

**Les méthodes de séparation basées sur l'extraction****1 L'extraction liquide - liquide**

C'est l'extraction d'un soluté S d'un solvant A par un solvant B non miscible au premier.

Deux paramètres sont importants lors d'une extraction : le coefficient de partage et le taux de distribution.

**1.1 Le coefficient de partage :**

La plupart des extractions consistent à extraire un soluté d'un solvant aqueux/hydrophile (noté A par convention) par un solvant organique/hydrophobe (noté B).

Le coefficient de partage « K » est le rapport des concentrations de la substance S dans les deux phases, à l'équilibre.

$$K = \frac{C_B}{C_A}$$

A une température donnée, dans le cas où il n'y a aucune interaction solvant - soluté et où les solvants sont parfaitement non miscibles, K dépend alors des coefficients de solubilité de S dans les deux solvants, notés  $S_A$  et  $S_B$ . On a alors :

$$K = \frac{S_B}{S_A}$$

**1.2 Le taux de distribution :**

Dans le cas où les solvants ne sont pas parfaitement non miscibles, le coefficient de partage ne peut pas être directement utilisé. Le taux de distribution (ou de répartition) « D » est le rapport entre les concentrations totales de la substance S dans A et B quelque soit l'état dans lequel elle se trouve. On parle de *distribution non régulière* du soluté

$$D = \frac{\sum C_B}{\sum C_A}$$

Avec :  $\sum C_A = [\text{forme initiale}]_A + [\text{forme modifiée}]_A$

$\sum C_B = [\text{forme initiale}]_B + [\text{forme modifiée}]_B$

## Section I - Question 1

Dans le cas idéal où le soluté se trouve sous la même forme dans les deux solvants :

$$D = K$$

Le taux de distribution est utilisé notamment lorsque le soluté peut exister sous plusieurs formes chimiques suite à des phénomènes d'association ou de dissociation : par exemple la substance se trouvera alors sous forme acide dans un des solvants et sous forme acide et sous forme basique dans l'autre.

On aura alors :

$$D = \frac{[\text{R-COOH}]_B}{[\text{R-COOH}]_A + [\text{R-COO}^-]_A}$$

### 1.3 Relations relatives aux quantités :

#### 1.3.1 Rapport de quantité :

Le but de l'extraction est d'extraire la plus grande quantité « Q » possible de substance à l'aide d'un volume donné de solvant extractif. On considère alors le rendement d'extraction, qui est le rapport de la quantité extraite à la quantité contenue dans la solution initiale. Pour le calculer il faut connaître la quantité de S extraite par le solvant B.

On sait que :  $C = \frac{Q}{V}$  (V : volume donné) donc  $Q = C.V$

Pour calculer le rendement il faut connaître la quantité extraite par le solvant B «  $Q_B$  », à partir d'une quantité initiale  $Q_{A0}$ .

On détermine le rapport de quantité «  $\alpha$  » :

$$\alpha = \frac{Q_B}{Q_A} = \frac{C_B}{C_A} \times \frac{V_B}{V_A} = K \cdot \frac{V_A}{V_B}$$

→  $\alpha$  dépend donc des volumes de solvants A et B mis en œuvre.

#### 1.3.2 Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction « R » est le rapport entre la quantité maximale de substance extraite par le solvant B ( $Q_B$ ) et la quantité initiale en solution dans le solvant A ( $Q_{A0}$ ).

$$R = \frac{Q_B}{Q_{A0}} \quad \text{avec } Q_{A0} = Q_A + Q_B$$

Avec  $Q_A$  : quantité restante dans le solvant A à la fin de l'extraction.

### 1.4 Principales méthodes d'extraction :

#### 1.4.1 L'extraction simple

Elle consiste à extraire en une seule opération un maximum de soluté S par le solvant B.

La phase correspondant au solvant B qui a dissout une partie du soluté S est appelée *couche extraite* ou *extrait*. La phase correspondant au solvant A, appauvrie en substance S est appelée *couche raffinée* ou *raffiné*.

- Distribution régulière de S entre A et B :

**Rendement :**  $R = \frac{Q_{B1}}{Q_{A0}}$  avec  $Q_{A0} = Q_{A1} + Q_{B1}$

$Q_{A1}$  et  $Q_{B1}$  ne sont pas connues, il faut faire intervenir le rapport de quantité «  $\alpha$  » :

$$\alpha = \frac{Q_{B1}}{Q_{A1}} = K \cdot \frac{V_A}{V_B}$$

On a donc :  $Q_{A1} = Q_{B1} / \alpha$  et  $Q_{A0} = Q_{B1} \cdot (1 + 1/\alpha)$  donc  $Q_{B1} = Q_{A0} \frac{\alpha}{1+\alpha}$

$$R = \frac{Q_{B1}}{Q_{A0}} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

#### Calcul de la quantité perdue $Q_{A1}$ :

$Q_{B1} = \alpha \cdot Q_{A1}$  donc  $Q_{A0} = Q_{A1} (1+\alpha)$  et  $Q_{A1} = Q_{A0} / (1+\alpha)$

De plus  $Q_{B1} = Q_{A0} - Q_{A1}$  soit  $Q_{B1} = Q_{A0} \left(1 - \frac{1}{1+\alpha}\right)$

$$R = 1 - \frac{1}{1+\alpha}$$

- Distribution non régulière de S entre A et B :

Il faut remplacer K par le taux de distribution « D » avec  $\alpha = D \cdot \frac{V_A}{V_B}$

## Section I - Question 1

Donc 
$$R = 1 - \frac{1}{1 + D \cdot \frac{V_A}{V_B}}$$

### 1.4.2 Extractions multiples

L'extraction simple n'offre généralement pas un rendement satisfaisant. C'est pourquoi on réalise une ou plusieurs extractions sur le raffiné, jusqu'à obtention d'un rendement suffisant pour considérer que  $Q_A$  finale est négligeable par rapport à  $Q_B$  finale.

