applications de l'ELL au sein de ces secteurs industriels [7] :

Tableau II.1 : Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide [7]

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.

II.7 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

II.7.1 Avantages

La technique d'extraction liquide-liquide est largement utilisée en raison des nombreux avantages qu'elle présente, parmi lesquels on peut citer :

- Coût relativement faible, le matériel nécessaire se limitant à de la verrerie de laboratoire, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants [8-9].
- Mise en œuvre simple et rapide, ne nécessitant pas de conditions opératoires complexes [10].
- Réduction de la consommation énergétique : comparée à la distillation, qui nécessite une évaporation importante des solvants, l'extraction liquide-liquide s'effectue généralement à température ambiante, ce qui permet de diminuer significativement la dépense énergétique [11-12].
- Possibilité d'extraire des composés aux volatilités proches, ou formant des azéotropes, situations dans lesquelles les méthodes classiques de séparation comme la distillation deviennent inefficaces [1].

II.7.2 Inconvénients

- Consommation élevée de solvants : Les extractions multiples nécessitent des volumes importants de solvants, ce qui entraîne des coûts élevés et un impact environnemental négatif [8-9].
- Toxicité des solvants : De nombreux solvants utilisés sont toxiques et nécessitent des précautions strictes (gants, lunettes, hotte) pour limiter les risques sanitaires et environnementaux [8-9].
- Sensibilité à certains paramètres techniques : une bonne dispersion des phases est essentielle pour assurer un contact efficace entre les liquides et maximiser l'efficacité de l'extraction. Une agitation insuffisante ou un choix inapproprié de solvant peut compromettre significativement le rendement du procédé [1].

II.8 Equilibre liquide-liquide

II.8.1 Définition

L'équilibre liquide-liquide correspond à une condition thermodynamique dans laquelle deux phases liquides distinctes coexistent à température et pression données, sans variation de leurs compositions respectives dans le temps. Cet équilibre résulte de la répartition différentielle des constituants chimiques entre les deux phases, en fonction de leurs affinités spécifiques avec chacune des phases liquides [1].

La compréhension des équilibres liquide-liquide est fondamentale pour la conception et l'optimisation des procédés d'extraction. En effet, les données d'équilibre permettent de limiter, voire d'éviter, le recours à des essais pilotes coûteux. Elles offrent également des informations précieuses sur la performance économique des solvants utilisés, notamment en ce qui concerne leur capacité à extraire efficacement les composés ciblés. Par ailleurs, les différences marquées entre les compositions des deux phases à l'équilibre constituent un atout majeur pour la séparation des mélanges, grâce aux opérations de mise en contact entre phases [11].

La représentation graphique de l'équilibre liquide-liquide est généralement effectuée à l'aide de diagrammes binaires ou ternaires, qui permettent de visualiser les limites de miscibilité ainsi que les interactions entre les différents constituants du mélange [1].

II.8.2 Diagramme ternaire

Le diagramme triangulaire (figure II.5) est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions [6].

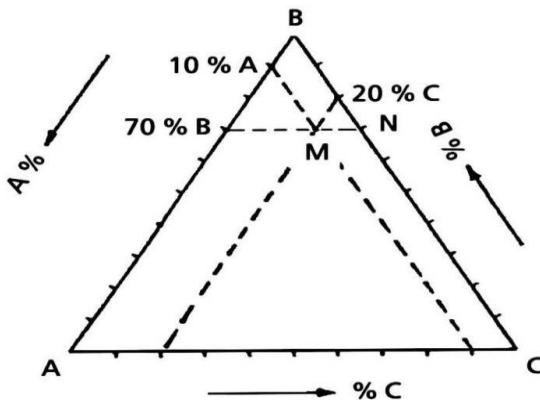


Figure II.5 : Diagramme triangulaire [6]

Les sommets du triangle représentent les trois constituants. L'axe des températures étant perpendiculaire au plan du triangle, l'ensemble forme ainsi un prisme à section triangulaire dont les côtés représentent les binaires A-B, B-C et A-C. Le triangle représente donc une coupe isotherme du système. En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est constant et égal à 70 % en tout point de MN. On peut faire de même pour A, dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le point M est à 10 % de A. Il s'ensuit que la composition de la phase représentée par le point M est : 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C [6].

II.8.3 Types de diagrammes en extraction liquide-liquide

À des conditions de température et de pression données, la nature des diagrammes obtenus en extraction liquide-liquide est déterminée par la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux. On distingue les cas suivants (figure II.6) [6] :

- Les trois constituants forment une phase homogène, quelle que soit leur proportion.
- L'un des mélanges binaires présente une lacune de miscibilité, indiquant une solubilité partielle (diagramme de type I).
- Deux des mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type II).
- L'ensemble des trois mélanges binaires présente une lacune de miscibilité (diagramme de type III).

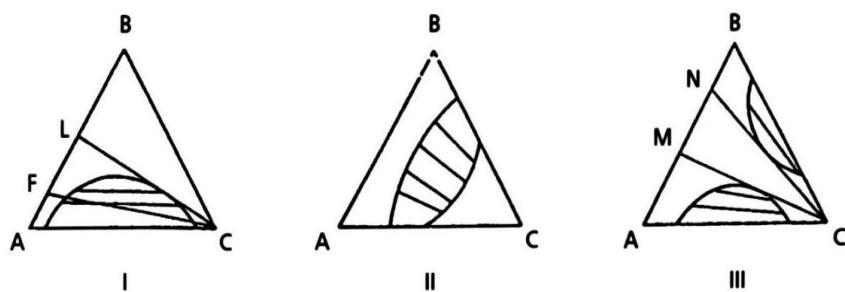


Figure II.6 : Types de diagrammes ternaires [6]

II.9 Effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide

L'influence des sels sur les systèmes d'extraction liquide-liquide constitue un phénomène complexe mais déterminant. Leur présence peut profondément modifier l'équilibre entre les phases en agissant directement sur la solubilité des solutés. Afin de mieux comprendre ce rôle fondamental, il est important de commencer par définir précisément l'effet de sel.

II.9.1 Phénomène de solvation

L'eau constitue un solvant remarquable en raison de sa forte polarité. Lorsqu'un composé ionique ou polaire est introduit dans l'eau, il est entouré par un ensemble de molécules d'eau. La petite taille de ces dernières permet à plusieurs d'entre elles de s'organiser autour de chaque molécule de soluté. Les pôles négatifs des molécules d'eau interagissent avec les zones à charge positive du soluté, tandis que les pôles positifs interagissent avec les zones à charge négative. Cette capacité de l'eau à interagir avec les charges opposées permet de réduire efficacement les forces électrostatiques entre les ions, facilitant ainsi leur dissociation [13].

La figure II.7 ci-dessous illustre ce phénomène de solvatation ionique dans l'eau. Elle met en évidence les interactions spécifiques entre les ions et les molécules d'eau, notamment les liaisons hydrogène formées entre les molécules du solvant. Les cavités d'hydratation y sont également représentées ; correspondant aux différentes couches successives de solvatation entourant les ions dissous [13].

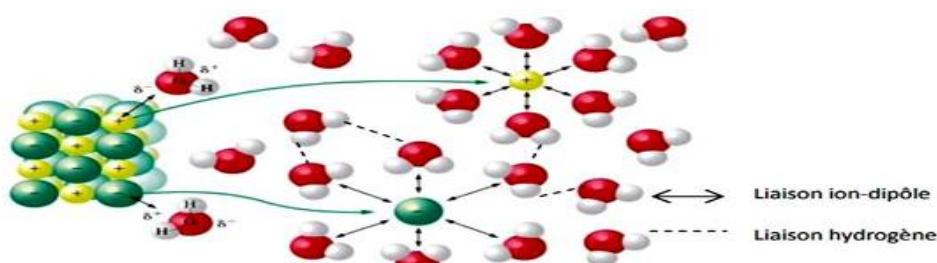


Figure II.7: Phénomène de la solvatation d'un solide ionisé [13]

II.9.2 Définition de l'effet de sel

La modification de la solubilité d'un non-électrolyte dans une solution aqueuse, induite par l'ajout d'un électrolyte, est connue sous le nom d'effet de sel.

Selon la nature de l'électrolyte et sa concentration, la solubilité du non-électrolyte peut soit augmenter, soit diminuer. Ces phénomènes sont respectivement désignés par les termes salting-in et salting-out [14].

II.9.2.1 Salting-out

Le phénomène de salting-out s'explique par le fait que, lors de la solvatation des ions, une partie des molécules d'eau est mobilisée pour entourer ces ions, réduisant ainsi la quantité d'eau libre disponible pour solubiliser le soluté organique. Ce dernier, moins bien hydraté, tend alors à être éjecté de la phase aqueuse. Ce mécanisme peut être exploité pour extraire ou éliminer certains composés organiques de l'eau. Le salting-out est notamment mis en œuvre lorsqu'un sel est ajouté à une solution saturée d'un non-électrolyte dans l'eau, provoquant son transfert vers une autre phase[15].

II.9.2.2 Salting-in

Le salting-in se produit lorsqu'un solvant polaire est ajouté à une solution saline aqueuse et qu'il interagit préférentiellement avec les molécules d'eau, perturbant ainsi les cages d'hydratation initialement formées autour des ions du sel. Cette modification de l'environnement hydraté favorise la solubilisation du non-électrolyte. Le phénomène de salting-in peut être exploité pour récupérer des sels à partir de solutions aqueuses concentrées. Il joue également un rôle clé dans les procédés de séparation biologique, tels que la purification des protéines, des enzymes, des acides nucléiques et d'autres biomolécules [16].

II.9.3 Théories de l'effet de sel

L'effet de l'ajout de sel à une solution non électrolytique est particulièrement complexe, en raison de la diversité des interactions mises en jeu. Il s'agit notamment des interactions intermoléculaires entre les ions et les solvants, entre les ions et les non-électrolytes, ainsi qu'entre les non-électrolytes et les solvants [15].

Plusieurs théories qualitatives et quantitatives ont été proposées pour décrire ces différentes interactions intermoléculaires. Ces théories sont présentées ci-dessous.

II.9.3.1 Théorie de l'hydratation

Lorsque des électrolytes (sels) sont ajoutés à une solution contenant un soluté non électrolytique, une solvatation sélective des espèces dissoutes se produit. Les ions des électrolytes, dotés d'une forte affinité pour l'eau, sont préférentiellement entourés par les molécules de solvant (hydratation), tandis que les solutés non électrolytiques, moins bien solvatés, sont progressivement éjectés de la phase aqueuse [14].

Selon la théorie de l'hydratation, le phénomène de salting-out résulte d'une redistribution des molécules d'eau, qui agissaient initialement comme solvant du non-électrolyte. Après l'ajout du sel, les molécules d'eau s'orientent préférentiellement autour des ions, ce qui conduit à une hydratation (solvatation par des molécules d'eau). Cette réorganisation réduit la disponibilité de l'eau pour solubiliser les composés non électrolytiques, ce qui entraîne leur éjection de la phase aqueuse [14]. Cette théorie est illustrée dans la figure II.8.

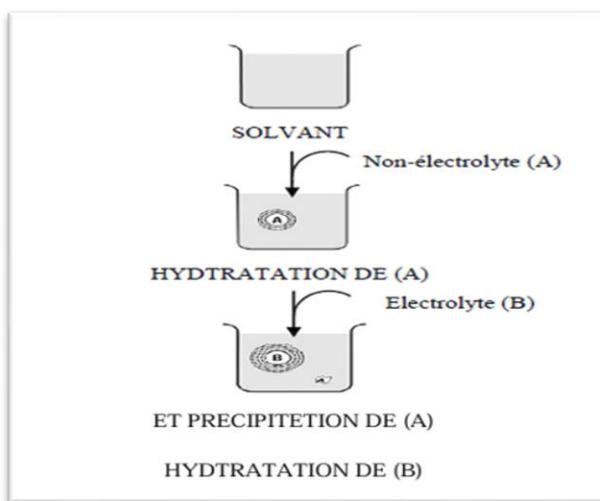


Figure II.8 : Représentation schématique de la théorie d'hydratation [14]

II.9.3.2 Théorie électrostatique

Pour expliquer l'effet de sel observé avec différents solutés non polaires, Debye et McAulay ont établi des équations permettant de calculer le coefficient d'activité des non-électrolytes dans des solutions salines diluées. Ils ont ainsi relié les phénomènes de salting-out et de salting-in à l'influence du soluté sur la constante diélectrique du solvant (l'eau). Lorsque la constante diélectrique de la solution contenant le soluté non électrolytique est inférieure à celle de l'eau, un phénomène de salting-out se produit. À l'inverse, si cette constante est supérieure à celle de l'eau, un salting-in est observé [14]. Cette théorie est illustrée dans la figure II.9.

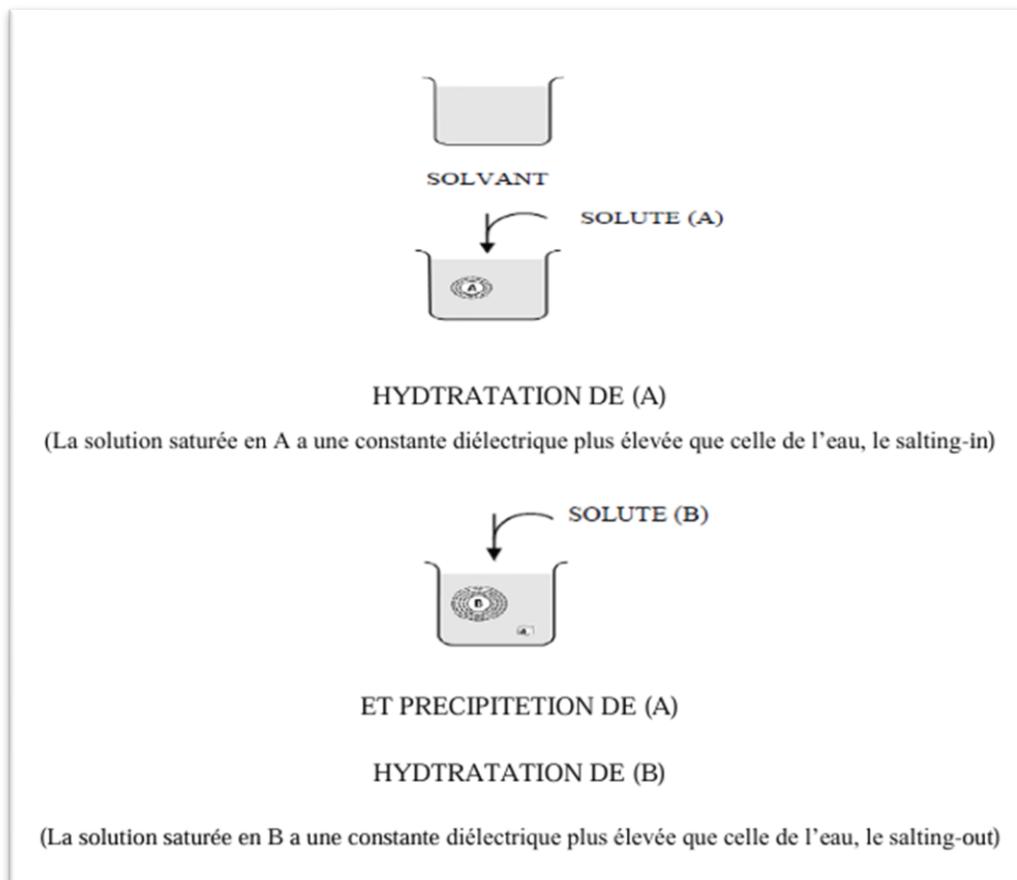


Figure II.9 : Représentation schématique de la théorie électrostatique [14]

II.9.3.3 Théorie de la pression interne

Selon le concept de pression interne proposé par Tammann et appliqué par McDevit et Long, le phénomène peut être interprété par la contraction du volume total induite par l'ajout de sel. Autrement dit, la compression du solvant perturbe l'organisation des couches de solvatation, rendant leur formation plus difficile autour des molécules des composants non électrolytiques, ce qui conduit à un phénomène de salting-out. À l'inverse, un salting-in peut se produire lorsque l'addition de sel entraîne une augmentation du volume global du système [14]. Cette théorie est représentée schématiquement dans la figure II.10.

