

Université BenYoucef Benkhedda d'Alger I  
 Faculté de Médecine, Département de Pharmacie  
 Laboratoire de Chimie Analytique  
 MAI 2016

# Extraction Liquide/Liquide

D<sup>r</sup> A.AMZIANE

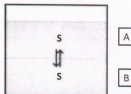
## 1- Introduction

Les méthodes d'extraction permettent de réaliser le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase liquide ou solide par un liquide non miscible au premier milieu.

## 2- Principe des méthodes d'extraction

- Phase initiale : substance S dans un solvant A.
- Un solvant B de S non miscible au solvant A, est ajouté et l'ensemble est énergiquement agité.

La substance S se répartie dans chacun des solvants A et B, si l'agitation est suffisante un équilibre de partage s'établit :



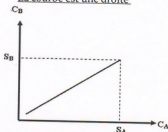
### 3- Expression du partage - Équation d'équilibre

L'équilibre de partage s'exprime par l'équation :

$$C_B = f(C_A)$$

$C_A$  et  $C_B$  : concentrations respectives dans les solvants A et B après extraction.

La courbe est une droite.

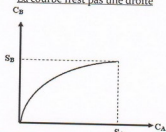


**Figure 1** : Courbe  $C_B = f(C_A)$  pour une distribution *régulière*

$$C_B = K_D C_A$$

$K_D$  : Coefficient de partage (Constante thermodynamique) de la substance S pour le couple de solvant A et B.

La courbe n'est pas une droite



**Figure 2** : Courbe  $C_B = f(C_A)$  pour une distribution *irrégulière*

La substance n'est pas sous la même forme dans les deux phases.

### Loi de BERTHELOT-JUNGFLEISCH

« Quelle que soit la solubilité d'un corps à partager, quel que soit le volume des solvants, le corps se répartit à l'équilibre de manière que les concentrations soient dans un rapport constant ».

cette loi n'est vérifiée que dans certaines conditions :

- Non miscibilité totale des solvants.
- Même état physique de la substance dans les deux phases.
- Température constante.

$$K_D = \frac{C_B}{C_A} = \frac{S_B}{S_A}$$

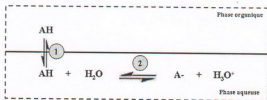
### 4 - Taux de distribution « D »

S sous plusieurs formes dans l'une ou les deux phases dont une seule intervient dans l'expression de partage.

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

Cas idéal : Dans les deux phases le soluté se trouve sous une seule et même forme :  $D = K_D$

Exemple :



$$K_D = \frac{[AH]_{org}}{[AH]_{aq}} \text{ et } D = \frac{\Sigma C_B}{\Sigma C_A} = \frac{[AH]_{org}}{[AH]_{aq} + [A^-]_{aq}} \text{ et } [A^-]_{aq} = \frac{K_a}{[H_3O^+]_{aq}} [AH]_{aq}$$

$$D = \frac{[AH]_{org}}{[AH]_{aq} \left( 1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]_{aq}} \right)} = \frac{K_D}{\left( 1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]_{aq}} \right)}$$

## 5- Relations relatives aux quantités

### 5-1- Rapport de quantité ( $\alpha$ )

$\alpha$  (coefficient de partage relatif aux quantités)

$$\alpha = \frac{Q_B}{Q_A}$$

$$\alpha = \frac{Q_B}{Q_A} = \frac{C_B V_B}{C_A V_A} = K_D \frac{V_B}{V_A}$$

### 5-2- Expression du rendement $\rho$

$$\rho = \frac{\Sigma Q_B}{Q_{A0}}$$

$\Sigma Q_B$  : la somme de toutes les quantités  $Q_B$  extraite lors de chaque équilibre.

$Q_{A0}$  : quantité initiale

## 6- Etude quantitative de l'extraction

Système de deux équations

Loi de conservation de la matière

Loi exprimant le partage

### ***Extraction simple***

#### **1- Définition**

L'ensemble : (agitation + décantation) s'appelle un ETAGE, si l'équilibre de partage est parfait, l'étage est dit théorique.

- Une phase A appauvrie en substance S, appelée raffiné.
- Une phase B enrichie en substance S, appelée extrait.

## 2- Étude quantitative d'une extraction simple

### **■ Cas d'une distribution régulière**

On suppose que l'étage est théorique et qu'il n'y a aucune perte de solvant.

