

Université d'Alger
Faculté de Médecine
Département de pharmacie
Laboratoire de Chimie Analytique

LES METHODES DE SEPARATION

L'ANALYSE IMMEDIATE

1) Place de l'analyse immédiate dans l'analyse chimique

Analyse chimique

Ensemble de procédures permettant
l'identification et la quantification de la
Composition d'un échantillon de matière

Analyse qualitative

Détermination de la nature des
éléments chimiques présents
dans la matière

Analyse quantitative

Dosage des différents constituants
d'une matière

2) INTRODUCTION :

- Ensemble des procédés utilisés pour séparer les constituants d'un mélange (résolutions).
- Procédés basés sur les différentes propriétés physiques des constituants du mélange
- Le Choix du procédé est en fonction du mélange considéré

3) LES DIFFERENTS TYPES DE MELANGE :

- **MELANGES HETEROGENES** : comprennent au moins deux phases
 - Mélange gaz- liquide
 - Mélange gaz- solide
 - Mélange solide- solide
 - Mélange solide- liquide
 - Mélange liquide-liquide

- Ex : eau + huile, granite,...

MELANGES HOMOGENES : ne comprennent qu'une seule phase:

- mélanges solides (cristaux mixtes , alliages)
- mélanges liquides
 - liquide/ liquide
 - liquide / solide
 - liquide / gaz
- Ex : eau + alcool, eau + sel de mer, mélange de gaz

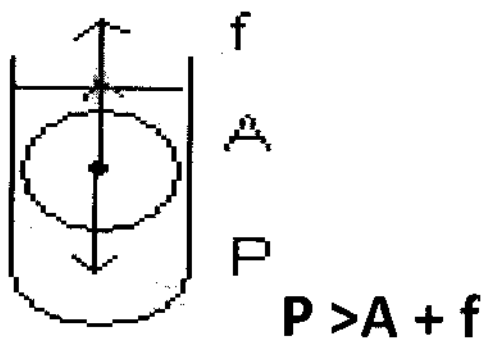
4) SEPARATION DES CONSTITUANTS D'UN MELANGE HETEROGENE

A) LA DECANTATION

- C'est un procédé mécanique qui permet de séparer
 1. Soit une phase solide de matières en suspension dans un liquide de masse volumique moindre (solide – liquide)
 2. Soit deux phases liquides non miscibles de densités différentes (liquide –liquide) et de polarité différente

Décantation solide-liquide Sédimentation

Force de pesanteur P (attraction des particules vers le bas)
 Force d'Archimède A (maintien des particules en suspension)
 Forces de diffusion f (répartition des particules dans tout le volume).



En Pratique il y a séparation

$$\rho_{\text{particules}} \geq 2 \rho_{\text{liquide}}$$

Décantation liquide-liquide:

2 phases liquides non miscibles

Partage d'une espèce entre 2 liquides non miscibles en fonction de la Permittivité, la polarité et de l'affinité des 2 phases et de l'espèce : c'est une extraction liquide- liquide
 Elle permet de concentrer ou de séparer les différents éléments d'une solution

Séparation des constituants d'un mélange hétérogène

Suivant la nature physique des phases

**Mélange
Liquide-
liquide**

- Variation de T, (aérosols)
- pH (rupture d'émulsions)
- Centrifugation
- Décantation

**Mélange
Gaz- liquide**

-Filtration

**Mélange
Liquide-
solide**

- Centrifugation
- Filtration
- Décantation

**Mélange
Gaz-solide**

Filtration
(gaz propulseurs)

**Mélange
Solide- solide**

- Triage
- Séparation mécanique
- Distillation fractionnée
- Immersion dans solvants de densités intermédiaire

Décantation de 2 liquides non miscibles= Extraction par simple équilibre
Mise en œuvre

