



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR D'EL-OUED

Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de:

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par:

ROUANE Ali

Thème

*Étude expérimentale de l'équilibre entre phase liquide
des systèmes électrolytes-non électrolytes*

Soutenu le 04/06/2018

Devant le jury :

M^r A. BOUGHZAL

Président

M AA / U EL-OUED

M^r I. BOUDOUIH

Examineur

M AA / U EL-OUED

M^{me} N. LAMI

Rapporteur

M AA / U EL-OUED

2017/2018

**** وقل ربي زدني علما ****

DEDICACE

A MES CHERS PARENTS, SURTOUT MA MÈRE

ET À MA GRAND-MÈRE, QUE NOUS APPELONS NANA

**A MA CHÈRE FEMME QUI M'A DONNÉ DU COURAGE ET À
MA PETITE FILLE AICHA**

ET À MES TANTE SAIDA ET SAMIA ET À MA SŒUR FATIMA

**ET À MES FRÈRES ET MES ONCLES ET AUX TOUTS DE MA
FAMILLE**

**A MES CHÈRES AMIES ET TOUS MES
COLLÈGUES,**

BONNE CHANCE À NOUS TOUS...

AMICALEMENT

REMERCIEMENTS

Au Nom D'Allah, Le Clément, Le Miséricordieux, Le tout puissant pour la santé, la patience et la force de mener à bien ce modeste travail.

En premier lieu, je tiens à remercier mon encadreur, madame Lami Nassima pour son accueil, sa gentillesse, sa disponibilité, son aide.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail : Boughzal Abdeslam pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury ; Boudouh Issam pour avoir accepté d'examiner cette thèse et pour m'avoir aidé et bien accueilli ; et AbdKrim Merzougui pour son aide et sa gentillesse, sa disponibilité ces orientations précieuses.

Nous tenons à remercier laboratoire de l'université de Biskra pour m'avoir fourni les produits et les matériels pour réaliser ma thèse.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Résumé

La présence du sel peut influencer la solubilité d'un constituant dans un autre, en l'augmentant ou en la diminuant donnant lieu au «*Salting-out*» et «*Salting-in*» respectivement. L'addition d'un sel dans une solution aqueuse introduit des forces ioniques qui affectent l'équilibre liquide-liquide et qui influent directement sur le coefficient de distribution du soluté

Les données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire partiellement miscible *Eau*+*butanone* + *sel* ont été obtenus à 25°C. Les sels utilisés sont le chlorure de sodium (*NaCl*), le chlorure de potassium (*KCl*) et le chlorure de lithium (*LiCl*). Les systèmes ont été comparés en termes d'efficacité de '*salting-out*' et de solvation.

La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (*tie-line*) a été vérifiée par les corrélations d'*Othmer-Tobias* et *Hand*.

A partir des résultats expérimentaux, on peut conclure que la présence de sel modifie l'équilibre liquide-liquide en faveur de la phase extraite.

Mots clé : l'équilibre liquide-liquide ; miscibles ; solvation, '*salting-out*'.

Abstract

the presence of a salt can influence the solubility of a compound by either increasing it or decreasing it, leading to *Salting-out* and *Salting-in*, respectively. The addition of a salt in an aqueous solution introduces ionic forces which affect LLE and which influence directly the distribution coefficient of the solute.

Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) data were obtained for the ternary system of *water* + *butanone* + *salts* at 25°C. The salts used were Sodium chloride (*NaCl*), potassium chloride (*KCl*) and lithium chloride (*LiCl*). The systems were compared in terms of salting-out efficiency and solvation effects.

The reliability of the experimental *tie-line* data was ascertained by means of the *Othmer-Tobias* and *Hand* correlations.

From the experimental results, it can be concluded that the presence of salt affects the liquid-liquid equilibrium in favor of the extracted phase.

Key words: *Liquid-liquid equilibrium; miscible, solvation, salting-out.*

ملخص

وجود الملح قد يؤثر على ذوبان مركب في مركب آخر، عن طريق زيادة أو خفض ارتفاع إعطاء "التمليح خارج" و " التمليح داخل" على التوالي. بالإضافة إلى وجود الملح في محلول مائي أدخلت نقاط القوة الأيونية المؤثرة على التوازن السائل-السائل والتي تؤثر بشكل مباشر على معامل توزيع المذاب. وقد تم الحصول على البيانات التوازن بين السوائل من المياه النظام الثلاثي غير قابلة للامتزاج جزئياً + ملح + بوتانول في 25 درجة مئوية. الأملاح المستخدمة هي كلوريد الصوديوم ($NaCl$) ، كلوريد البوتاسيوم (KCl) وكلوريد الليثيوم ($LiCl$) وتمت مقارنة النظم من حيث كفاءة التمليح والإذابة. تم التحقق من موثوقية بيانات التوازن التجريبية (خط التعادل) من خلال الارتباطات بين أوتمر-توبياس وهاند.