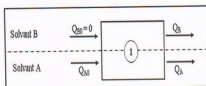
#### Notations

- $V_A$  : volume du solvant A. (généralement phase aqueuse)
- $V_B$  : volume du solvant B. (généralement phase organique)
- $C_{A0}$  : concentration initiale de la substance S dans la phase A.
- $C_A$  : concentration de la substance S dans la phase A à l'équilibre.
- $C_B$  : concentration de la substance S dans la phase B à l'équilibre.
- $Q_{A0}$  : quantité initiale de la substance S dans la phase A.
- $Q_A$  : quantité de la substance S dans la phase A à l'équilibre.
- $Q_B$  : quantité de la substance S dans la phase B à l'équilibre.

### Représentation schématique d'une extraction simple

Un étage théorique est schématisé par un carré :

- Auquel arrivent des flèches représentant les quantités de substances dans les phases solvantes **avant** l'agitation (qui alimentent l'étage).
- Duquel partent des flèches représentant les quantités de substances dans les phases solvantes **après** l'agitation (qui quittent l'étage)



### Éléments de calcul

**Données :**

$V_A$  et  $V_B$ ,  $C_{A0}$  (ou  $Q_{A0}$ ) ainsi que  $K_D$ .

À calculer :

- $C_{A1}$ ,  $C_{B1}$ ,  $Q_{A1}$ ,  $Q_{B1}$ .
- Le  $\rho$ .

$$\rho = \frac{Q_{B1}}{Q_{A1}}$$

Équation de partage ;  $K_D = \frac{C_{B1}}{C_{A1}}$ ,  $\alpha = \frac{Q_{B1}}{Q_{A1}} = K_D \frac{V_B}{V_A}$  .....(1)

Équation de conservation de matière :  $Q_{A0} = Q_{A1} + Q_{B1}$  .....(2)

De (1) :  $Q_{B1} = \alpha Q_{A1}$

En remplaçant  $Q_{B1}$  dans l'équation (2) on aura :

$$Q_{A0} = Q_{A1} + \alpha Q_{A1} = (1 + \alpha) Q_{A1}$$

$$Q_{A1} = \frac{1}{1 + \alpha} Q_{A0}$$

$$Q_{A1} = \frac{1}{1+\alpha} Q_{A0}$$

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

$$C_{A1} = \frac{1}{1+\alpha} C_{A0}$$

$$C_{B1} = K_D \cdot C_{A1} = K_D \cdot \frac{1}{1+\alpha} C_{A0}$$

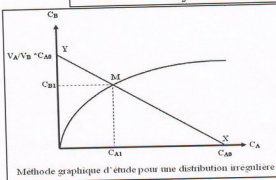
$$\rho = \frac{Q_{B1}}{Q_{A0}} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = 1 - \frac{1}{1+\alpha} = 1 - \frac{1}{1 + K_D \cdot \frac{V_B}{V_A}}$$

### ■ Cas d'une distribution irrégulière

$$C_B = f(C_A)$$

$$Q_B = C_B V_B = Q_{A0} - Q_A = V_A (C_{A0} - C_A) \Rightarrow$$

$$C_B = -\frac{V_A}{V_B} (C_A - C_{A0})$$



### 3- Applications pratiques

Au laboratoire, l'extraction simple s'effectue à l'aide d'ampoules à décantation (agitation manuelle ou mécanique).



Dans l'industrie, l'agitation s'effectue dans un mélangeur et la séparation dans un décanteur distinct.

### 4- Inconvénients

Rendement faible.

Pour l'améliorer, on pratique plusieurs extractions successives ou répétées.

**Extractions répétées**



## Extractions répétées

### 1- Principe

- Après la première extraction (1<sup>er</sup> étage) :
- La totalité du raffiné ( $V_A, Q_{A1}$ ) est à nouveau extrait par un volume de solvant B pur, ( $V_B$ ) dans un 2<sup>ème</sup> étage. Après séparation des phases, l'extrait est réuni à celui provenant du 1<sup>er</sup> étage.
- L'opération est répétée n fois.

L'ensemble de ces n extractions répétées ou successives :

Extraction à n étages.

### 2- Étude quantitative des extractions répétées

#### ■ Cas d'une distribution régulière

Pour chaque étage le  $V_B$  de solvant B pur utilisé a la même valeur.

La totalité du raffiné de l'étage précédent ( $V_A$ ) qui est extraite.

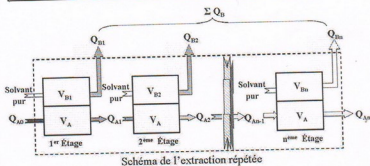
#### Notations

Les indices 1,2, 3,..... n affectant les extraits et raffinés qui quittent le 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, ..... n<sup>ième</sup> étage.

## Représentation schématique des n étages

le raffiné d'un étage alimente l'étage suivant (solution à extraire).

- Par contre, c'est du solvant pur qui alimente chaque étage (solvant extractif).
- Après chaque étage, l'extract est mis de côté.
- L'ensemble des extraits réunis est désigné par la notation  $\Sigma Q_B$ .