Agitation du mélange

Dispersion de l'un des phases dans l'autre

Équilibre des 2 phases

Arrêt de l'agitation

Décantation

Séparation

Ecoulement de la phase la plus lourde

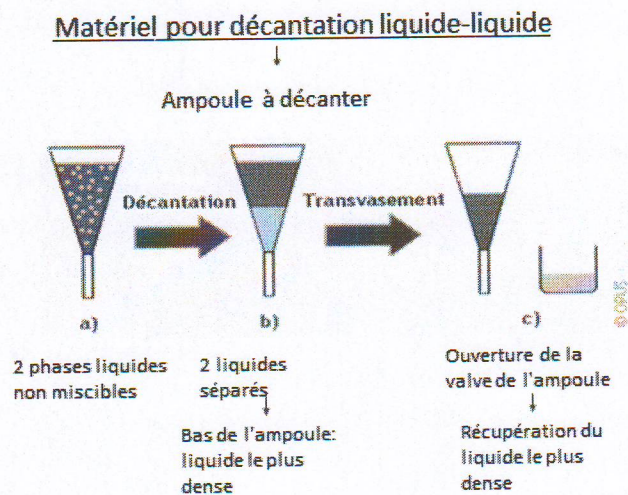
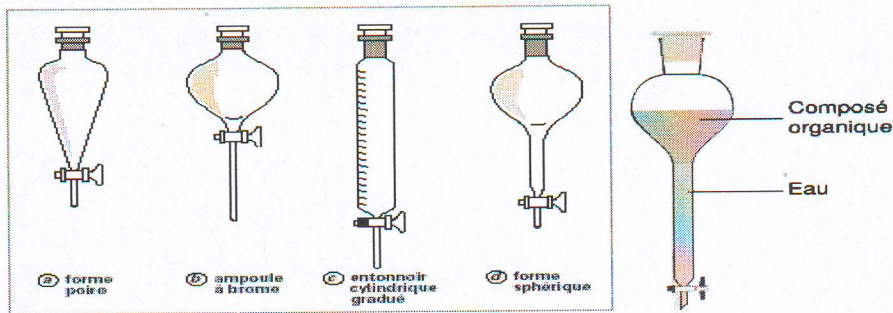


Fig (2): Processus de décantation liquide-liquide

17



Applications : -Opération simple mais longue.

-Nécessite peu de matériel.

- Peu couteuse

- Peu Sélective

- Opération de clarification (prétraitement de la filtration)

ex: traitement des eaux boueuses.



B) LA FILTRATION :

- Est un procédé permettant de séparer une phase continue (liquide ou gazeuse) et une phase dispersée (solide ou liquide) initialement mélangées
 - Les deux phases en présence peuvent être :
 - gaz – solide.*
 - gaz - liquide.*
 - liquide –solide.(suspension)*
 - liquides- liquide non miscibles.(émulsion)*
- On se limitera, à l'étude de la filtration des mélanges liquide-solide*

1- Définition : la filtration est une opération qui a pour but de séparer un mélange hétérogène qui peut être

- Solide + gaz = fumée
- Liquide + gaz = brouillard
- 2 phases liquides non miscibles = émulsion (+++)
- Solide + liquide = suspension (+++)

En phase continue (liquide ou gaz)

En phase dispersée (solide ou liquide)

Le procédé n'est d'autre que le passage à travers le milieu filtrant poreux (médium filtrant), la rétention des particules se fait beaucoup plus par action Physique et aussi par action chimique

2-Exemple :Filtration d'une suspension

Mélange hétérogène à filtrer = **préfiltrat**.

Fluide récupéré = **filtrat = eau mère**

Solide retenu = **résidu ou gâteau** (couche mince de fines particules).

Les objectifs de la filtration sont :

- Récupération d'un solide :exemple: précipitation d'un solide dans l'eau
- Purification d'un liquide : exemple: eaux usées
- Récupération et purification :exemple: recristallisation d'un solide dans un solvant

3-LES MATERIAUX FILTRANTS :

• LES PRODUITS MINERAUX

Substances fibreuses ou poreuses et sont des dérivés de la silice

----- coton de verre

----- coton de verre fritté

• LES PRODUITS ORGANIQUES

Substances poreuses et sont des produits à base de cellulose:

----- papier filtre

-----pate de cellulose

----- polymères organiques: membranes filtrantes: disques en polymère de porosité parfaitement définie

a) Papier filtre en fibre de cellulose :

-Les plus couramment utilisés dans les laboratoires.

-Plats ou plissés (gros volumes liquidiens).

-Porosité : 2.5 -25 μm .

Inconvénients:

- Sensibles aux solutions alcalines.
- Pouvoir adsorbant.

➤ **Teneur en cendres selon la norme DIN 54370**

La teneur en cendres est le résidu déterminé après la combustion de 10 g de papier filtre à 900°C dans un creuset en platine.

Papier filtre pour analyse qualitative :

- Résidu en cendres < 0.1%

Papier filtre pour analyse quantitative :

- Teneur en cendres est au maximum 0.01%.
- Existents sous forme standard ou durcis (filtration sous vide ou sous pression)

b) Papier filtre en fibre de verre / fibre de quartz :

- Microfibres borosilicatés ou de quartz avec ou sans liant.
- Stables jusqu'à 500°C (900° fibre de quartz)
- Grande stabilité aux principaux solvants organiques, aux acides et bases (sauf à HF et aux bases fortes).
- Utilisés sans pliage pour éviter des cassures sur des supports types Buchner.
- Porosité 0.7- 2.7 µm.

c) Membranes filtrantes :