من النتائج التجريبية، يمكن الاستنتاج أن وجود الملح يعدل التوازن السائل-السائل لصالح المرحلة المستخرجة.

الكلمات المفتاحية: توازن السائل-السائل. غير قابلة للامتزاج. إذابة، " طرد بالتمليح ."

Liste des Figures

Liste des figures

<u>Figure</u>	<u>Titre</u>
Figure (I.1)	Schéma du processus de l'Extraction Liquide-Liquide
Figure (I.2)	Phénomène de la solvatation de l'eau avec un cation
Figure (I.3)	Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (<i>NaCl</i>).
Figure (I.4)	Représentation schématique de la théorie d'hydratation.
Figure (I.5)	Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau.
Figure (I.6)	Représentation schématique de la théorie électrostatique.
Figure (I.7)	Représentation schématique de la théorie de la pression interne.
Figure (I.8)	Représentation schématique de la théorie des forces de Van Der Waals.
Figure (II.1)	Structure de l'éthyl méthyl cétone (<i>Butanone</i>)
Figure (II.2)	Courbe d'étalonnage du système binaire <i>Eau-Butanone</i> à 25°C
Figure (II.3)	Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide
Figure (III.1)	Les données d'équilibres (conodales) du système <i>Eau-MEK-NaCl</i> , à 25°C
Figure (III.2)	Les données d'équilibres (conodales) du système <i>Eau-MEK-KCl</i> , à 25°C
Figure (III.3)	Les données d'équilibres (conodales) du système <i>Eau-MEK-LiCl</i> , à 25°C
Figure (III.4)	Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, <i>Eau +MEK</i> à 25°C.
Figure (III.5)	Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, <i>Eau +MEK</i> à 25°C
Figure (III.6)	'Salting-out' efficacité pour le système <i>Eau +MEK</i> , à 25°C.
Figure (III.7)	Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique en sel dans la phase aqueuse.
Figure (III.8)	Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse.
Figure (III.9)	Corrélation d' <i>Othmer-Tobias</i> de pour le système <i>Eau +MEK</i> , à 25°C.
Figure (III.10)	Corrélation de <i>Hand</i> pour le système <i>Eau +MEK</i> , à 25°C.

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Titre
Tableau (II.1)	Caractéristiques de solvant utilisé
Tableau (II.2)	Caractéristiques des sels utilisés
Tableau (III.1)	La solubilité de <i>NaCl</i> , <i>KCl</i> et <i>LiCl</i> dans l' <i>eau</i> et <i>MEK</i> à $T=20^{\circ}\text{C}$
Tableau (III.2)	Données expérimentales pour le système (<i>Eau</i> + <i>éthylméthylcétone</i> + <i>NaCl</i>) à 25°C .
Tableau (III.3)	Données expérimentales pour le système (<i>Eau</i> + <i>éthylméthylcétone</i> + <i>KCl</i>) à 25°C
Tableau (III.4)	Données expérimentales pour le système (<i>Eau</i> + <i>éthylméthylcétone</i> + <i>LiCl</i>) à 25°C
Tableau (III.5)	Résultats de corrélation pour le système <i>Eau</i> + <i>MEK</i> + <i>sel</i> , à 25°C .

Sommaire

Dédicace

Remerciement

Résumé

Liste des figures

Liste des Tableaux

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
<i>Chapitre I: Étude bibliographique</i>	
I.1. Notions sur l'extraction liquide-liquide	
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Principe de base de l'extraction liquide – liquide	5
I.1.3. Paramètres de l'extraction	5
I.1.3.1. Expression du partage	5
I.1.3.2. Efficacité d'une extraction	7
I.1.3.3. Facteur de séparation	8
I.1.4. Classification des extractions	8
I.1.5. Propriétés de l'Extractant	9
I.1.6. Propriétés du Diluant	10
I.2. Les solutions électrolytes	
I.2.1. Définition des solutions électrolytes	11
I.2.2. Propriétés des électrolytes	12
I.2.2.1. Force ionique	12
I.2.2.2. Coefficient d'activité moyen	13
I.2.2.3. Coefficient osmotique	13
I.2.2.4. Molalité	14
I.2.3. La solvation dans les solutions aqueuses des sels	14
I.2.4. L'effet de sel sur les équilibres thermodynamiques	16
I.2.4.1. Définition	16
I.2.4.2. Théories de l'effet de sel	18
I.2.4.3. Signification générale de l'effet « salting-out »	24
I.2.5. Application de l'effet de sel	24
<i>Chapitre II. Méthodes expérimentales de l'étude de l'équilibre liquide-liquide</i>	
II.1. Produits chimiques utilisés	26
II.1.1. le solvant	26