## Détermination du rendement

Les données :  $V_A, V_B, C_{A0}$  ou  $Q_{A0}, K_D$  et  $n$  (nombre d'étages).

À calculer :

$Q_{An}$  : Quantité de substance restant dans le dernier raffiné (non extraite).

$$\sum_{i=1}^n Q_B = Q_{B1} + Q_{B2} + \dots + Q_{Bn} \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{\sum Q_B}{Q_{A0}}$$

Les équations 
$$K_D = \frac{C_{B1}}{C_{A1}} = \frac{C_{B2}}{C_{A2}} = \frac{C_{B3}}{C_{A3}} \dots = \frac{C_{Bn}}{C_{An}}$$

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$$

❖ **Cas général** : les volumes ne sont pas égaux

$$Q_{A_n} = \frac{Q_{A_0}}{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2) \dots (1 + \alpha_n)}$$



$$\sum Q_B = Q_{A_0} - Q_{A_n} = Q_{A_0} \left( 1 - \frac{1}{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2) \dots (1 + \alpha_n)} \right)$$



$$\rho = \frac{\sum Q_B}{Q_{A_0}} = 1 - \frac{1}{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2) \dots (1 + \alpha_n)}$$

❖ **Cas où les volumes du solvant extractif sont égaux** :

$$V_{B_1} = V_{B_2} = V_{B_3} = \dots = V_{B_n} = V_B$$

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



$$\rho = 1 - \frac{1}{\left( 1 + D \frac{V_B}{V_A} \right)^n}$$

**□ Calcul des concentrations**

$$Q_{A_n} = C_{A_n} V_A = \frac{Q_{A0}}{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2) \dots (1 + \alpha_n)} = \frac{Q_{A0}}{(1 + \alpha_1)^n} = \frac{C_{A0} V_A}{(1 + \alpha_1)^n}$$

$$C_{A_n} = \frac{C_{A0}}{\left(1 + K_D \frac{V_B}{V_A}\right)^n}$$

$$K_D = \frac{C_{Bn}}{C_{An}} \Rightarrow C_{Bn} = K_D C_{An} = \frac{K_D \cdot C_{A0}}{\left(1 + K_D \frac{V_B}{V_A}\right)^n}$$

**Calcul du rendement en cas de limitation du volume de solvant extractif utilisé**

$$\boxed{V_B = n v_B} \quad \alpha = K_D \frac{v_B}{V_A} \quad \alpha = K_D \frac{V_B}{n V_A}$$

$$\rho = 1 - \frac{1}{\left(1 + K_D \frac{V_B}{n V_A}\right)^n}$$

**Détermination des conditions optimales**

$$\rho = 1 - \frac{1}{\left(1 + K_D \frac{V_B}{n V_A}\right)^n} \Rightarrow \log(1 - \rho) = -n \log\left(1 + K_D \frac{V_B}{n V_A}\right)$$

Le rendement dépend de deux variables : n et V<sub>B</sub>

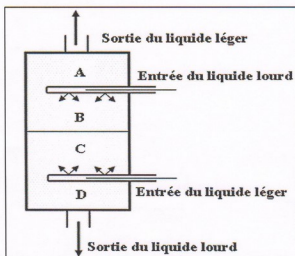
Inconvénient majeur : utilisation n fois plus de solvant que pour une extraction simple.

## Extractions à contre courant

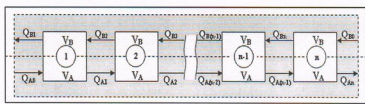
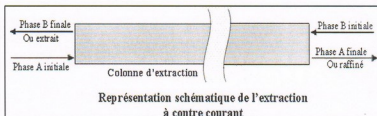
### 1- Principe

L'extraction à contre courant est une méthode fonctionnant en continue, à l'aide d'une colonne à extraction.

Les deux phases parcourent la colonne en sens inverse d'où le nom d'extraction à contre courant.



## 2. Représentation schématique de l'extraction à contre courant



## 3. Etude quantitative

□ Cas d'une distribution régulière

Assimilation de la colonne à une suite de  $n$  étages théoriques

( $n$  extractions discontinues)

$$Q_{An} = Q_{A0} \cdot \frac{(\alpha - 1)}{(\alpha^{n+1} - 1)}$$

$$Q_{B1} = Q_{A0} \left( 1 - \frac{(\alpha - 1)}{(\alpha^{n+1} - 1)} \right)$$

$$\rho = \frac{Q_{B1}}{Q_{A0}} = 1 - \frac{(\alpha - 1)}{(\alpha^{n+1} - 1)}$$