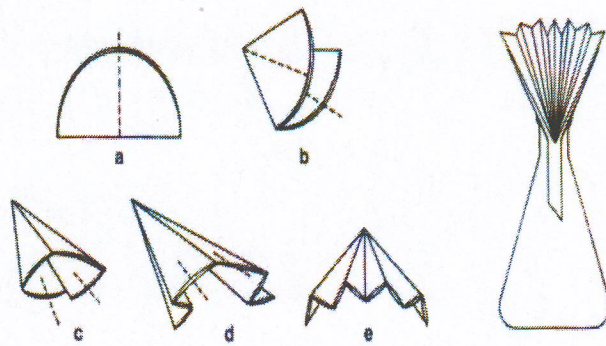
- Filtres en surfaces
- Domaine de la filtration et de la microfiltration (porosité 0.1µm-10 µm).
- Incompatibilités chimiques nombreuses.
- Acétate de cellulose, polycarbonate, nitrate de cellulose, polyamide, Nylon, polyethersulfone(PES), PTFE(Polytetrafluoroéthylène).....etc.

5-LES TECHNIQUES DE FILTRATION

Filtration = procédé réalisé sous l'influence d'une différence de pression

A) Selon la manière de réaliser le gradient de pression

- 1- Filtration par gravité : Mélange soumis à la pression atmosphérique
- 2- Filtration par surpression : La suspension arrive **sous pression** dans le filtre.
- 3-Filtration sous pression réduite (sous vide) : On utilise une fiole de Kitasatoreliée à une trompe à eau ou à une pompe à vide. Le dispositif de filtration peut être un creuset Gooch ou un entonnoir Büchner.



Préparation d'un filtre plissé et mise en place dans l'entonnoir

B- Selon la taille des particules retenues

- Filtration clarifiante : $\Phi > 450\mu\text{m}$
- Microfiltration : $10 < \Phi < 0.01\mu\text{m}$
- Ultrafiltration : $0.01 < \Phi < 0.001\mu\text{m}$
- Osmose inverse : $0.001 < \Phi < 0.0001\mu\text{m}$

Remarque : Filtration stérilisante = Rétention des micro-organismes ($\Phi > 0.22 \mu\text{m}$)

6- Applications

- Chimie (exemple: gravimétrie)
- Pharmacie (ex: préparations de solutions stériles, échantillons analytiques, la préfiltration de solutions chargées ou pour la préparation de molécules complexes particulièrement pures et fonctionnelles.)
- Biotechnologies (préparation de milieux de cultures, purification et extraction de matériel génétique, cellulaire,..)
- Industrie agro-alimentaire (stabilisation, clarification, extraction ou concentration de produits)
- Traitement des eaux (potable, purifiée, stérile, usée)

C) LA CENTRIFUGATION

La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation.

On peut séparer

- -deux phases liquides,
- -une phase solide en suspension dans une phase liquide,
- - deux phases liquides contenant une phase solide.

Deux types de centrifugation

a) Préparative : Exploitation des phénomènes d'enrichissement des zones > ou < du tube pour la Séparation des différents constituants d'un mélange.

b) Analytique : c'est l'observation du déplacement des molécules Pour avoir l'Information sur la constante de sédimentation, sur les formes et masse moléculaire, taille, composition.

3-- Equation générale de la centrifugation

a - Phénomènes élémentaires

Soit une particule unique immergée dans un milieu liquide contenu dans un tube tournant autour d'un axe avec une vitesse angulaire constante, cette particule située à une distance r de l'axe de rotation est soumise à plusieurs forces

- **F_f : force de frottement** : Une force de friction F_v
- **F_a : force hydrostatique** : La poussée d'Archimède ascendante F_a
- **F_c : force centrifuge**
- La force de pesanteur descendante F_p
- La force centripète $F'c$

- **ω : $V_{\text{angulaire}}$ de rotation**

- **r : x : distance de l'axe de rotation**

Force centrifuge = Accélération centrifuge radiale γ_r à une V_{rotation} constante =

$$F_c = m \gamma_r = m \omega^2 x = V_2 \rho_2 \omega^2 x$$

Force hydrostatique du milieu = Poussée d'Archimède = $F_a = V_2 \rho_1 \omega^2 x$

Force résultante : $F = F_c - F_a = V_2 (\rho_2 - \rho_1) \omega^2 x$

V_2 : Volume de la particule

ρ_2 : masse volumique de la particule

m : masse de la particule

ρ_1 : masse volumique du milieu

Cette force résultante entraîne le déplacement de la particule dans un mouvement de rotation en s'écartant de l'axe de rotation