<i>A/Propriétés physiques</i>	26
<i>B/ Propriétés chimiques</i>	26
<i>C/ Utilisations</i>	27
II.1.2. les sels	27
II.2. Mode opératoire	28
II.2.1. Courbe d'étalonnage du système Eau-Butanone à 25°C	28
II.2.2. Construction des droites de conjugaison	28
II.3. Fiabilité des données d'équilibres	29
<i>Chapitre III: résultats de l'équilibre liquide-liquide du système eau-MEK-sel</i>	
III.1. Solubilité des sels inorganique dans l'eau et butanone	30
III.2.Équilibre liquide-liquide du système Eau-MEK-SELS	30
III.3. Distribution de sel	33
III.4. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+MEK	33
III.4.1. coefficient de distribution	35
III.4.2. Facteur de séparation	36
III.5. Modélisation des résultats expérimentaux	36
<i>Conclusion générale</i>	39
<i>Références bibliographiques</i>	

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction Générale

Les solutions aqueuses contenant des électrolytes non volatiles, particulièrement des sels, ont une grande importance dans le domaine du génie chimique et surtout sur les procédés de séparation (Distillation, Extraction par solvant...). Ceci peut être expliqué par le fait que la présence de sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système qui dépend en grande partie des forces intermoléculaires mises en jeu, telles que les liaisons hydrogène pour les cas des composés hydroxyliques.

En effet l'addition d'un sel à de tels systèmes cause une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit de molécules d'eau, privant d'hydratation des molécules organiques. Par conséquent ces dernières sont encouragées à migrer hors du milieu aqueux, donnant ce qui est connu comme étant le phénomène de 'Salting-out'. Inversement, par ajout d'un solvant polaire, les cages de solvation (hydratation) peuvent être détruites, créant une certaine disponibilité de molécules d'eau pour les molécules organiques qui deviennent hydratées, donnant cette fois-ci le phénomène de 'Salting-in'.

Cet effet de sel peut donc être exploité pour agir sur les courbes de miscibilité en augmentant ou en diminuant l'aire délimitée par la courbe binodale et aussi pour influencer l'inclinaison des pentes des lignes d'attache reliant les phases en équilibre. La présence d'un sel dans une solution aqueuse peut de manière significative changer la composition en équilibre d'un système où si la concentration du composé organique (soluté) augmente dans la phase aqueuse on a l'effet de 'Salting-in' qui n'a pas une grande importance dans les problèmes de séparation de phases, par contre si elle diminue on a l'effet de 'Salting-out' qui est l'objectif principal dans le procédé de l'extraction liquide par un solvant organique.

Les solutions électrolytes (sels) sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé. Du fait de forts écarts à l'idéalité dans ces solutions, il est impératif d'utiliser des équations et des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les

différentes espèces chimiques.

Ceci explique le grand nombre d'études consacrées à ces systèmes au cours des dernières années. Dans beaucoup de cas les modèles utilisés sont des extensions de modèles de non électrolytes (équation d'états ou modèles d'enthalpie libre d'excès) obtenus en ajoutant un terme spécifique pour prendre en compte les interactions électrostatiques entre ions. Cependant, les modèles ne seront précis que s'ils tiennent également compte des interactions entre les ions et les espèces moléculaires. ⁽¹⁾

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

Après une introduction générale, le premier chapitre présente une étude bibliographique sur : les notions de base de l'extraction par solvant, une présentation des équilibres liquide-liquide, les solutions électrolytes et l'effet du sel sur l'équilibre thermodynamique.

Le deuxième chapitre présentera le mode opératoire pour la détermination des données d'équilibre pour les différents systèmes étudiés

Avant de terminer avec une conclusion générale et des perspectives pour des études approfondies, dans le troisième chapitre nous exposons tous les détails expérimentaux et les résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

CHAPITRE I

Étude

BIBLIOGRAPHIQUE

I. Étude Bibliographique

Dans ce chapitre on va présenter une étude bibliographique sur l'extraction liquide-liquide dite l'extraction par solvant ainsi que leur principe de base et leur mécanisme. De même on présentera quelques généralités sur l'équilibre liquide-liquide et on détaillera leur représentation graphique.