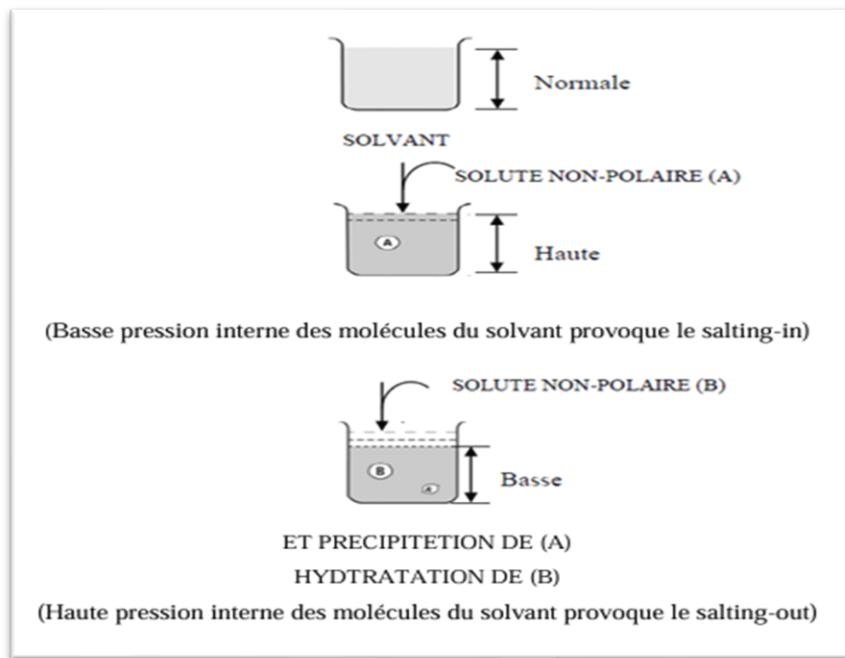


Figure II.10: Représentation schématique de la théorie de la pression interne [14]

II.9.4 Application de l'effet de sel

Les principales applications de l'effet du sel se retrouvent dans divers procédés de séparation. Par exemple, il est utilisé en rectification pour déplacer favorablement les azéotropes, en extraction liquide-liquide pour modifier la forme et l'étendue des zones d'immiscibilité, ainsi qu'en absorption et en cristallisation fractionnée pour ajuster les coefficients de distribution des espèces [15].

Références bibliographiques

- [1] H.Fauduet, Les opérations unitaires de séparation avec équilibre entre phases fluides en chimie, Ggénie des procédés, Editions Ellipses, 2019.
- [2] D. Morvan, Les opérations unitaires, Procédés industriels cours et exercices corrigés, éditions ellipses, 2^{ème} Edition, Ellipses, Paris, 2009.
- [3] M. Debacq, Extraction liquide – liquide : Cours et TD, Master, Université Paris-Saclay, France. 2023.
- [4] S. Rouaiguia, Extraction liquide-liquide, Polycopié de cours, Université 08 mai 1945 Guelma, 2015.
- [5] W. Djoudi, Opérations Unitaires, Cours et TD, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2018.
- [6] E. Koller, Aide-mémoire, Génie chimique, 4^{eme} édition, Dunod, Paris, 2013.
- [7] A. I. Bouraqadi, Etude et modelisation du systeme tributylphosphate – acides monocarboxyliques, Thèse Doctorat, Sciences des Agro-ressources, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [8] E. Abe, S. G. Delyle, J. C. Alvarez, Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés, Annales de Toxicologie Analytique, Vol. 22, N°. 2, pp. 51–59, 2010, doi: 10.1051/ata/2010018.
- [9] NRS. Les solvants organiques, Fiches solvants: Institut national de recherches et sécurité.2009, In: 4220 E (ed.).
- [10] A.Hadj Seyd, Simulation du rendement et du coefficient de distribution dans une extraction liquide-liquide, Mémoire De Magister En Chimie Organique Physico-Chimie Et Moléculaire, Université de Ouargla, 2007.
- [11] A. Slimani, Etude de la sélectivité d'extraction du cobalt (II) et du nickel(II) par l'acide caprique. Thèse de Doctorat, Génie Chimique, Université Mohamed Khider Biskra, 2022.
- [12] H. Derfouf, Opérations unitaires fluide-fluide, Polycopié de Cours, Université Tahri Mohammed, Bechar, 2020.

- [13] A. Aidaoui, Etude expérimentale et modélisation de l'effet du sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide acétique + solvant), Thèse de Doctorat, Chime Industrielle, Université Biskra, 2018.
- [14] P. K. Grover, R. L. Ryall, Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences, Chem. Rev., Vol. 105, N°. 1, pp. 1–10, 2005.
- [15] A. Hasseine, A. H. Meniai, M. Korichi, Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + cyclohexane + 2-propanol) and (water + xylene + methanol), Desalination, Vol. 242, N°. 1–3, pp. 264–276, 2009.
- [16] S. Palei, Salt effect on liquid-liquid equilibrium of the system water + 1-butanol + acetone at 298K: experimental determination, Thesis, National Institute of Technology Rourkela 2010.

CHAPITRE III

PROCÉDURE

EXPÉRIMENTALE

Chapitre III

Procédure expérimentale

III.1 Introduction

Ce chapitre présente de manière détaillée les matériaux, réactifs et équipements utilisés, ainsi que la méthodologie expérimentale mise en œuvre pour étudier l'effet des sels sur l'équilibre liquide-liquide (ELL) d'un système ternaire composé d'eau, d'acide propionique et d'un solvant organique.

L'objectif principal est de déterminer les données d'équilibre, en comparant les résultats obtenus en l'absence de sel avec ceux en présence de deux types de sels : le chlorure de sodium (NaCl), un sel monovalent, et le chlorure de calcium (CaCl_2), un sel bivalent. Les expériences sont réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique.

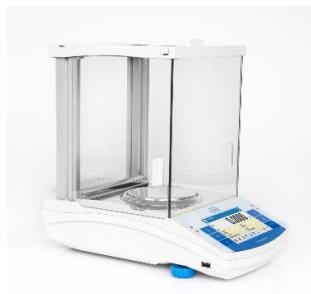
Les différentes étapes de préparation, de manipulation, ainsi que la méthode d'analyse utilisée, à savoir la réfractométrie pour la détermination des compositions en acide propionique, seront exposées dans ce chapitre.

III.2 Matériel et produits utilisés

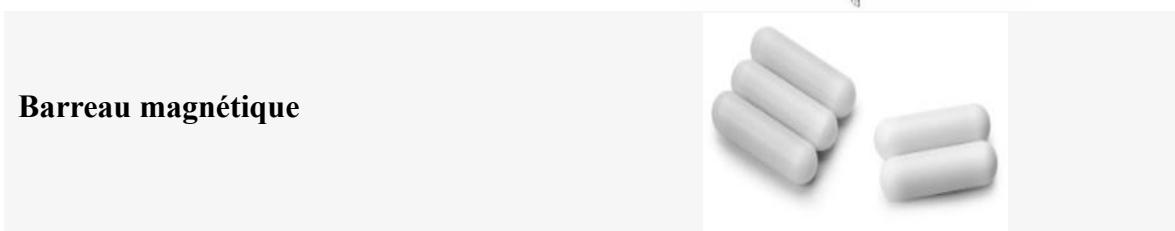
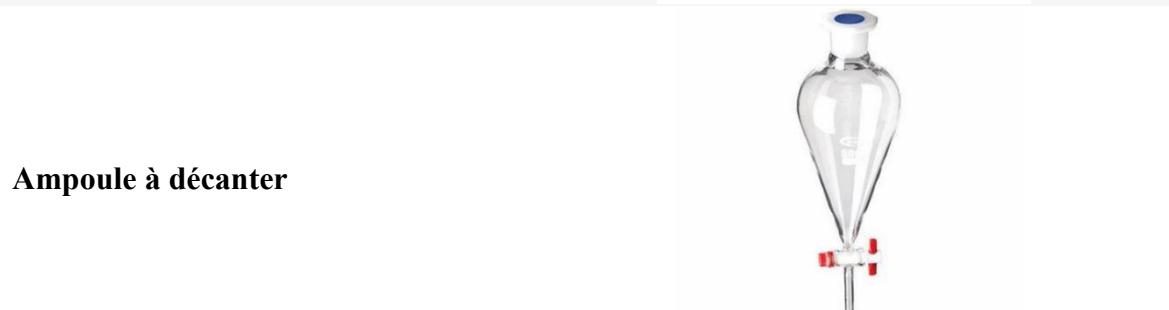
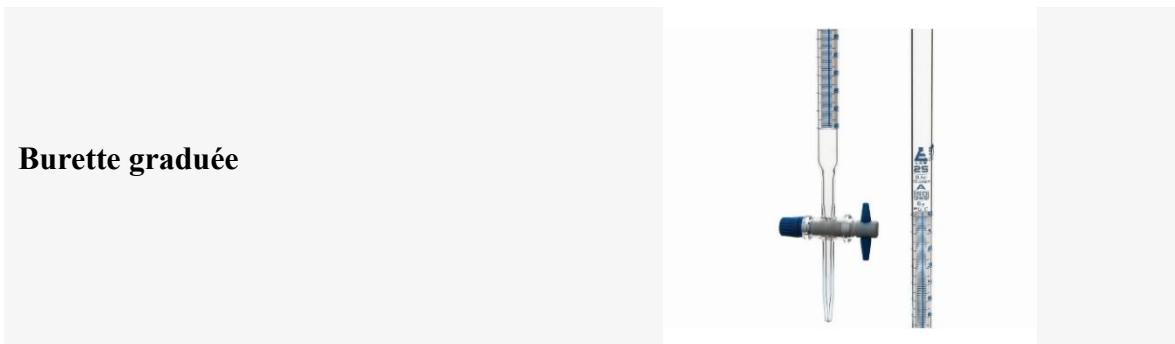
III.2.1 Matériel

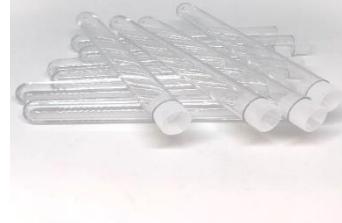
Le tableau ci-après présente l'ensemble du matériel utilisé dans le cadre de cette étude expérimentale.

Tableau III.1 : Matériel utilisé



Balance analytique



**Pissette****Eprouvette graduée****Tubes à essai****Fiole jaugée**

III.2.2 Produits

Cette étude a été réalisée en utilisant les produits chimiques suivants :

- Le soluté : acide propionique ;
- Le solvant : hexane ;
- Le diluant : eau salée à différents pourcentages de sels (NaCl , CaCl_2).

III.2.2.1 Acide propionique

Dans le cadre de cette étude, l'acide propionique a été choisi comme soluté. Ses principales propriétés physico-chimiques sont présentées dans le chapitre I.

III.2.2.2 Hexane

L'hexane est un hydrocarbure aliphatique saturé de la famille des alcanes linéaires, constitué de six atomes de carbone (C_6H_{14}). Son principal métabolite actif, la 2,5-hexanedione, présente une faible solubilité dans l'eau mais une bonne affinité pour les milieux lipidiques. En raison de ses propriétés physico-chimiques, l'hexane est reconnu comme le solvant le plus toxique parmi les hydrocarbures saturés à six atomes de carbone [1].

Il est naturellement présent dans le pétrole brut et le gaz naturel. Utilisé dans divers produits industriels (peintures, solvants, colles) [2].

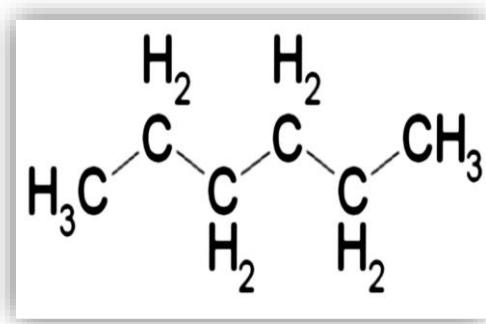


Figure III.1 : Structure chimique de l'hexane [3]

III.2.2.2.1 Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques du n-hexane sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du n-hexane [1, 4]

Aspect	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Agréable (comme l'essence)
Point de fusion	-95°C
Point d'ébullition	69°C
Point d'inflammation	-26°C
Température d'auto-inflammation	240°C

Densité	0,66 g/cm ³ à 20°C
Miscibilité dans • L'eau • Solvants organiques	0,01 g/l à 20°C 84%
Viscosité cinématique	0,5 mm ² /s à 20 °C
Viscosité dynamique	0,326 mPa-s à 20 °C
Indice de réfraction	1.3727 à 25°C

IV.2.2.2.2 Utilisations

Le n-hexane est un solvant organique très performant, largement utilisé dans divers secteurs industriels et de recherche. Ses principales applications incluent [1] :

- L'extraction des huiles végétales, en raison de son efficacité à dissoudre les lipides.
- Son emploi en tant que solvant ou agent de réaction dans la synthèse des polyoléfines, des caoutchoucs synthétiques et de certaines substances pharmaceutiques, ainsi que comme agent dénaturant de l'éthanol.
- Son intégration dans la formulation de produits industriels tels que les colles, les peintures, les encres d'imprimerie et les nettoyants.
- Son utilisation comme composant de certains carburants et solvants d'origine pétrolière, notamment dans les essences et les kérosènes.
- Son rôle dans les opérations de dégraissage et de nettoyage, en particulier dans les secteurs de l'imprimerie, du textile, de l'habillement et de la fabrication de chaussures.
- Enfin, il est couramment employé comme réactif ou étalon analytique dans les laboratoires de recherche.

III.2.2.2.3 Danger

L'hexane est un liquide volatil extrêmement inflammable, dont les vapeurs présentent un risque élevé d'inflammation. En cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, il peut entraîner des effets potentiellement mortels. Il est également irritant pour la peau, et son inhalation peut provoquer une somnolence ou des vertiges. L'exposition répétée ou prolongée à l'hexane est susceptible d'altérer certaines fonctions organiques et peut nuire à la fertilité [5].

III.2.2.3 Diluant

L'eau distillée a été utilisée comme phase aqueuse pour la préparation de solutions salines aux concentrations massiques de 5 %, 10 % et 15 %.

Deux types de sels ont été introduits afin d'évaluer l'influence de la valence des cations sur le système étudié :

- Un sel monovalent, le chlorure de sodium (NaCl).
- Un sel bivalent, le chlorure de calcium (CaCl_2).

Le choix de ces deux sels repose sur plusieurs critères : leur disponibilité commerciale, leur forte solubilité dans l'eau, ainsi que leur capacité à représenter deux types de comportements ioniques distincts dans les systèmes aqueux. Le NaCl est couramment utilisé comme sel de référence dans de nombreuses études, tandis que le CaCl_2 , en tant que sel bivalent, permet d'étudier les effets des interactions ioniques plus intenses sur les équilibres de phase.

Ce contraste entre cations monovalents et bivalents est essentiel pour mieux comprendre leur impact sur le comportement du système.

Tableau : III.3 : Caractéristiques des sels utilisés [6][7]

Formule brute	NaCl	CaCl_2
Masse molaire (g/mol)	58,44	110,99
Pureté (%)	99,9%	90%
Solubilité dans l'Eau :	360 g/L à 20 ° C	745 g/L à 20 ° C

III.3 Méthode d'analyse

Dans le cadre de ce travail, l'analyse des échantillons a été effectuée par réfractométrie, une technique optique de haute précision permettant de déterminer l'indice de réfraction d'un liquide.

III.3.1 Description du réfractomètre

Un réfractomètre est un instrument très simple et rapide permettant la mesure de l'indice de réfraction d'un milieu. Cette détermination d'indice de réfraction peut permettre d'identifier une espèce chimique et de contrôler sa pureté, ou encore de déterminer la composition d'un mélange [8].

III.3.2 Principe

On appelle réfraction le changement de direction que subit un rayon lumineux en passant d'un milieu optique donné à un autre. Ce changement est dû à une modification de la vitesse de propagation lorsqu'un rayon lumineux incident traverse une interface. En réalité, la totalité de la lumière ne pénètre pas dans le second milieu, une fraction subit le phénomène de réflexion.

Ce phénomène de réfraction / réflexion est à la base de fonctionnement du réfractomètre. Le réfractomètre mesure l'angle de réfraction d'un rayon lumineux qui est relié à l'angle d'incidence selon la loi de Snell – Descartes [9, 10].