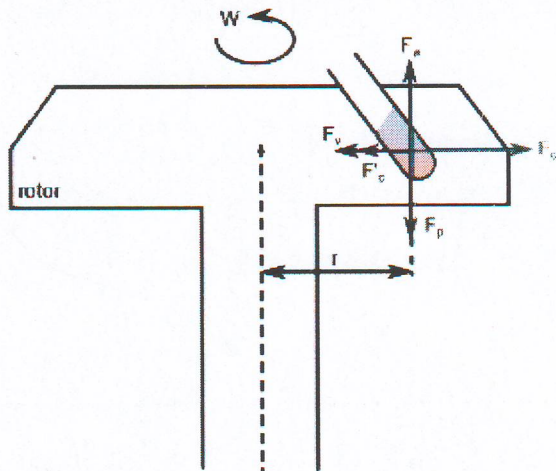
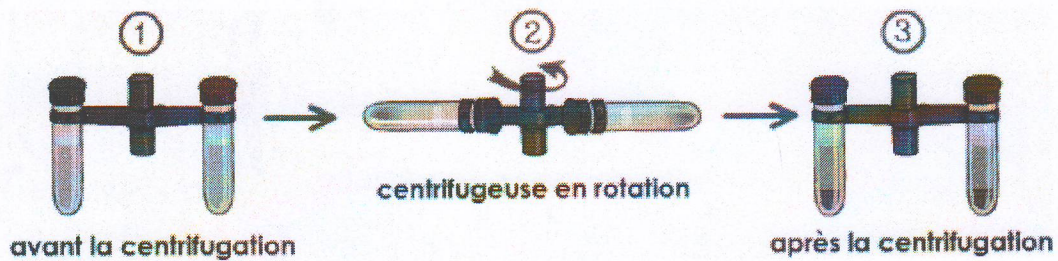


Schéma des différentes forces s'appliquant sur le composé à centrifuger



Appareillage

Plusieurs types de centrifugeuses :

- Centrifugeuses analytiques
- Centrifugeuses Préparative
- Centrifugeuses analytiques et ou préparatives

Toute centrifugeuse comprend:

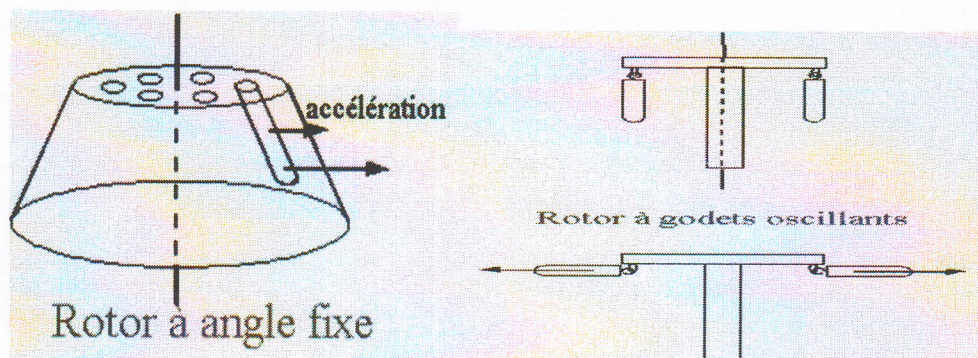
- Une Chambre de rotation
- Des Éléments périphériques

Les différents Modèles de centrifugeuses :

Tableau (1): différents modèles de centrifugeuses

Types de centrifugeuses	Accélération s	Contenance	Système de réfrigération	Remarques
Centrifugeuses de - table - main	1000 à 2000 g 3000 g	Petits volumes 10 ml	±	- Modèle simple - Manivelle manuelles
Centrifugeuses au sol	20 000 g	Gros volumes 4 ou 6 bouteilles de 250 ml	+	
Ultracentrifugeuses	300 000 g	Dizaine de tubes de 40 ml	+	Analyses très pointues
Ultracentrifugeuses analytiques				Analyser la taille et la masse des particules
Micro centrifugeuses	12-15 000 g	micro-volumes micro-tubes de 1.5 ml	±	Biochimie moderne

g = force centrifuge/ pesanteur



Les rotors sont de trois types :

- à angle fixe
- à godets oscillants
- analytique.

- **Choix des centrifugeuses**

Certains paramètres sont intéressants à examiner lors du choix d'une centrifugeuse:

- Vitesse de rotation.
- Volume des échantillons.
- Niveau sonore.
- Type de rotor (angulaire ou à oscillations,) et types de tubes adaptés à celui-ci.
- Type de fixation à la paillasse (si nécessaire).

Applications de la centrifugation

Elles s'appliquent aussi bien aux mélanges homogènes qu'aux mélanges hétérogènes

- **Centrifugation préparative** : Séparations des constituants de mélanges de nature chimique ou biologique
- **Centrifugation analytique** : Étude de la centrifugation des macromolécules
C'est la détermination des constantes physiques des macromolécules
 - Mesure de la constante de sédimentation
 - Mesure des coefficients de diffusion et de translation
 - Détermination des masses moléculaires
 - Détermination de la forme et des dimensions
 - Détermination de la densité des particules