I.1. Notions sur l'extraction liquide-liquide

I.1.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est un procédé physique consiste à séparer un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. D'autre part, elle permet de transférer le soluté d'une phase liquide (L_0) vers une autre phase liquide non miscible (S_0), c'est une opération de transfert de matière sans transfert de chaleur ⁽¹⁾. On utilise le phénomène de la solubilité différente envers deux phases liquides, étant en général une solution aqueuse s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée *raffinat* (R) et l'autre une solution organique s'enrichit en soluté, elle est alors appelée *extrait* (E). Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes est différente et elles peuvent donc être séparées par décantation ^{(2) (3)}.

Dans cette opération, il est essentiel que la solution d'alimentation et le solvant soient au moins partiellement si pas totalement non-miscibles et essentiellement, trois étapes soient impliquées⁽⁴⁾:

- a. Mettre le mélange d'alimentation et le solvant en contact intime dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs);
- b. Séparation des deux phases résultantes par décantation gravimétrique ou centrifuge;
- c. Déplacement et récupération du solvant dans chaque phase.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase ⁽²⁾.

La décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en

grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre ⁽⁵⁾.

Un procédé d'extraction par solvant nécessite le plus souvent deux étapes principales complémentaires: l'étape d'extraction proprement dite, et l'étape de régénération du solvant, qui sépare le solvant des constituants qui s'y trouvent solubilisés, en général par distillation.

L'étape d'extraction proprement dite peut être réalisée en discontinu (*Batch*) ou en continu. La figure ci-dessous peut résumer le procédé d'une extraction liquide-liquide ⁽⁶⁾.

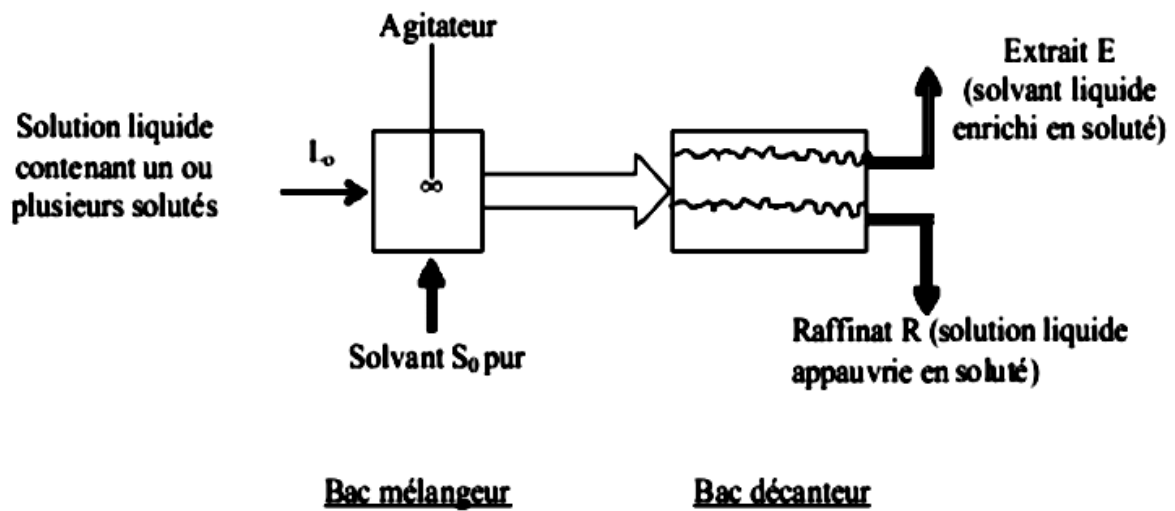


Figure (I.1): Schéma du processus de l'Extraction Liquide-Liquide

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tels que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. ⁽⁷⁾.

Elle possède quelques avantages tels que ⁽⁵⁾ ⁽⁸⁾ :

- ❖ **Grande capacité** de production pour une consommation d'énergie réduite; exemple: séparation paraffines/aromatiques dans l'industrie pétrolière.
- ❖ **Sélectivité**, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie).
- ❖ **Des produits thermosensibles** peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple : production de vitamines).
- ❖ **Cas des produits lourds et très dilués**, et en particulier pour des solutions aqueuses. Dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans des effluents aqueux. Egalement, elle peut provoquer des problèmes ⁽³⁾, comme :
 - saturation d'un soluté dans une phase;

- réaction d'un soluté avec une phase;
- modification des conditions physico-chimiques (ex: T).
- nécessité des grands volumes de solvants;
- difficile à automatiser.