- Expression du partage :

Le coefficient de partage est une constante donc on peut écrire :

$$K = \frac{C_{B1}}{C_{A1}} = \frac{C_{B2}}{C_{A2}} = \frac{C_{Bn}}{C_{An}}$$

Avec  $n$  = nombre d'extractions ou « étages »

Pour le 1<sup>er</sup> étage :  $Q_{A0} = Q_{A1} + Q_{B1}$

Pour le 2<sup>eme</sup> étage :  $Q_{A1} = Q_{A2} + Q_{B2}$

Pour le n<sup>ieme</sup> étage :  $Q_{An-1} = Q_{An} + Q_{Bn}$

On a :  $Q_{A0} = \sum Q_{Bn} + Q_{An}$       et       $\sum Q_{Bn} = Q_{A0} - Q_{An}$

- Calcul du rendement :

On a  $Q_{Bn} = Q_{A0} - Q_{An}$       et       $\alpha = \frac{Q_{B1}}{Q_{A1}} = \frac{Q_{B2}}{Q_{A2}} = \frac{Q_{Bn}}{Q_{An}}$

Calcul de  $Q_{An}$  :

- 1<sup>er</sup> étage :  $Q_{A1} = Q_{A0} / (1 + \alpha_1)$
- 2<sup>eme</sup> étage :  $Q_{A2} = Q_{A1} / (1 + \alpha_2) = Q_{A0} / (1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2)$
- 3<sup>eme</sup> étage :  $Q_{A3} = Q_{A2} / (1 + \alpha_3) = Q_{A0} / (1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2)(1 + \alpha_3)$

Donc  $Q_{An} = Q_{A0} / (1 + \alpha)^n$       et       $\sum Q_{Bn} = Q_{A0} \cdot (1 - (1 + \alpha)^{-n})$

Le rendement est d'autant meilleur que  $n$  est grand :

$$R_n = 1 - \frac{1}{(1 + \alpha)^n}$$

## Section I - Question 1

Pourcentage de soluté restant dans le raffiné :

$$f_e^n = \left[ \frac{1}{Dc \times \alpha + 1} \right]^n \times 100$$

Dc : coefficient de distribution =  $\frac{V_B}{V_{A0}}$

$\alpha$  : coefficient de partage

n : nombre d'extractions

### 1.5 Applications de l'extraction liquide-liquide :

Application	Mode d'extraction	Facteurs influant sur l'extraction (coef. de partage +++)
Extraction de molécules simples	Solvant organique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• structure de la molécule : longueur de la chaîne carbonée, hétéroatome(s) ...</li> <li>• association des molécules entre elles ou avec le solvant</li> <li>• inclusion de la molécule dans un complexe chargé</li> <li>• pH des solvants : complexes acido-basiques...</li> </ul>
Extraction de chélates métalliques (ions minéraux)	Chélateurs = anions complexants	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nature du chélateur</li> <li>• concentration en réactif</li> <li>• pH</li> <li>• nature de l'ion métallique</li> <li>• addition d'agents complexants secondaires</li> </ul>
Extraction de paires d'ions (ions organiques)	Solvant organique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• agents relargants : amélioration de l'extraction par diminution de la constante diélectrique de la phase aqueuse</li> <li>• pH de la solution aqueuse :               <ul style="list-style-type: none"> <li>– extraction de cations : <math>\text{pH} \geq \text{pKa}_1 + 2</math> (<math>\text{pKa}_1</math> : pKa de l'anion servant à l'extraction)</li> <li>– extraction d'anions : <math>\text{pH} \leq \text{pKa}_2 - 2</math> (<math>\text{pKa}_2</math> : pKa de la base servant à l'extraction)</li> </ul> </li> </ul>

## **2 Extraction solide - liquide :**

Le but de cette extraction est de dissoudre sélectivement un ou plusieurs composés contenus dans une phase solide initiale par un solvant adéquat.

On peut utiliser successivement des liquides dont le pouvoir solvant vis-à-vis des constituants de la phase solide est différents = dissolution fractionnée

En pratique on ne peut pas dissoudre un seul composé, on entraîne nécessairement avec lui d'autres constituants de la phase solide, quelque soit le solvant utilisé.

### **Les techniques de dissolution :**

Il faut avant tout réduire le prélèvement en fines particules : favorise l'action du solvant en augmentant la surface de contact.

On peut procéder en continu ou effectuer des phases successives d'extractions suivies de filtration ou de centrifugation.

Les principes des techniques de dissolution sont les suivants :

- Variation du pouvoir solvant :
  - Dissolution fractionnée : utilisation initiale de liquides à faible pouvoir solvant puis augmentation progressive de la capacité de dissolution en employant des solvants de plus en plus actifs
  - Gradient de dissolution : utilisation de mélanges de solvants → les diverses parties de la solution sont séparées grâce à un collecteur de fractions.
  
- Limitation du volume de solvant :

Pour éviter l'utilisation de volumes trop importants de solvants, on peut réaliser l'extraction et la concentration dans le même appareil (cf schéma).

Section I - Question 1