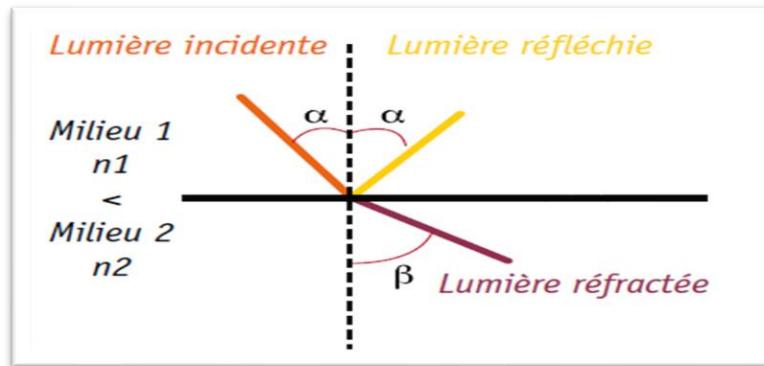


Figure III.2 : Réfraction, réflexion d'un rayon lumineux [9]

III.4 Procédure expérimentale

La démarche expérimentale de notre étude a inclus plusieurs étapes. Tout d'abord, nous avons décrit la procédure à suivre pour déterminer les courbes de solubilité en utilisant la méthode du point de trouble, ce qui permet de visualiser la limite de miscibilité. Ensuite, nous avons présenté le protocole pour établir les lignes d'attache, qui représentent les compositions des deux phases liquides. À noter que les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et servent de courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des lignes d'attache.

III.4.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale)

La construction de la courbe binodale se fait comme suit :

Un volume connu de mélanges binaires homogènes et transparents (acide propionique + eau salée à différentes concentrations : 5 %, 10 % et 15 %), a été préparé dans des bêchers en verre et à température ambiante. L'agitation des mélanges est assurée par un agitateur magnétique de type Selecta avec une vitesse moyenne. Du solvant est ensuite progressivement ajouté au mélange à l'aide d'une pipette jusqu'à l'apparition d'un trouble indiqué par la turbidité du mélange (jusqu'au point où le mélange binaire commence à perdre son homogénéité et juste après ce point, on remarque la présence de deux phases) ; le volume versé de solvant est noté. L'indice de réfraction (nD) des nouveaux mélanges est mesuré à l'aide d'un réfractomètre de type HI 96801 ± 0.2 % Brix.

La conversion des compositions obtenues en poids (masses) à des fractions massiques est déterminée par la relation suivante :

$$W_i = \frac{m_i}{m_T} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

W_i : Fraction massique du constituant i.

m_T : Masse du mélange après titrage en (g).

m_i : Masse du constituant i en (g).

La masse de chaque constituant est donnée par :

$$m_i = \rho_i \cdot v_i \quad (\text{III.2})$$

Où :

ρ_i : Masse volumique du constituant i (g/cm^3).

v_i : Volume de constituant i (cm^3).

III.4.2 Lignes d'équilibre

La détermination des données des lignes d'attache, ou lignes d'équilibre, à température ambiante et pression atmosphérique, a été obtenue en suivant le mode opératoire qui consiste à la préparation d'une série des mélanges ternaires : diluant, soluté et solvant. Chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter pour une durée de 24 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation, puis un échantillon de chaque phase a été pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant le réfractomètre.

Références bibliographiques

- [1] I. Mesmeh-Bouakkaz, Évaluation des effets nocifs d'un solvant, le n-hexane sur la physiologie et la reproduction chez un modèle d'animal de laboratoire, rat Wistar, Thèse de Doctorat, Spécialité : Écophysiologie Animale, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2020.
- [2] ACGIH, Threshold limit values (TLVs) and biological exposure indices (BEIs) for chemical substances and physical agents, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio, 2001.
- [3] T. Carreón, R. L. Herrick, Patty's toxicology, Chapitre 27 : Aliphatic hydrocarbons, 6Th Edition, John Wiley & Sons, New York, 2012.
- [4] Fisher Scientific Canada, Hexane - chemical selection guide, Disponible sur : <https://www.fishersci.ca/ca/fr/selection-guides/chemicals/hexane.html>, consulté le 15/05/2025.
- [5] NRS, Fiche Toxicologique n°113 – Hexane, Base de données, Édition : Octobre 2019, pp. 1–15. Disponible sur : www.inrs.fr/fichetox, consulté le 15/05/2025
- [6] E. Florentin, Le réfractomètre, Culture Sciences Physique - ISSN 2554-876X, Mai 2004, <https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Refractometre.xml>, Consulter le 22/05/2025
- [7] H. Dailly, Le réfractomètre, un outil essentiel, Abeilles &cie - CARI N°.122, 2008.
- [8] E. Florentin, Le réfractomètre : Chimie expérimentale : Analyse et caractérisation, Eduscol, 2004.

CHAPITRE IV

RESULTS

ET DISCUSSION

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats issus de l'étude expérimentale relative à l'équilibre liquide-liquide du système (Eau / Acide propionique / Hexane / Sel), qui constitue le sujet principal de ce mémoire. L'étude a été menée en présence de deux sels de nature différente : le chlorure de sodium (NaCl), un sel monovalent, et le chlorure de calcium (CaCl_2), un sel bivalent.

Ce travail s'articule autour des points suivants :

- Détermination des courbes de solubilité ;
- Établissement des courbes d'étalonnage ;
- Construction des lignes d'équilibre ;
- Exploitation des données d'équilibre pour déterminer les courbes de distribution, accompagnée du calcul des coefficients de distribution et des facteurs de séparation ;
- Validation de la cohérence des données expérimentales au moyen des corrélations d'Othmer-Tobias, de Hand et d'Eisen-Joffe.

Les résultats seront d'abord présentés pour chaque sel, à une concentration donnée (5 %, 10 % et 15 % en masse). Une comparaison sera ensuite effectuée entre les trois concentrations pour chaque type de sel. Enfin, une comparaison croisée entre les deux sels sera réalisée à chaque niveau de concentration.

Par ailleurs, des expériences ont également été réalisées sur le système ternaire (Eau / Acide propionique / Hexane), en l'absence de sel, afin de servir de cas de référence pour évaluer l'influence des sels sur le comportement du système.

IV.2 Données d'équilibre liquide-liquide

Tous les résultats expérimentaux obtenus, à température ambiante et pression atmosphérique, en présence et en absence de sel, sont exprimés en fractions massiques (W_i). Les valeurs correspondantes de l'ensemble des résultats présentés au cours de ce chapitre sont

regroupées sous forme de tableaux en annexe, afin de faciliter leur consultation et d'assurer une meilleure lisibilité des données.

IV.2.1 Courbes de solubilité

Les données expérimentales de la courbe de solubilité du système Eau / Acide propionique / Hexane, en absence et en présence de sel (0 %, 5 %, 10 % et 15 % en masse), sont présentées sur les figures IV.1 et IV.2.

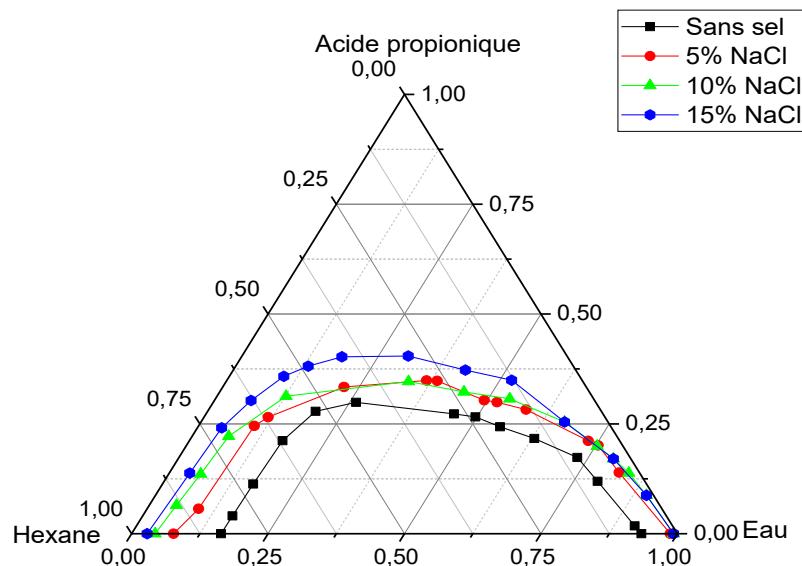


Figure IV.1 : Courbes de solubilité du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 0 %, 5 %, 10 % et 15 % de NaCl

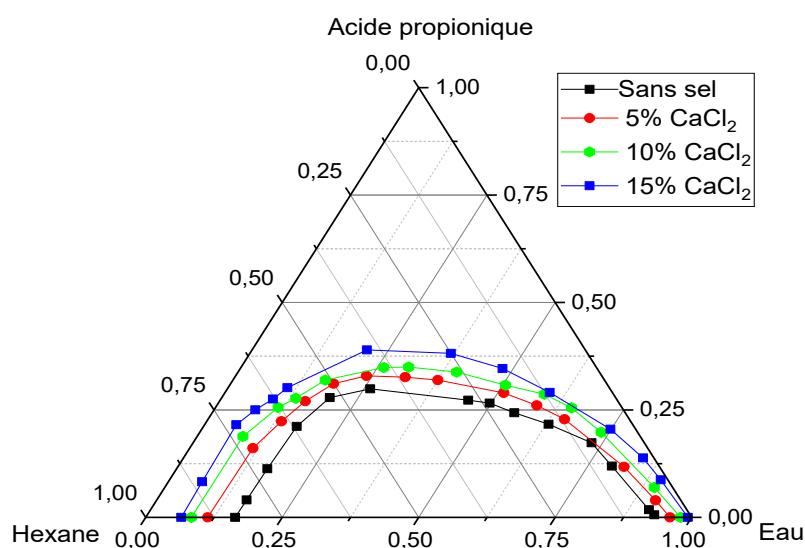


Figure IV.2 : Courbes de solubilité du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 0 %, 5 %, 10 % et 15 % de CaCl₂

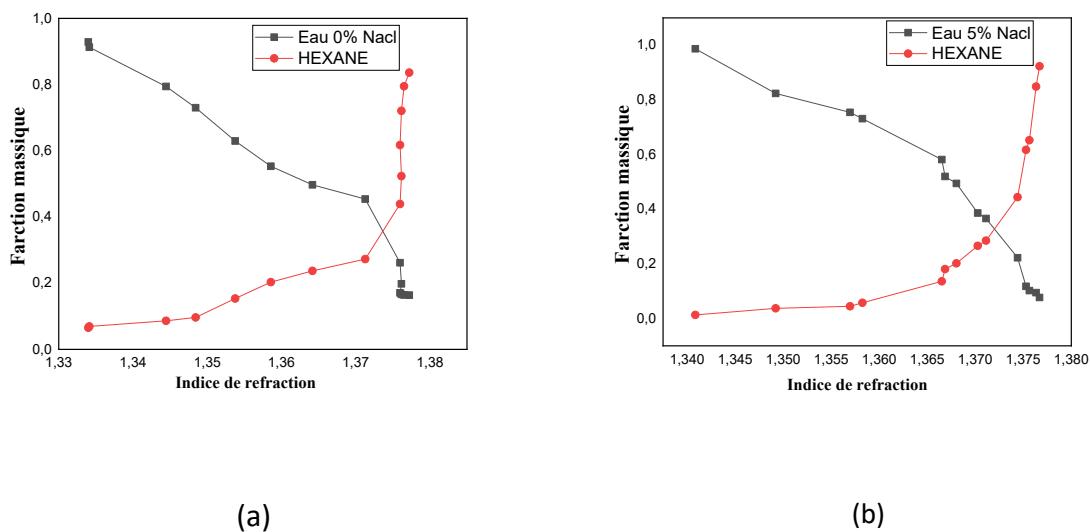
Les figures IV.1 et IV.2 illustrent les courbes de solubilité du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de sels (NaCl et CaCl₂), à différents pourcentages massiques : 0 %, 5 %, 10 % et 15 %. Selon la classification de Treybal [1], ces courbes sont de type I, caractéristique des systèmes où deux phases liquides partiellement miscibles coexistent dans une zone de non-miscibilité fermée.

L'ajout de NaCl (sel monovalent), comme montré par la figure IV.1, entraîne une augmentation progressive de la région d'immiscibilité, illustrée par l'élargissement de la courbe de solubilité avec la concentration de sel. Ce phénomène, attribué à l'effet de salting-out, résulte des interactions fortes entre les ions Na⁺ et Cl⁻ et les molécules d'eau, réduisant ainsi la disponibilité de l'eau pour solvater l'acide propionique. Cela favorise un transfert accru de l'acide vers la phase organique. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par [2-3].

Le même effet est observé (figure IV.2) avec le CaCl₂, sel bivalent, de manière plus marquée, en raison de la charge double du Ca²⁺ et de son interaction plus forte avec les molécules d'eau. Ces observations sont cohérentes avec la littérature [4-5] et confirment que les sels réduisent la miscibilité en modifiant la structure de l'eau.

IV.2.2 Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage correspondant au système Eau / Acide propionique / Hexane, en l'absence et en présence de sels (NaCl et CaCl₂), sont présentées sur les figures IV.3 et IV.4 pour différents pourcentages massiques (5 %, 10 % et 15 %). Ces courbes décrivent la variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions massiques d'eau et d'hexane. Elles ont été établies expérimentalement à partir des données de solubilité propres à chaque système, conformément à la méthodologie décrite dans le chapitre III.



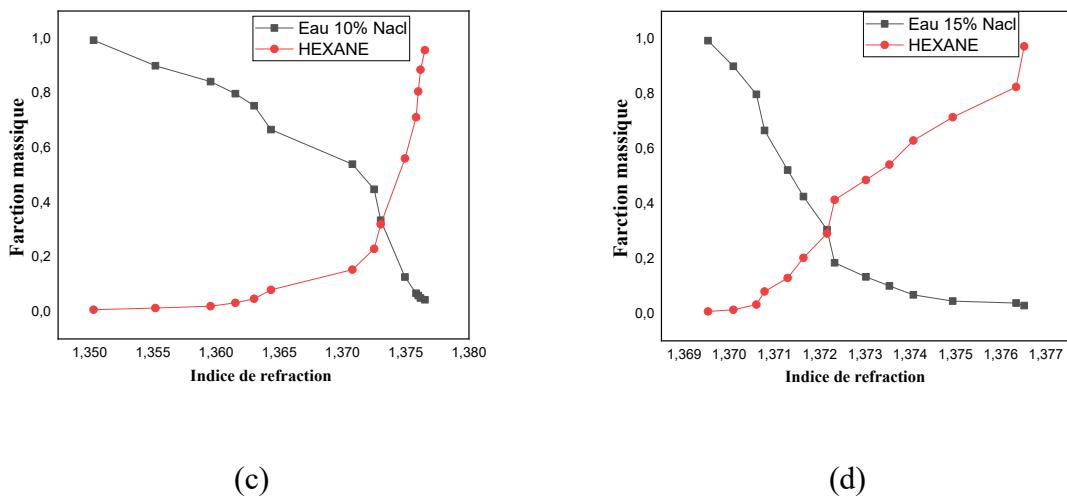


Figure IV.3 : Courbes d'étalonnage pour le système Eau / Acide propionique / Hexane :
 (a) sans sel, (b) 5 % NaCl ; (c) 10 % NaCl ; (d) 15 % NaCl

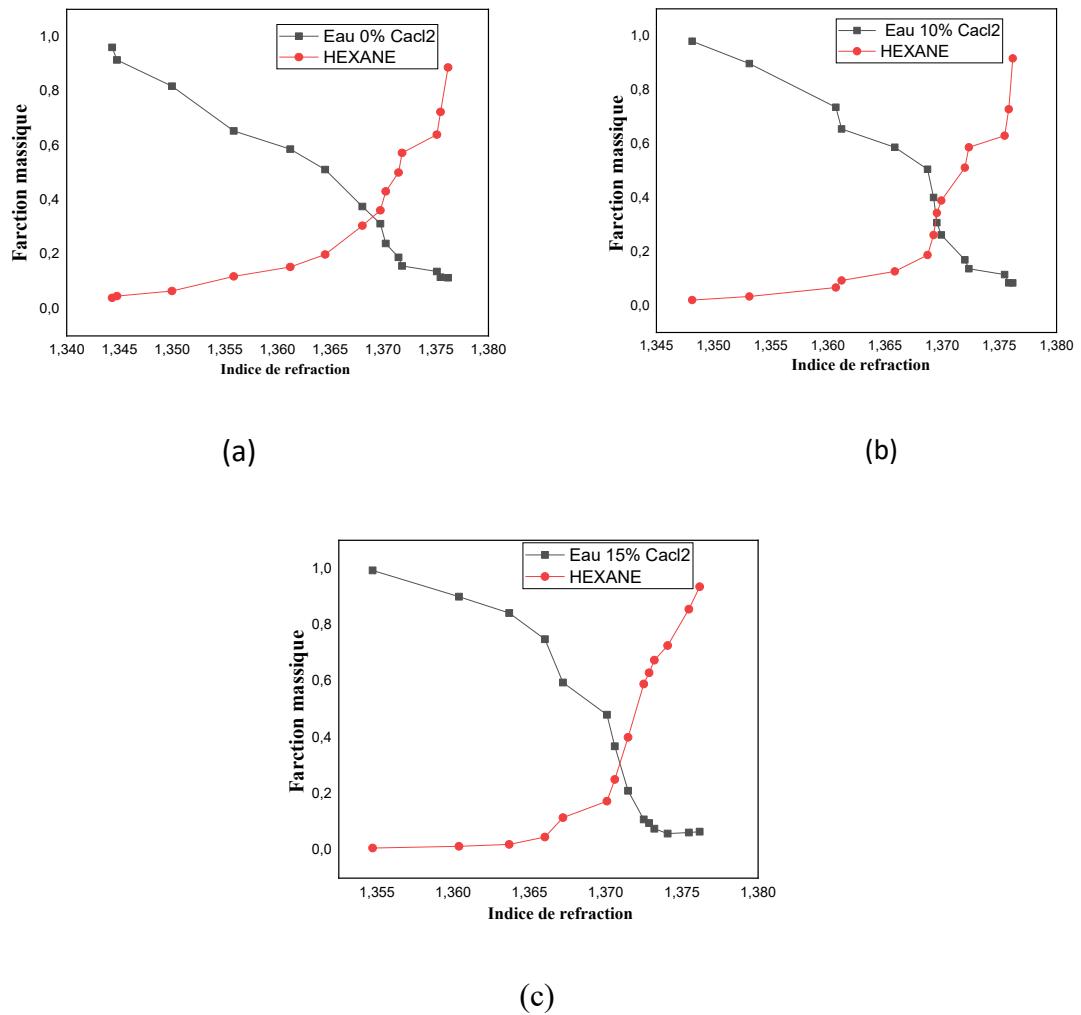


Figure IV.4: Courbes d'étalonnage pour le système Eau / Acide propionique / Hexane :
 (a) 5% CaCl_2 , (b) 10% CaCl_2 et (c) 15% CaCl_2

IV.2.3 Lignes d'équilibre

Les figures IV.5 à IV.8 présentent les lignes d'équilibre liquide-liquide du système Eau / Acide propionique / Hexane pour différents pourcentages massiques de NaCl : 0 %, 5 %, 10 % et 15 %, respectivement.

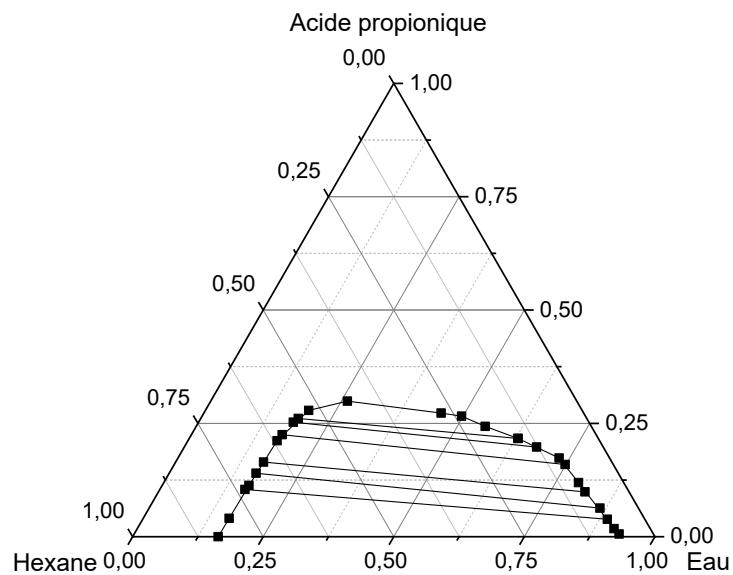


Figure IV.5 : Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en absence de sel

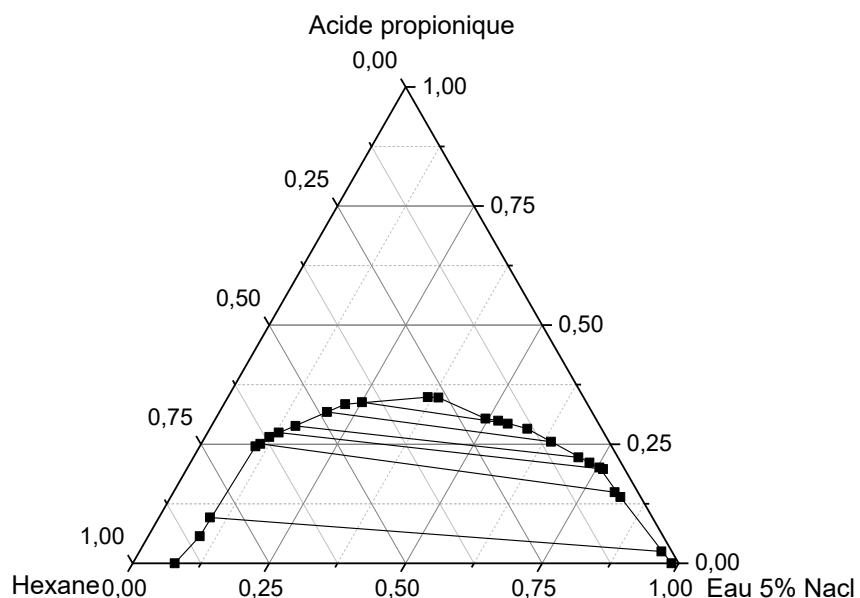


Figure IV.6 : Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 5 % de NaCl

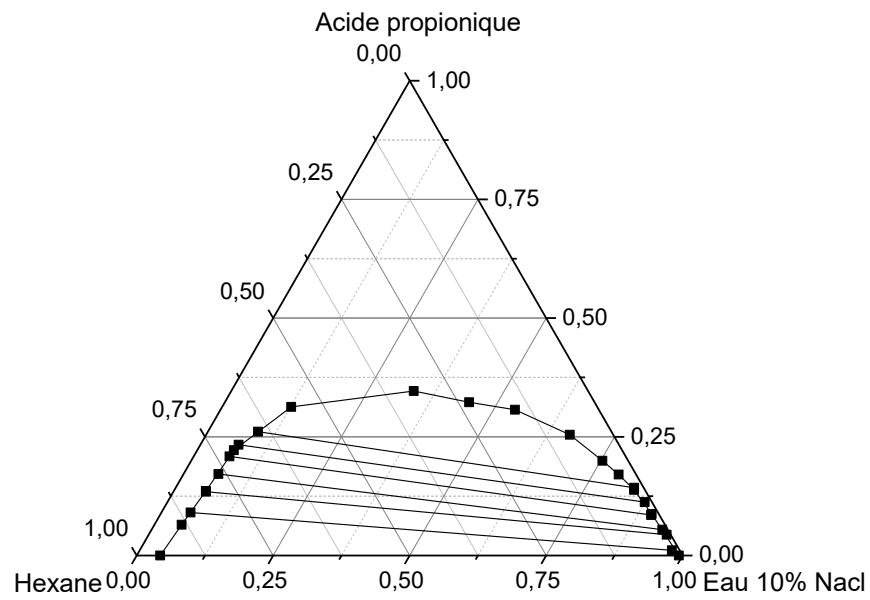


Figure IV.7 : Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 10 % de NaCl

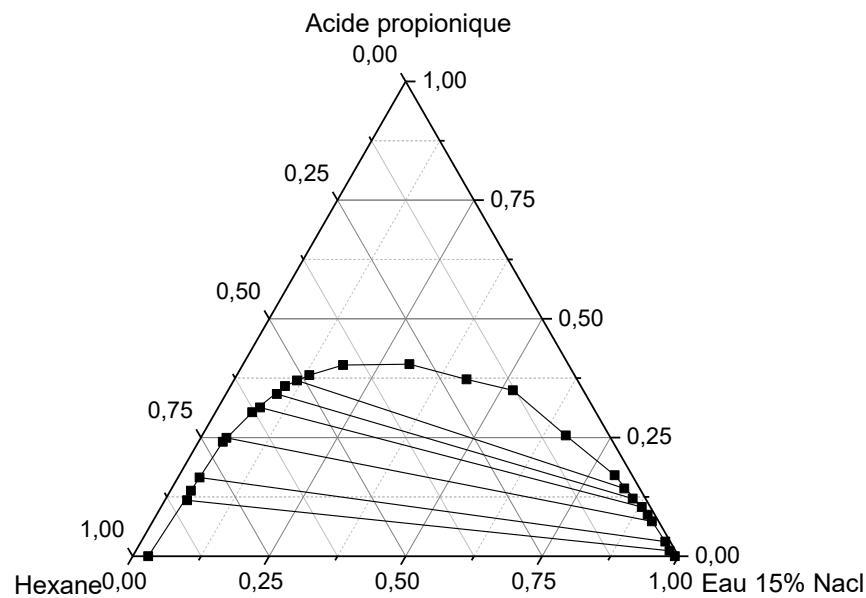


Figure IV.8 : Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 15 % de NaCl

En l'absence de sel (figure IV.5), les lignes d'équilibre présentent une inclinaison modérée, indiquant une répartition significative de l'acide propionique entre les deux phases. Ce comportement est typique d'un soluté polaire (l'acide propionique) partiellement miscible dans un solvant apolaire (hexane) et fortement soluble dans l'eau.

L'ajout progressif de NaCl (de 5 % à 15 %) accentue l'inclinaison des lignes d'équilibre (figures IV.6 à IV.8), signe d'une migration croissante de l'acide propionique vers la phase organique. Cela traduit un effet salting-out croissant, provoqué par la réduction du pouvoir solvatant de l'eau en présence d'ions Na^+ et Cl^- .

Concernant le CaCl_2 , les figures IV.9 à IV.11 montrent les lignes d'équilibre liquide-liquide du système Eau / Acide propionique / Hexane pour des pourcentages massiques de 5 %, 10 % et 15 %, respectivement.

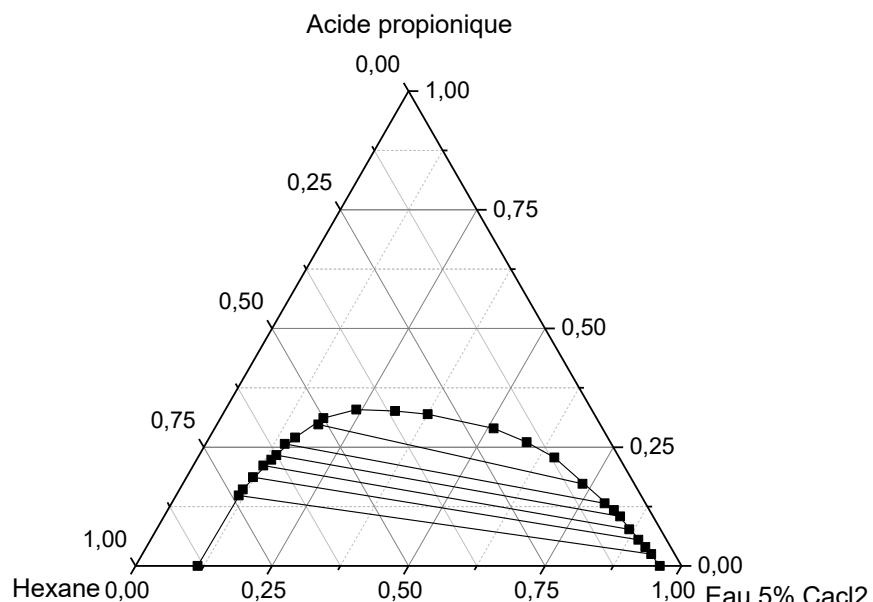


Figure IV. 9 : Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 5 % de CaCl_2

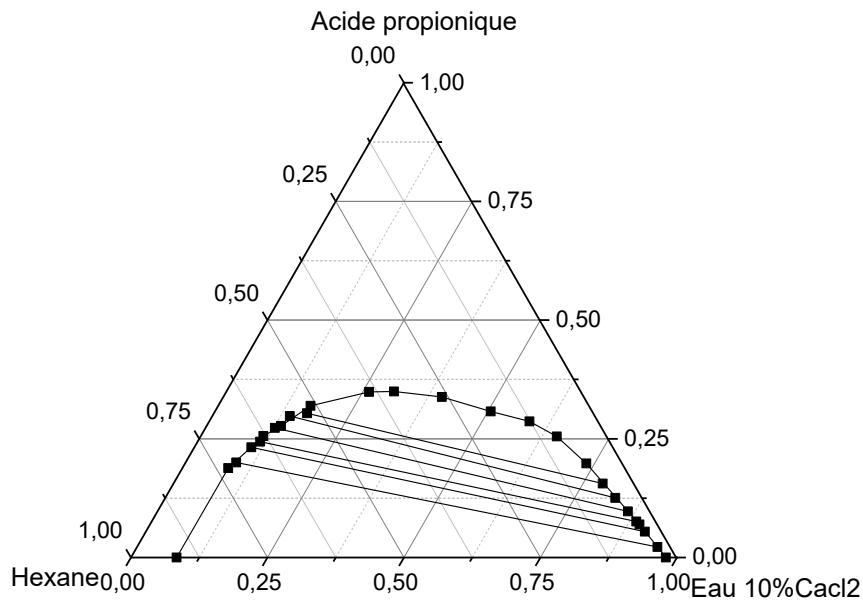


Figure IV. 10 : Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 10 % de CaCl_2

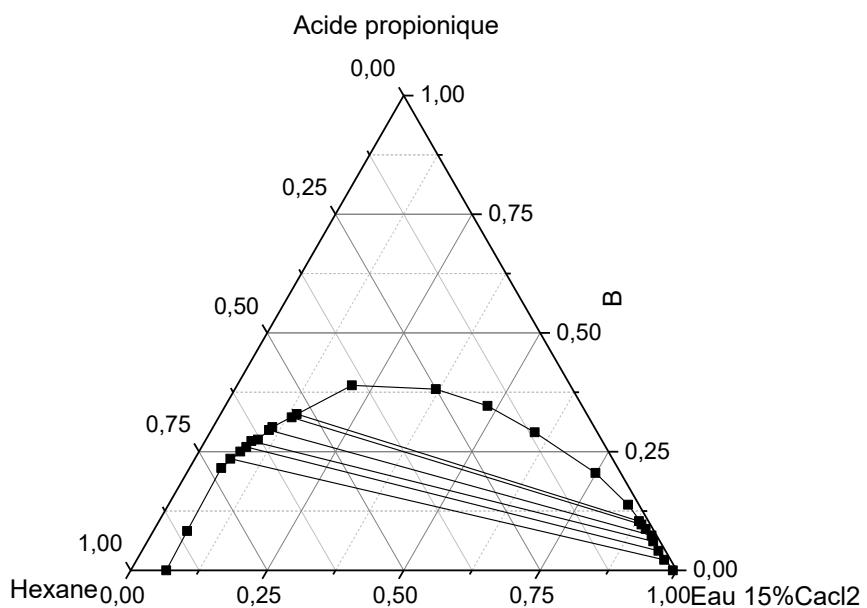


Figure IV. 11 : Lignes d'équilibre du système Eau / Acide propionique / Hexane en présence de 15 % de CaCl_2

Un comportement analogue est observé avec le CaCl_2 , mais de façon plus prononcée dès 5 %. La charge double du Ca^{2+} accentue la structuration de l'eau, ce qui augmente la sélectivité du solvant et favorise l'extraction de l'acide propionique. L'effet salting-out est donc plus fort qu'avec le NaCl à concentration équivalente.

Afin de confirmer le comportement de l'acide propionique entre les deux phases, déjà observé par l'inclinaison des lignes d'équilibre, des courbes de distribution seront présentées dans la section suivante. Ce qui permettra d'analyser plus finement ce comportement selon la nature et le pourcentage du sel.

IV.2.4 Courbes de distribution

La courbe de distribution représente la fraction massique du soluté dans l'extrait en fonction de la fraction massique du soluté dans le raffinat à l'équilibre. Les courbes de distribution pour le système (Eau/Acide propionique/Hexane), en l'absence de sel (0 %) et en présence de sel (5 %, 10 % et 15 %), sont présentées sur les figures IV.12 et IV.13.

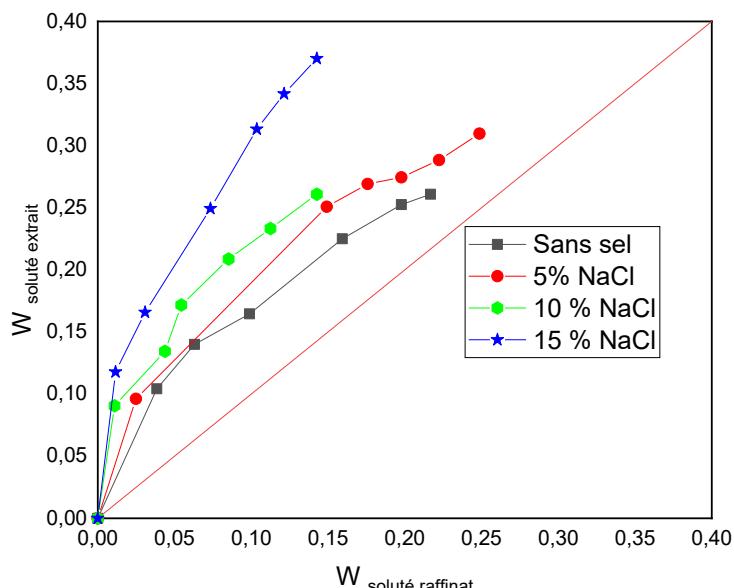


Figure IV.12 : Courbe de distribution comparative du système Eau/ Acide propionique / Hexane en absence et en présence de NaCl

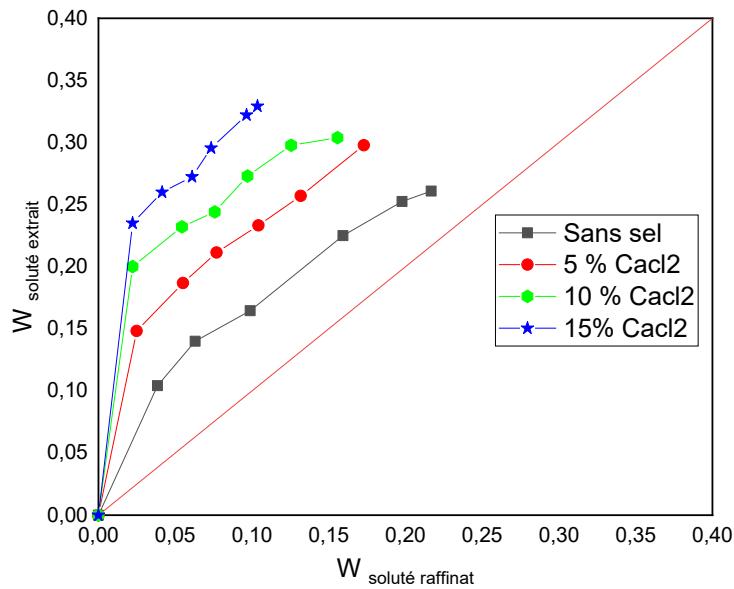


Figure IV.13 : Courbe de distribution comparative du système Eau/ Acide propionique / Hexane en absence et en présence de CaCl_2

Les figures IV.12 et IV.13 montrent que, quelle que soit la concentration en sel (de 5 % à 15 %), les courbes de distribution de l'acide propionique se situent au-dessus de la première bissectrice. Cela indique une répartition plus importante de l'acide propionique dans la phase organique (extrait) que dans la phase aqueuse (raffinat), confirmant ainsi d'une extraction efficace. Cet effet s'intensifie avec l'ajout de sel, illustrant le salting-out, plus puissant avec le CaCl_2 en raison de la valence double du Ca^{2+} , qui perturbe davantage le réseau hydrophile de l'eau.

Une analyse comparative sera réalisée à partir des courbes de distribution présentées ci-après, afin de mieux observer l'effet du type de sel aux mêmes pourcentages massiques (5 %, 10 % et 15 %).

IV.2.5 Comparaison des effets de sels sur le système Eau/Acide propionique /Hexane

Les figures IV.14, IV.15 et IV.16 présentent une comparaison des effets du NaCl et du CaCl_2 aux pourcentages massiques de 5 %, 10 % et 15 %.

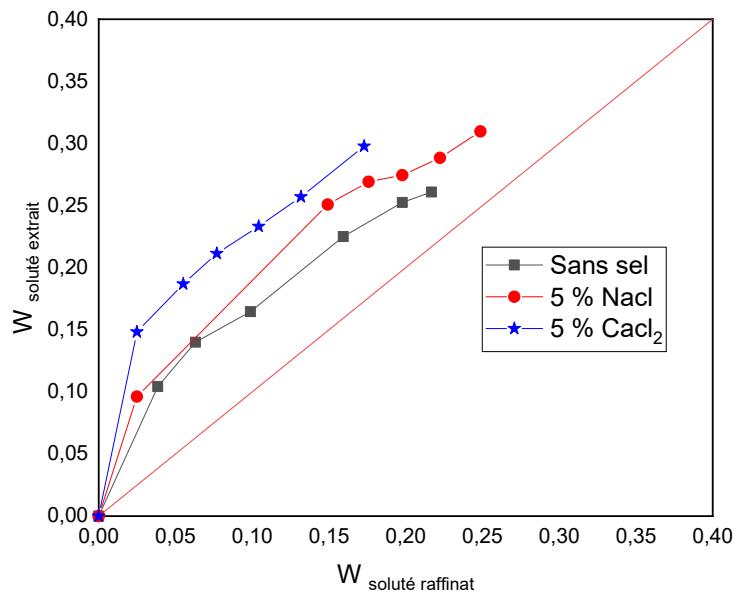


Figure IV.14 : Courbe de distribution comparative de deux systèmes étudiés
à 5% de sels

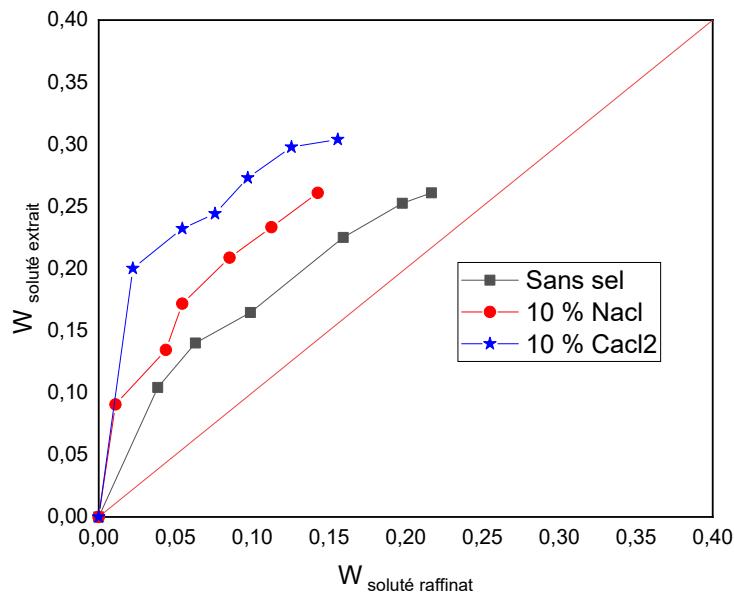


Figure IV.15 : Courbe de distribution comparative de deux systèmes étudiés
à 10% de sels

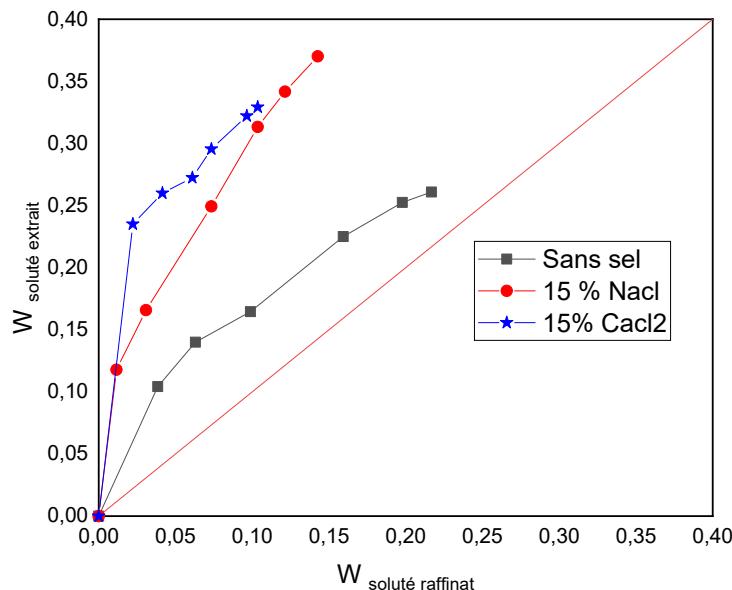


Figure IV.16 : Courbe de distribution comparative de deux systèmes étudiés à 15% de sels

La comparaison directe entre NaCl et CaCl₂ aux mêmes pourcentages (figures IV.14 à IV.16) montre que le CaCl₂ favorise davantage l'extraction de l'acide propionique vers la phase organique. Cette différence s'explique par la nature des cations, puisque l'anion Cl⁻ est commun aux deux sels. Le Ca²⁺, avec sa valence double et son rayon d'hydratation plus important, perturbe plus fortement la structure de l'eau que le Na⁺, renforçant ainsi l'effet salting-out.

Le tableau IV.1 met en évidence ces différences, en illustrant l'influence des propriétés ioniques sur le comportement du système.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des ions [6]

Ion	Valence	Rayon ionique	Rayon d'hydratation
Na ⁺	+1	0.98	3.48
Ca ²⁺	+2	1.06	3.56

IV.2.6 Coefficient de distribution et facteur de séparation

Le facteur de séparation S s'utilise dans le cas où l'on souhaite séparer une substance A d'une substance B grâce à une extraction liquide-liquide. Il est donné par le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant dans l'extrait et le raffinat. Ce dernier (le coefficient de distribution D) est le rapport de quantité d'une espèce, dans la phase organique à la quantité de même espèce dans la phase aqueuse [7].

$$S = \frac{D_{\text{soluté}}}{D_{\text{diluant}}} \quad (\text{IV.1})$$

$$D_{\text{soluté}} = \frac{W_{\text{soluté}} (\text{extrait})}{W_{\text{soluté}} (\text{raffinat})} \quad (\text{IV.2})$$

$$D_{\text{diluant}} = \frac{W_{\text{diluant}} (\text{extrait})}{W_{\text{diluant}} (\text{raffinat})} \quad (\text{IV.3})$$

Les coefficients de distribution $D_{\text{soluté}}$, D_{diluant} et les coefficients de séparation S pour le système (Eau/ Acide propionique/ Hexane), avec et sans sel, ont été calculés et les résultats sont montrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.2 : Coefficients de distribution et facteurs de séparation pour le système Eau/Acide propionique / Hexane pour 0%, 5%, 10% et 15% de sel (NaCl et CaCl₂)

Eau/Acide propionique/ Hexane						
Extrait		Raffinat		D _{diluant}	D _{soluté}	S
W _{Soluté}	W _{Diluant}	W _{Soluté}	W _{Diluant}			
Sans sel						
0,26084	0,18676	0,21676	0,62947	0,296694	1,203359	4,05589
0,14004	0,16639	0,06306	0,86334	0,192728	2,220742	11,52266
0,10422	0,16302	0,03849	0,88973	0,183224	2,707716	14,77816
0,22502	0,1739	0,15929	0,74856	0,232313	1,412644	6,080785
0,16462	0,16846	0,09889	0,81671	0,206267	1,664678	8,070516
0,25255	0,18142	0,19778	0,6747	0,26889	1,276924	4,748873
5% NaCl						
0,28838	0,15402	0,22236	0,70523	0,218397	1,296906	5,9383
0,27446	0,1302	0,19778	0,76265	0,170721	1,387704	8,128511
0,09623	0,09343	0,02487	0,95603	0,097727	3,86932	39,59313
0,25078	0,10846	0,14922	0,80821	0,134198	1,680606	12,52335
0,31769	0,19705	0,25522	0,63854	0,308595	1,244769	4,033671
0,33812	0,25094	0,29312	0,54036	0,464394	1,153521	2,483926
10% NaCl						
0,23331	0,07001	0,11251	0,87426	0,080079	2,073682	25,89541
0,17172	0,06388	0,05448	0,93558	0,068279	3,151982	46,16361
0,26084	0,09189	0,14271	0,83993	0,109402	1,827763	16,70685
0,0906	0,05342	0,01095	0,97478	0,054802	8,273973	150,9791
0,13442	0,05997	0,04382	0,94886	0,063202	3,067549	48,53551
0,20873	0,06563	0,08527	0,89967	0,072949	2,447871	33,55594
15% NaCl						
0,11784	0,04082	0,01155	0,97756	0,041757	10,2026	244,3325
0,1658	0,03966	0,03079	0,96025	0,041302	5,384865	130,3786
0,2493	0,04715	0,07343	0,91431	0,051569	3,39507	65,83556
0,31325	0,07671	0,10363	0,88075	0,087096	3,022773	34,70613

0,34167	0,09327	0,12139	0,8552	0,109062	2,814647	25,80772
0,3701	0,11598	0,14271	0,82916	0,139877	2,593371	18,54043
5% CaCl₂						
0,25705	0,14482	0,13175	0,79335	0,182542	1,951044	10,68817
0,29779	0,18591	0,17291	0,73226	0,253885	1,722225	6,78348
0,23331	0,14129	0,10422	0,83558	0,169092	2,23863	13,23911
0,2114	0,1284	0,07698	0,86587	0,14829	2,746168	18,51888
0,18682	0,12172	0,05507	0,89349	0,13623	3,39241	24,9021
0,14833	0,11481	0,02487	0,93218	0,123163	5,964214	48,42541
10% CaCl₂						
0,3039	0,17063	0,15574	0,78623	0,217023	1,951329	8,991347
0,29779	0,14211	0,12554	0,82441	0,172378	2,372073	13,76089
0,27298	0,1271	0,09711	0,8617	0,147499	2,811039	19,058
0,24409	0,11461	0,0758	0,88774	0,129103	3,220185	24,94273
0,23212	0,10445	0,05448	0,91404	0,114273	4,260646	37,28483
0,20015	0,09275	0,02221	0,95326	0,097298	9,011706	92,61994
15% CaCl₂						
0,23509	0,06502	0,02221	0,96607	0,067304	10,58487	157,2705
0,25996	0,08182	0,04145	0,95568	0,085614	6,271653	73,25462
0,27239	0,08483	0,06099	0,92668	0,091542	4,466142	48,78798
0,29548	0,10559	0,07343	0,91739	0,115098	4,023968	34,96116
0,32213	0,13381	0,09652	0,88738	0,150792	3,337443	22,13273
0,32924	0,13948	0,10363	0,87921	0,158642	3,177072	20,02663

D'après le tableau IV.2, les coefficients de distribution (Dsoluté) et de séparation (S) calculés pour les deux sels confirment une extraction efficace ($D > 1$) et sélective ($S > 1$) de l'acide propionique vers la phase organique. L'augmentation de la concentration en sel renforce ces effets, atteignant un maximum à 15 %, particulièrement avec CaCl₂ ($S = 157,2705$), en raison de son pouvoir structurant plus élevé. Ainsi, l'effet salting-out est non seulement confirmé, mais amplifié par la nature et la concentration du sel.

IV.3 Fiabilité des données expérimentales

Pour vérifier la fiabilité des données expérimentales, lignes d'attache, trois corrélations empiriques ont été testées : Othmer-Tobias, Hand et Eisen Joff. Leurs équations sont données par [8-9] :

$$\ln \frac{1-w_{33}}{w_{33}} = a_1 + b_1 \ln \frac{1-w_{22}}{w_{22}} \quad (\text{IV.4})$$

$$\ln \frac{w_{13}}{w_{33}} = a_2 + b_2 \ln \frac{w_{12}}{w_{22}} \quad (\text{IV.5})$$

$$\ln \frac{w_{12}}{w_{22}} = c_1 + c_2 \ln \frac{w_{13}}{w_{33}} \quad (\text{IV.6})$$

Où :

w_{12} : Fraction massique du soluté dans le raffinat ;

w_{13} : Fraction massique du soluté dans l'extrait ;

w_{22} : Fraction massique de diluant dans le raffinat ;

w_{33} : Fraction massique de solvant dans l'extrait ;

w_s : Fraction massique de sel utilisé ;

a_1, b_1 : Constantes d'Othmer-Tobias ;

a_2, b_2 : Constantes de Hand ;

c_1, c_2 : Constantes d'Eisen-Joff.

L'utilisation des équations (IV.4), (IV.5) et (IV.6) sur les données expérimentales relatives au système Eau /Acide propionique /Hexane en l'absence et en présence des sels (NaCl ou CaCl₂) nous a permis d'avoir les représentations graphiques suivantes :

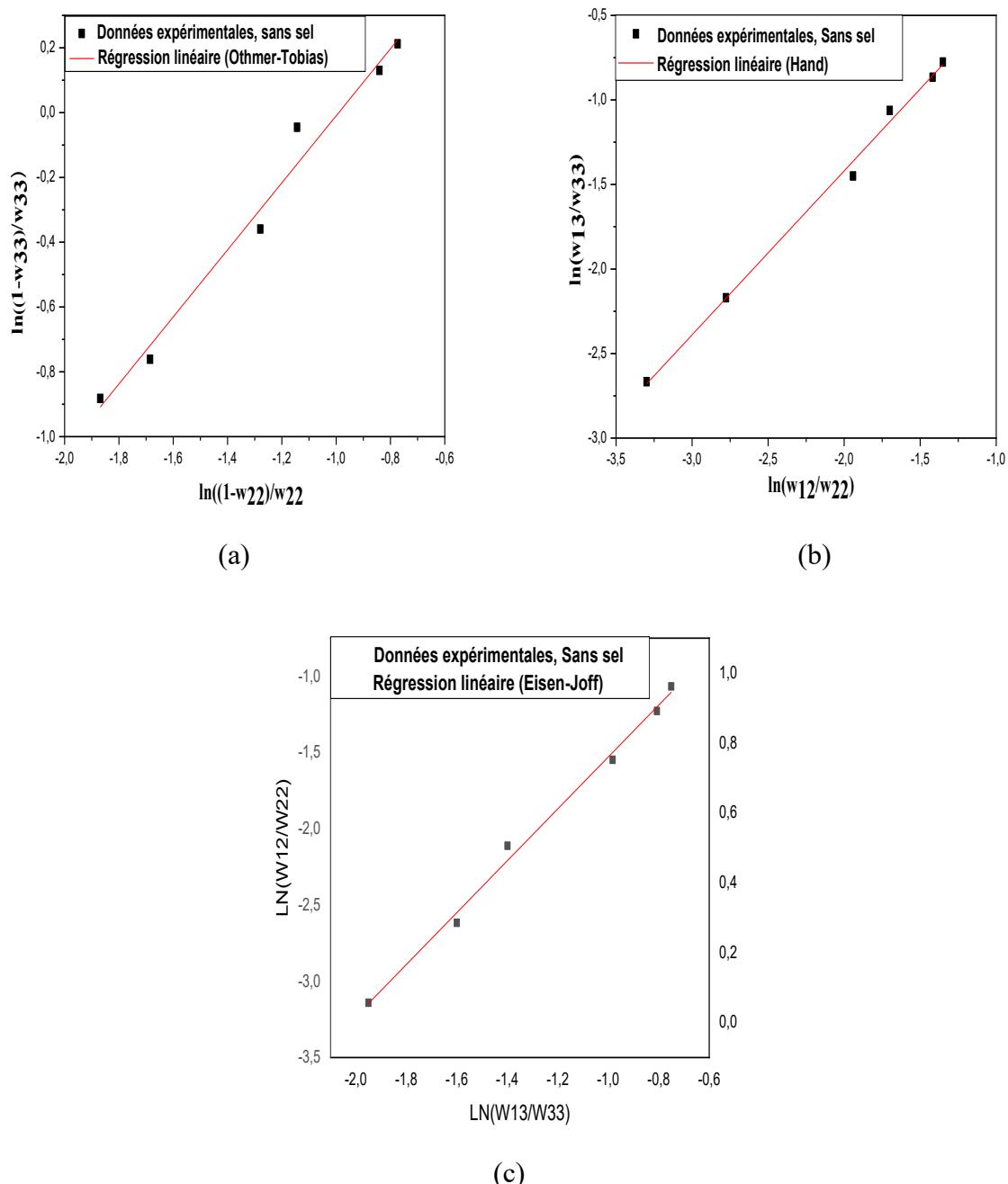


Figure IV.17 : Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système : Eau/Acide propionique /Hexane sans sel

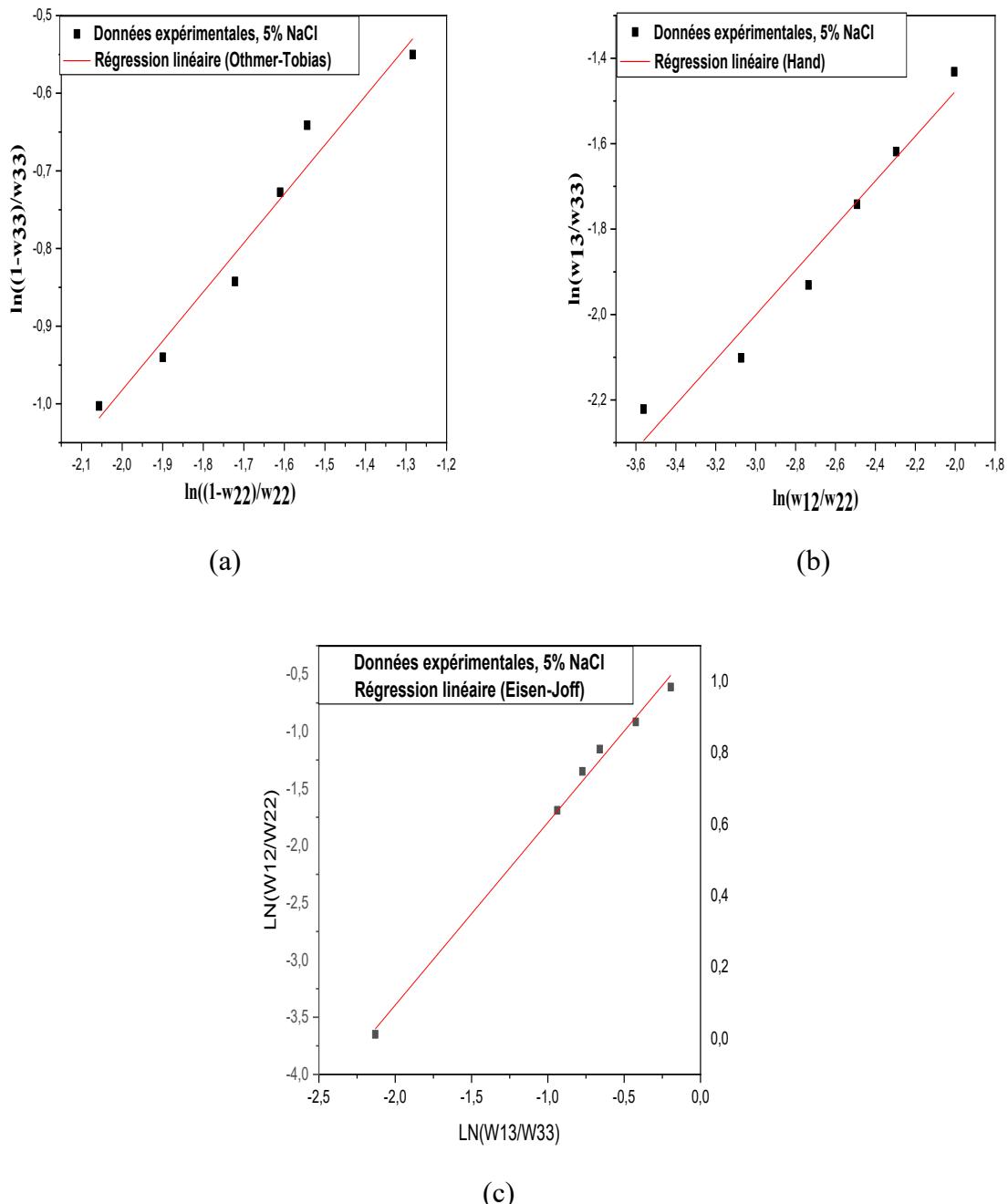


Figure IV.18 : Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 5% NaCl

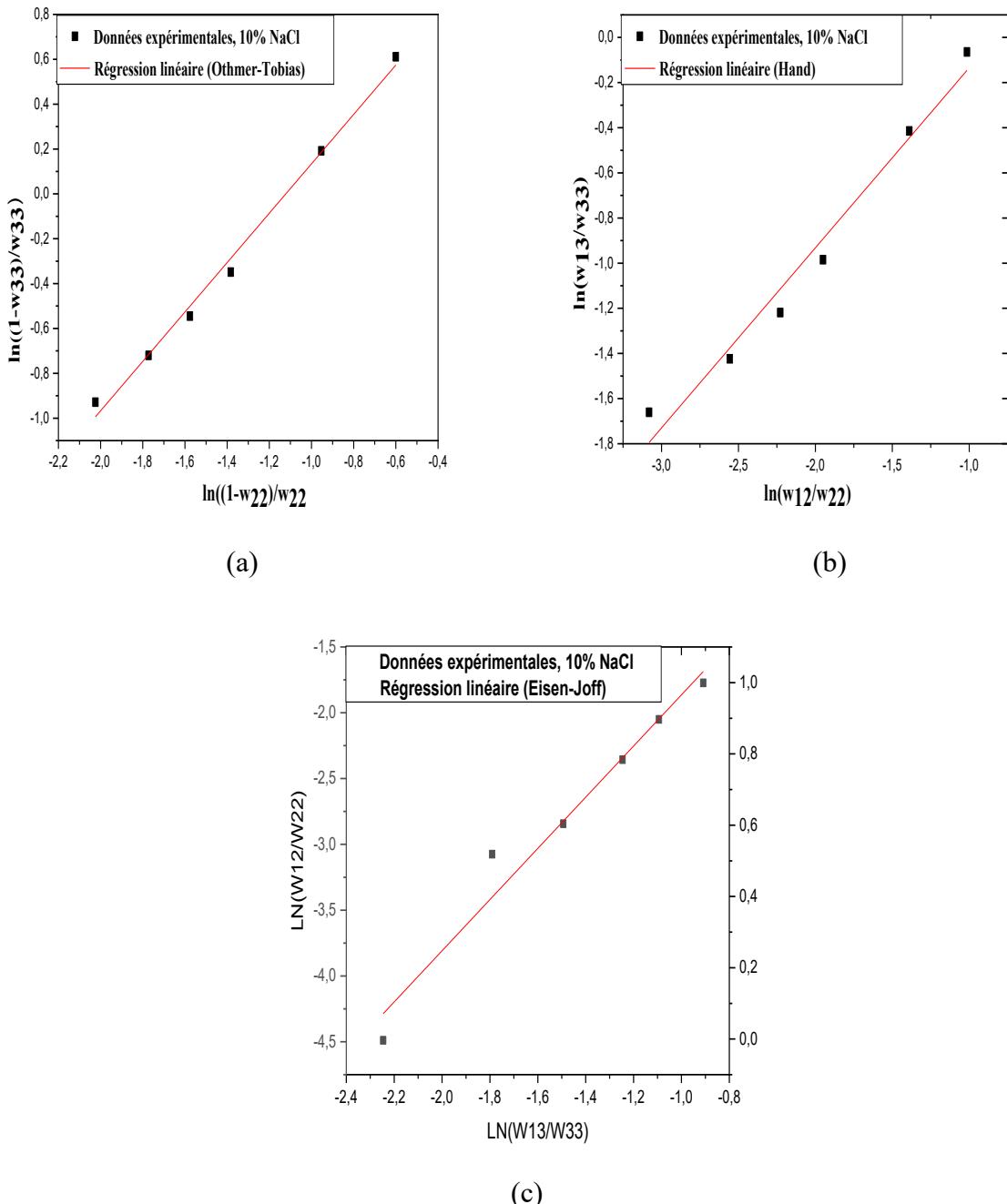


Figure IV.19 : Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 10% NaCl

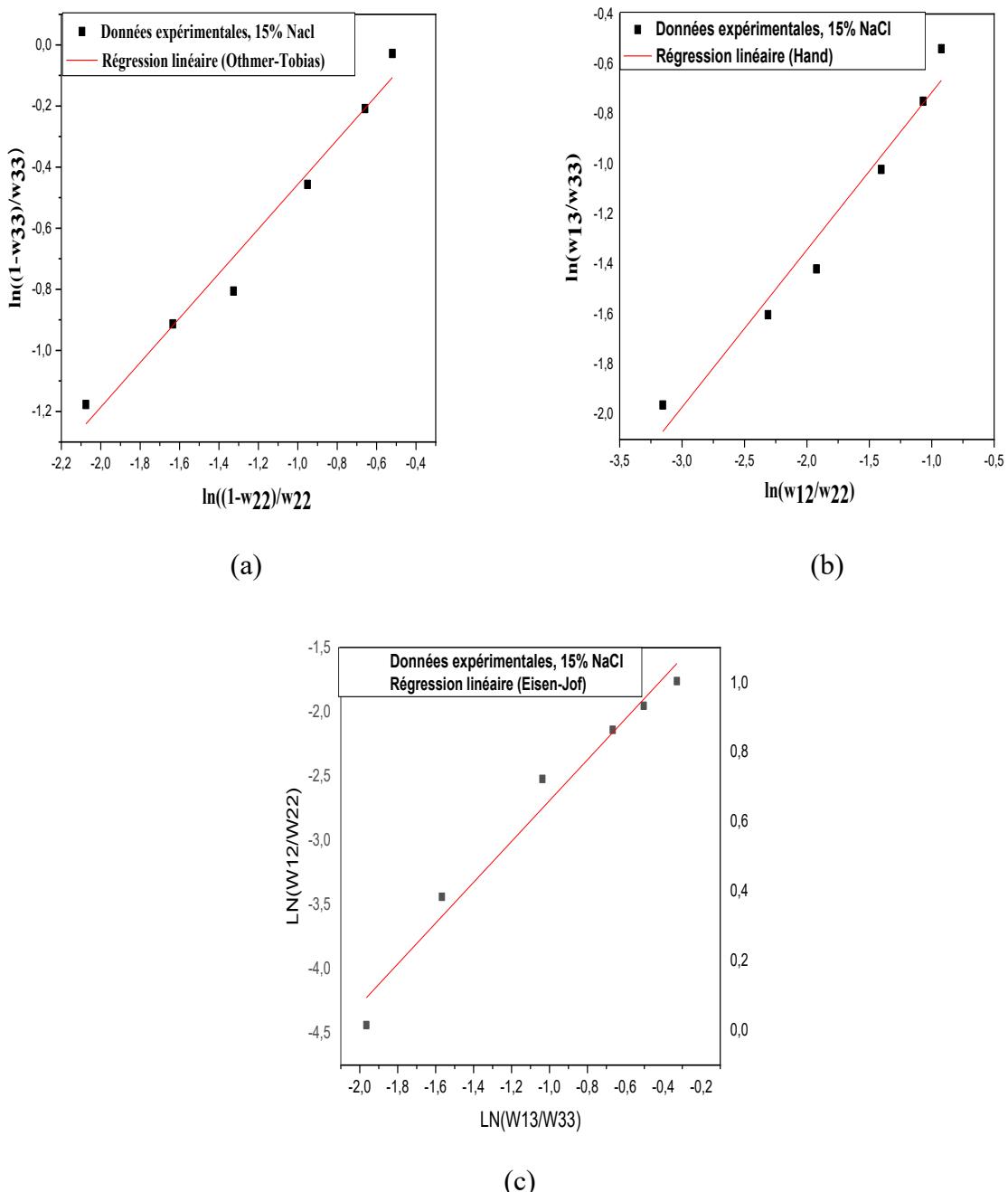


Figure IV.20 : Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 15% NaCl

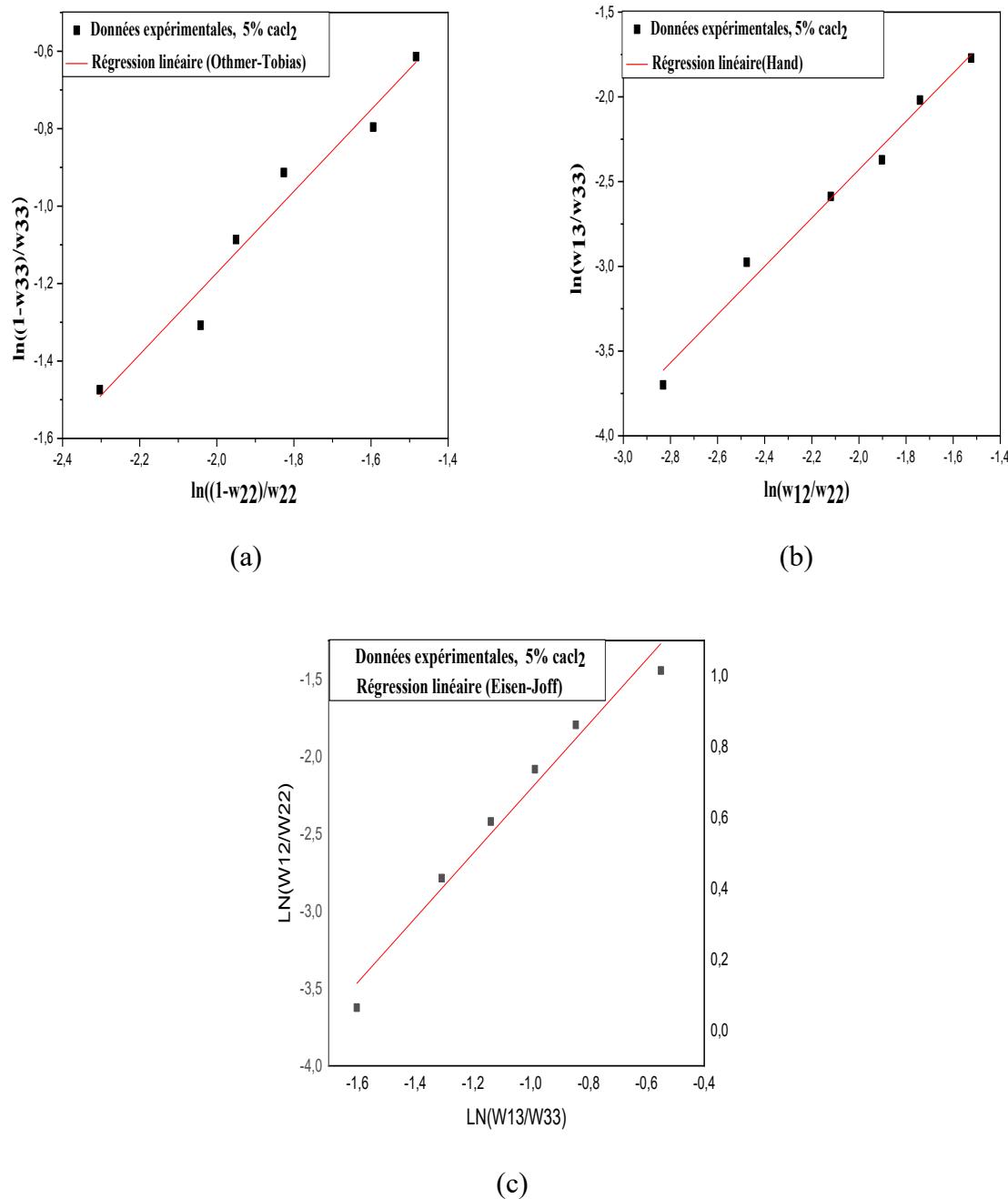


Figure IV.21 : Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 5% CaCl₂

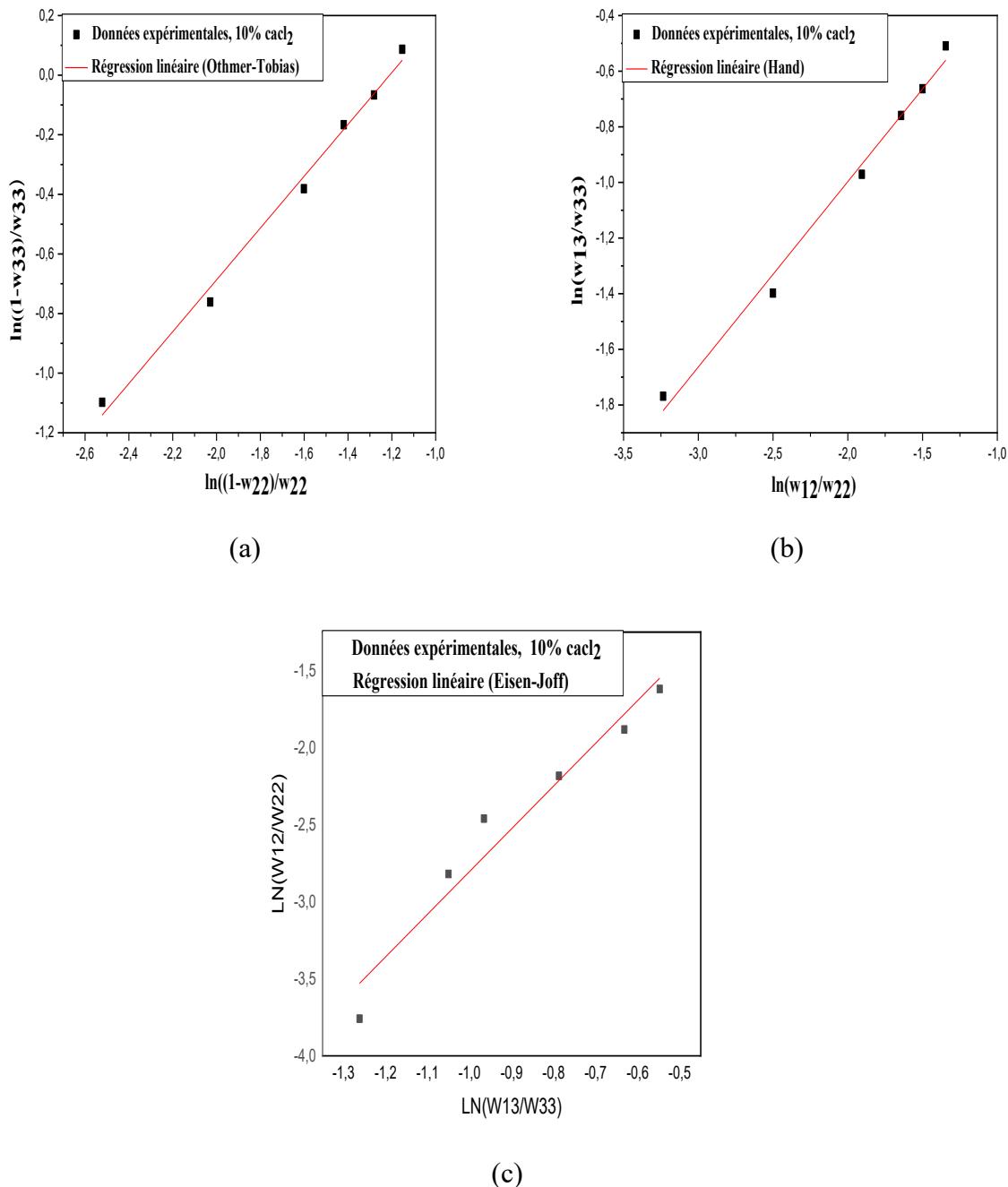


Figure IV.22 : Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 10% CaCl₂

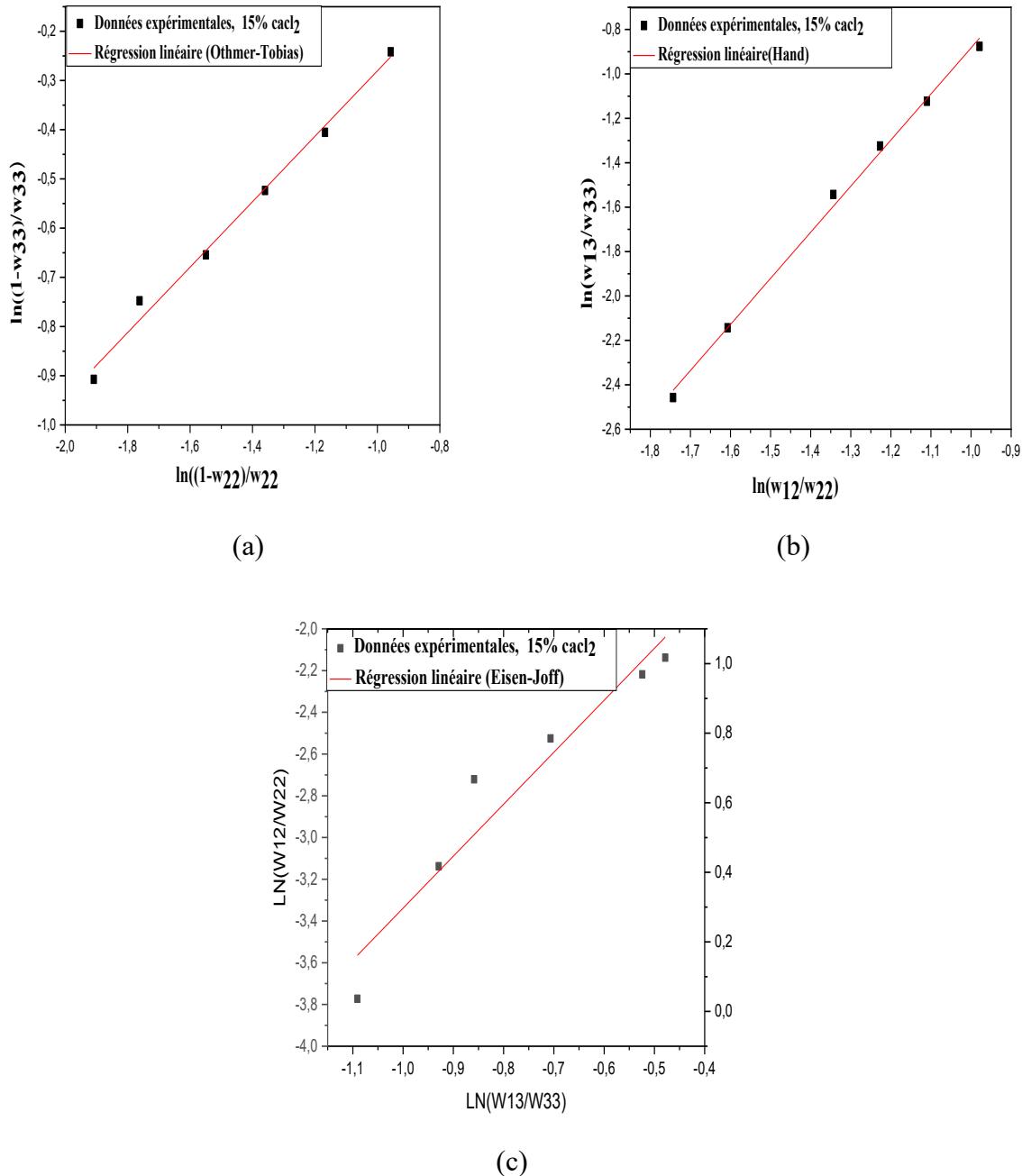


Figure IV.23 : Linéarisation des corrélations de (a) Othmer-Tobias, (b) Hand, (c) Eisen-Joff pour le système Eau/Acide propionique/Hexane à 15% CaCl_2

Les valeurs des constantes et des coefficients de corrélation (R^2), obtenus à partir de la régression linéaire sont listées sur le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Constantes et facteurs de corrélation d’Othmer-Tobias, Hand et Eisen Joffe pour les systèmes : Eau/ Acide propionique/ Hexane / NaCl, Eau/Acide propionique /Hexane / CaCl₂

Eau/Acide propionique /Hexane									
Coefficients Othmer-Tobias			Coefficients Hand			Eisen-Joffe			
a ₁	b ₁	R ²	a ₂	b ₂	R ²	c ₁	c ₂	R ²	
Sans sel									
0,10061	0,51563	0,9865	-0,1073	0,5846	0,99453	0,17196	1,70123	0,99453	
5%NaCl									
0,36993	0,61045	0,98762	0,01704	0,5528	0,94942	-0,19834	1,5975	0,99471	
10% NaCl									
0,32027	0,57931	0,99123	-0,38549	0,38981	0,91606	0,08095	1,94478	0,9672	
15% NaCl									
1,01618	0,73201	0,98179	0,64734	0,61236	0,97345	-1,10097	1,58968	0,97345	
5% CaCl₂									
0,44218	0,57881	0,97759	0,02682	0,46585	0,97265	-0,1205	2,08791	0,97265	
10% CaCl₂									
0,45143	0,46169	0,96654	-0,0329	0,34278	0,9506	-0,0298	2,77318	0,9506	
15% CaCl₂									
0,82251	0,50136	0,93299	0,26246	0,37318	0,92919	-0,84839	2,48995	0,92919	

Les constantes et les facteurs des corrélations sont indiqués dans le tableau IV.3 et sont également présentés dans les figures IV.17, IV.18 et IV.19 pour le système Eau / Acide propionique / Hexane en absence et en présence de sels (NaCl CaCl₂).

- Avec l’ajout de NaCl, une légère amélioration du coefficient R² est observée pour les équations d’Othmer-Tobias et Eisen-Joffe à 5 % (R² = 0,9876 et 0,9947 respectivement), indiquant un degré élevé d’uniformité des données expérimentales. Le meilleur ajustement pour Othmer-Tobias est constaté à 10 % de NaCl (R² = 0,99123), bien qu’à 15 %, le coefficient diminue légèrement.
- Avec CaCl₂, les valeurs de R² sont globalement inférieures à celles obtenues avec NaCl, notamment à 15 %, où elles chutent à environ 0,93 pour les trois équations.

On peut distinguer, à partir de ces résultats, l’importance de la nature et du pourcentage de sels sur le comportement du système. Il en résulte que le NaCl assure une meilleure uniformité des données expérimentales comparativement à CaCl₂.

Références bibliographiques

- [1] R.E. Treybal, Mass transfer operations, Mcgraw Hill Book Company, Singapore, 1981
- [2] S. Regabe, A. Merzougui, A. Hasseine, D. Laiadi, H. Bouredji, Experimental data and modeling of salt effect on liquid-liquid equilibrium of the ternary (water+1-propanol+hexane) system at 298K, Iran. J. Chem. Chem. Eng, Vol. 39, N°. 6, pp 199-210, 2020.
- [3] A. Aidaoui1, A. Hasseine, Recovery of acetic acid from aqueous solutions using salting effect, J. Appl. Eng. Sci. Technol, Vol. 4, N°. 1, pp 1-5, 2018.
- [4] X. Chen, X. Gao, H. Zheng, S Zhao, L. Wang, Salting effect on the liquid–liquid equilibrium for the ternary system water + methanol + methyl acetate at 283.15K, Fluid Phase Equilibria 313, pp 102–106, 2012.
- [5] J. He, L. Xianhui, Y. Shen, X. Zhang, Salt effect on the liquid–liquid equilibrium for the water–ethylene glycol–ethylene glycol diacetate system, J. Chem. Eng. Data, Vol. 64, pp 2445–2454, 2019.
- [6] N. Bourayou, Etude expérimentale de l'effet de sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles (application de l'équation NRTL), Thèse de doctorat, Génie des procédés, université de Constantine, 2011.
- [7] T. J. Alao, A. Idowu, Liquid-liquid equilibria of water + lactic acid + butyl acetate, J. Chem. Eng. Process Technol., Vol. 05, N°. 04, 2014.
- [8] D. B. Hand, Dimeric distribution, J. Phys. Chem, Vol. 34, N°. 9, pp. 1961–2000, 1930.
- [9] D. Othmer, P. Tobias, Liquid-liquid extraction data - The line correlation, Ind. Eng. Chem., Vol. 34, N°. 6, pp. 693–696, 2004.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de déterminer expérimentalement les données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau/ Acide propionique/ Hexane, en présence et en absence de sel. Deux sels ont été utilisés : le chlorure de sodium (NaCl), sel monovalent, et le chlorure de calcium (CaCl_2), sel bivalent.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante et à pression atmosphérique, en utilisant la méthode du point trouble. L'étude s'est articulée autour des points suivants :

- Le tracé des courbes de solubilité, permettant d'identifier les zones homogènes et hétérogènes pour chaque cas étudié.
- L'établissement des courbes d'étalonnage, utilisées pour déterminer les lignes d'équilibre.
- Le tracé des courbes de distribution, donnant une idée sur la faisabilité de l'extraction.
- Le calcul des coefficients de distribution (D) et des facteurs de séparation (S).

Les principaux résultats expérimentaux obtenus montrent que :

- L'allure des courbes de solubilité est de type I.
- L'ajout de NaCl et de CaCl_2 provoque un effet salting-out, qui se traduit par une expansion de la zone d'immiscibilité, une meilleure extraction de l'acide propionique vers la phase organique, et une augmentation des coefficients de distribution et de séparation.
- L'effet est systématiquement plus marqué avec CaCl_2 , en raison de la valence double du Ca^{2+} , qui modifie plus fortement la structure du réseau aqueux que le Na^+ .
- La fiabilité des résultats expérimentaux obtenus a été vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias, Hand et Eisen-Joffe et sont montrées une excellente présentation :

- Pour le cas sans sel, les trois corrélations présentent des R^2 très élevés, notamment pour les équations de Hand et Eisen-Joffe ($R^2 = 0,99453$), cela confirme que les données d'équilibre du système étudié sont bien décrites par ces équations.

- Avec l'ajout de NaCl, une légère amélioration du coefficient R^2 est observée pour les équations d'Othmer-Tobias et Eisen-Joffe à 5 % ($R^2 = 0,9876$ et $0,9947$ respectivement), indiquant un degré élevé d'uniformité des données expérimentales. Le meilleur ajustement pour Othmer-Tobias est constaté à 10 % de NaCl ($R^2 = 0,99123$), bien qu'à 15 %, les coefficients diminuent légèrement.
- Avec CaCl₂, les valeurs de R^2 sont globalement inférieures à celles obtenues avec NaCl, notamment à 15 %, où elles chutent à environ 0,93 pour les trois équations.

Une poursuite de ce travail envisage des mesures sur de nouveaux systèmes binaire et ternaire qui ouvrent également des perspectives d'emploi d'autres sels minéraux (bivalents et trivalents) et l'étude de leurs influencent sur l'équilibre thermodynamique.

ANNEXE

Annexe

Tableau A.1 : Données expérimentales de la courbe de solubilité du système Eau/ Acide propionique/ hexane / Nacl

Eau (1) /Acide propionique (2) / Hexane (3) / NaCl			
Sans sel			
W₁	W₂	W₃	nd
0,16395	0	0,83605	1,37723
0,16444	0,0407	0,79485	1,37652
0,16616	0,11309	0,72075	1,37617
0,17075	0,2118	0,61745	1,37599
0,19794	0,2787	0,52336	1,37617
0,26176	0,29902	0,43922	1,37599
0,45426	0,27283	0,27291	1,37129
0,49706	0,26588	0,23706	1,36418
0,55334	0,24347	0,2032	1,35858
0,62947	0,21676	0,15377	1,35377
0,73003	0,17346	0,09651	1,34844
0,79419	0,11943	0,08639	1,34446
0,91283	0,01788	0,06929	1,33413
0,92862	0	0,06538	1,33399
5% NaCl			
W₁	W₂	W₃	nd
0,077	0	0,923	1,3767
0,09442	0,05676	0,84882	1,37634
0,10207	0,24543	0,6525	1,37564
0,11767	0,26526	0,61707	1,37529
0,22219	0,33393	0,44389	1,37441
0,36598	0,34887	0,28515	1,37112
0,38595	0,34803	0,26602	1,37026
0,4942	0,30385	0,20195	1,36804
0,51983	0,2992	0,18097	1,36686
0,58155	0,28238	0,13607	1,36652
0,7311	0,21137	0,05753	1,35826
0,75426	0,20117	0,04457	1,35697
0,8237	0,13927	0,03703	1,34922
0,98686	0	0,01314	1,34086
10% NaCl			
W₁	W₂	W₃	nd
0,04316	0	0,95684	1,37652
0,04991	0,06478	0,88531	1,37617

0,05863	0,13586	0,80551	1,37599
0,06699	0,22178	0,71123	1,37582
0,12665	0,31307	0,56028	1,37494
0,33432	0,34636	0,31933	1,37302
0,44753	0,32266	0,22981	1,3725
0,53936	0,307	0,15365	1,37078
0,66618	0,25428	0,07954	1,36434
0,75341	0,19954	0,04705	1,36301
0,79748	0,17059	0,03193	1,36153
0,84176	0,13828	0,01996	1,35956
0,89966	0,08727	0,01307	1,3552
0,99311	0	0,00689	1,35031
15% NaCl			
W₁	W₂	W₃	n_D
0,02837	0	0,97163	1,37652
0,03768	0,13797	0,82435	1,37634
0,04462	0,24101	0,71437	1,37494
0,06738	0,30318	0,62943	1,37407
0,09985	0,35825	0,5419	1,37354
0,13292	0,38135	0,48574	1,37302
0,18405	0,40266	0,41328	1,37233
0,3047	0,40444	0,29086	1,37216
0,42531	0,37246	0,20223	1,37164
0,52172	0,34937	0,1289	1,37129
0,66618	0,25428	0,07954	1,37078
0,79748	0,17059	0,03193	1,3706
0,89966	0,08727	0,01307	1,37009
0,99311	0	0,00689	1,36953

Tableau A .2 : Données expérimentales de la courbe de solubilité du système Eau/ Acide formique / Hexane / CaCl₂

Eau (1) /Acide propionique (2) / Hexane (3) / CaCl₂			
5% CaCl₂			
W₁	W₂	W₃	n_D
0,11351	0	0,88649	1,37617
0,11574	0,16117	0,72309	1,37546
0,13681	0,22367	0,63952	1,37511
0,15695	0,27047	0,57259	1,37181
0,18867	0,31109	0,50024	1,37147
0,2397	0,32926	0,43105	1,37026
0,31237	0,32624	0,36139	1,36975
0,37536	0,31944	0,3052	1,36804
0,51119	0,28965	0,19916	1,36451
0,58622	0,26057	0,15321	1,3612

0,65303	0,22825	0,11873	1,35584
0,81756	0,11741	0,06503	1,34999
0,91396	0,03977	0,04626	1,34477
0,96015	0	0,03985	1,34431
10% CaCl₂			
W₁	W₂	W₃	nD
0,08357	0	0,91643	1,37617
0,08401	0,18828	0,72771	1,37582
0,11467	0,25575	0,62958	1,37546
0,13632	0,27705	0,58663	1,37233
0,1693	0,31949	0,51122	1,37198
0,26176	0,34878	0,38946	1,36992
0,30705	0,34967	0,34328	1,36953
0,40053	0,33815	0,26133	1,36924
0,50499	0,30774	0,18727	1,36872
0,58674	0,2867	0,12656	1,36585
0,65255	0,25478	0,09268	1,3612
0,73507	0,19817	0,06676	1,3607
0,89678	0,06969	0,03354	1,35313
0,97969	0	0,02031	1,34813
15% CaCl₂			
W₁	W₂	W₃	nD
0,06509	0	0,93491	1,37617
0,06188	0,0829	0,85522	1,37546
0,05814	0,21559	0,72626	1,37407
0,07557	0,25019	0,67424	1,3732
0,09545	0,27528	0,62926	1,37285
0,10853	0,3018	0,58967	1,3725
0,2102	0,38971	0,40009	1,37147
0,36823	0,3815	0,25027	1,3706
0,48035	0,34632	0,17333	1,37009
0,5946	0,29062	0,11478	1,3672
0,74864	0,20526	0,0461	1,36602
0,84176	0,13828	0,01996	1,36368
0,89966	0,08727	0,01307	1,36038
0,99311	0	0,00689	1,35472

Tableau A.3 : Données expérimentales des lignes d'équilibre pour le système : Eau/ Acide propionique/ hexane / NaCl

Eau (1) /Acide propionique (2) /Hexane (3)					
Sans sel					
Raffinat (I)			Extrait (II)		
W₁^I	W₂^I	W₃^I	W₁^{II}	W₂^{II}	W₃^{II}
0,62947	0,21676	0,15377	0,18676	0,26084	0,5524
0,86334	0,06306	0,0736	0,16639	0,14004	0,69357
0,88973	0,03849	0,07178	0,16302	0,10422	0,73276
0,74856	0,15929	0,09215	0,1739	0,22502	0,60108
0,81671	0,09889	0,0844	0,16846	0,16462	0,66692
0,6747	0,19778	0,12752	0,18142	0,25255	0,56603
5% NaCl					
Raffinat (I)			Extrait (II)		
W₁^I	W₂^I	W₃^I	W₁^{II}	W₂^{II}	W₃^{II}
0,70523	0,22236	0,07241	0,15402	0,28838	0,55761
0,76265	0,19778	0,03957	0,1302	0,27446	0,59533
0,95603	0,02487	0,0191	0,09343	0,09623	0,81035
0,80821	0,14922	0,04257	0,10846	0,25078	0,64077
0,63854	0,25522	0,10624	0,19705	0,31769	0,48526
0,54036	0,29312	0,16652	0,25094	0,33812	0,41094
10% NaCl					
Raffinat (I)			Extrait (II)		
W₁^I	W₂^I	W₃^I	W₁^{II}	W₂^{II}	W₃^{II}
0,87426	0,11251	0,01323	0,07001	0,23331	0,69668
0,93558	0,05448	0,00994	0,06388	0,17172	0,76439
0,83993	0,14271	0,01736	0,09189	0,26084	0,64727
0,97478	0,01095	0,01427	0,05342	0,0906	0,85598
0,94886	0,04382	0,00732	0,05997	0,13442	0,80561
0,89967	0,08527	0,01506	0,06563	0,20873	0,72563
15% NaCl					

Raffinat (I)			Extrait (II)		
W_1^I	W_2^I	W_3^I	W_1^{II}	W_2^{II}	W_3^{II}
0,97756	0,01155	0,01089	0,04082	0,11784	0,84134
0,96025	0,03079	0,00896	0,03966	0,1658	0,79453
0,91431	0,07343	0,01226	0,04715	0,2493	0,70356
0,88075	0,10363	0,01562	0,07671	0,31325	0,61004
0,8552	0,12139	0,02341	0,09327	0,34167	0,56506
0,82916	0,14271	0,02813	0,11598	0,3701	0,51393

Tableau A.4: Données expérimentales des lignes d'équilibre pour le système : Eau /Acide propionique/ Hexane avec 5%, 10% et 15% de CaCl₂

Eau (1) /Acide propionique (2) /Hexane (3)					
5% CaCl ₂					
Raffinat (I)			Extrait (II)		
W_1^I	W_2^I	W_3^I	W_1^{II}	W_2^{II}	W_3^{II}
0,79335	0,13175	0,07489	0,14482	0,25705	0,59813
0,73226	0,17291	0,09483	0,18591	0,29779	0,5163
0,83558	0,10422	0,0602	0,14129	0,23331	0,6254
0,86587	0,07698	0,05715	0,1284	0,2114	0,6602
0,89349	0,05507	0,05144	0,12172	0,18682	0,69146
0,93218	0,02487	0,04295	0,11481	0,14833	0,73686
10% CaCl ₂					
Raffinat (I)			Extrait (II)		
W_1^I	W_2^I	W_3^I	W_1^{II}	W_2^{II}	W_3^{II}
0,78623	0,15574	0,05803	0,17063	0,3039	0,52547
0,82441	0,12554	0,05005	0,14211	0,29779	0,5601
0,8617	0,09711	0,04119	0,1271	0,27298	0,59992
0,88774	0,0758	0,03646	0,11461	0,24409	0,6413
0,91404	0,05448	0,03148	0,10445	0,23212	0,66342
0,95326	0,02221	0,02454	0,09275	0,20015	0,70711

15% CaCl₂					
Raffinat (I)			Extrait (II)		
W₁^I	W₂^I	W₃^I	W₁^{II}	W₂^{II}	W₃^{II}
0,96607	0,02221	0,01172	0,06502	0,23509	0,69989
0,95568	0,04145	0,01286	0,08182	0,25996	0,65823
0,92668	0,06099	0,01232	0,08483	0,27239	0,64278
0,91739	0,07343	0,00918	0,10559	0,29548	0,59892
0,88738	0,09652	0,0161	0,13381	0,32213	0,54406
0,87921	0,10363	0,01716	0,13948	0,32924	0,53128

ملخص

يتناول هذا العمل دراسة تأثير الأملاح على الاستخلاص السائل-السائل لحمض البروبيونيك من محلول مائي، باستخدام الهكسان كمذيب. تؤدي إضافة الأملاح إلى إدخال قوى أيونية تؤثر بشكل مباشر على اتساع منحنى عدم الامتراج، وبالتالي على توزيع المادة المذابة بين الطورين: الطور المستخلص والطور المكرر، مما يؤدي إلى ظاهرتين "التمليل إلى الخارج" و"التمليل إلى الداخل". تم تحديد بيانات الاتزان السائل-السائل للنظام الثلاثي (ماء/حمض البروبيونيك/هكسان) في وجود عدم وجود أملاح NaCl و CaCl_2 بنسوب مختلفة (5%， 10%， 15%)، وذلك تجريبياً عند درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي باستخدام طريقة النقطة الضبابية. أظهرت النتائج التجريبية تأثير الأملاح المختلفة على اتزان السائل-السائل للنظام الثلاثي المدروس، وأن وجود الأملاح يحدث تغيراً في هذا الاتزان لصالح الطور المستخلص. كما تم التتحقق من موثوقية البيانات التجريبية المُتحصل عليها بنجاح، من خلال تطبيق علاقات الارتباط لكل من أوثمر-توبيراس، وهاند، وأيزن-جوف.

الكلمات المفتاحية: التوازن السائل-سائل، حمض البروبيونيك، تأثير الملح، معامل التوزيع، الاستخلاص السائل-سائل

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude de l'effet de sels sur l'extraction liquide-liquide de l'acide propionique à partir d'une solution aqueuse dont le solvant utilisé est l'hexane. La présence du sel introduit des forces ioniques influent directement sur l'élargissement de la courbe d'immiscibilité et donc sur la distribution du soluté entre les deux phases extrait et raffinat, conduisant au « salting-out » et « salting-in ». Les données d'équilibre liquide-liquide pour le système ternaire (Eau/ Acide propionique/Hexane) en présence et en absence de sels NaCl et CaCl_2 à différents pourcentages (5%, 10%, 15%) ont été déterminées expérimentalement à une température ambiante et à pression atmosphérique par la méthode de point trouble « Cloud point ». Les résultats expérimentaux ont montré l'influence des différents sels sur l'équilibre liquide-liquide de système ternaire étudié et que la présence de sel modifie cet équilibre en faveur de la phase extraite. La fiabilité des données expérimentales obtenue a été vérifiée avec succès par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias, de Hand et de Eisen Joff.

Mots clés : Équilibre liquide-liquide, acide propionique, effet de sel, coefficient de distribution, extraction liquide-liquide.

Abstract

The present study focuses on the effect of salts on the liquid-liquid extraction of propionic acid from an aqueous solution using Hexane as solvent. The presence of salt introduces ionic forces which directly influence the widening of the immiscibility curve and the distribution of the solute between the extract and raffinate phases, leading to "salting-out" and "salting-in". Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems (Water/Propionic acid/Hexane) in the presence and absence of two salts NaCl and CaCl_2 at different percentages (5%, 10%, 15%) were determined experimentally at room temperature and atmospheric pressure using the cloud point method. The experimental results demonstrated the influence of the different salts on the liquid-liquid equilibria of the ternary system studied, and that the presence of salt modifies this equilibrium in favor of the extracted phase. The reliability of the experimental data obtained was successfully verified by the application of Othmer-Tobias, Hand and Eisen Joff correlations.

Key words: Liquid-liquid equilibrium, propionic acid, effect of salt, distribution coefficient, liquid liquid extraction.