I.1.2. Principe de base de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est fondé sur la distribution de soluté M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾:

$$\mu_{aqu} = \mu_{org} \dots \dots \dots (I.1)$$

μ : Potentiel chimique.

org: Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aqu: Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

$$\mu_{aqu} = \mu_{aqu}^{\circ} + RT \ln a_{aqu} \dots \dots \dots (I.2)$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^{\circ} + RT \ln a_{org} \dots \dots \dots (I.3)$$

$$\frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \exp \Delta \mu^{\circ} = P/RT \dots \dots \dots (I.4)$$

a : Activité chimique de M .

$\Delta \mu^{\circ}$: Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

T : Température en C° .

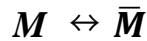
R : Constante des gaz parfaits.

P : Constante de partition.

I.1.3. Paramètres de l'extraction

I.1.3.1. Expression du partage

Nous supposons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon:



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K :

$$K = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M} \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec:

a_M : Activité de M dans la phase aqueuse

$a_{\bar{M}}$: Activité de M dans la phase organique

L'activité chimique " a " est liée à la concentration $[M]$ par la loi *Nernst* (dans l'échelle des molarités):

L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{c_o} \dots \dots \dots (I.6)$$

Avec

γ_M : Coefficient d'activité de l'espèce M .

$[M]$: Concentration molaire de l'espèce M .

c_o : Concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol/L

L'expression (I.6) devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M] \gamma_M} \dots \dots \dots (I.7)$$

En fonction de la concentration du milieu aqueux, trois cas peuvent se présenter:

1. Les solutions sont très diluées; concentrations très inférieures à mol/L , on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations.

En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1 .

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \frac{c_{org}}{c_{aqu}} \dots \dots \dots (I.8)$$

L'expression de la constante d'équilibre devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M]} \dots \dots \dots (I.9)$$

2. La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants.

L'expression de la constante d'équilibre devient:

$$K = \frac{[\bar{M}]_Y}{[M]} \text{cte} \dots \dots \dots (I.10)$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit:

$$K' = \frac{[\bar{M}]_Y}{[M]} \dots \dots \dots (I.11)$$

3. La force ionique ne peut pas être considérée comme constante dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (I.7).

Pour évaluer le degré d'extraction, on utilise le coefficient de distribution D , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase.

Si l'espèce M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[\bar{M}]_Y}{[M]} \dots \dots \dots (I.12)$$

$[\bar{M}]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

$[M]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

Une extraction dite faible, si le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$).

Une forte extraction, si le coefficient de distribution est supérieur à 1 ($D \gg 1$)⁽¹⁾.

I.1.3.2. Efficacité d'une extraction

L'efficacité dans l'extraction liquide-liquide peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E\% = 100 \frac{c_{org} v_{org}}{c_{aqu} v_{aqu}} = 100 \frac{D}{D + (v_{aqu}/v_{org})} \dots \dots \dots (I.13)$$

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse. Quand les volumes des deux phases sont égaux $V_{aqu} = V_{org}$

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \dots \dots \dots (I.14)$$

I.1.3.3. Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments **M** et **N** est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions:

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \dots\dots\dots(I.15)$$

D_M : Coefficient de distribution de l'espèce *M*

D_N : Coefficient de distribution de l'espèce *N*.

I.1.4. Classification des extractants

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert du soluté. *Lo, Baird et Hanson* ⁽⁷⁾ classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales :

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

D'autre part *KERTES A.S. et KING C.J.* ⁽¹¹⁾ par le biais d'un article référence (cité plus de 300 fois) structurent l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques en trois catégories essentielles :

- Extraction de l'acide par solvation à l'aide d'extractants possédant un oxygène donneur d'électron lié à un atome de carbone (*alcool, ether, cétones...*), ils incluent sous cette rubrique la partition des acides carboxyliques entre la phase aqueuse et des hydrocarbures aliphatique ou aromatiques.
- Extraction des acides avec des composés organophosphorés.
- Extraction des acides avec un transfert de proton ou avec formation de paire d'ions, les extractants de cette catégorie renferment les amines aliphatiques de masse molaire élevée.

Les deux premières catégories d'extractants impliquent la solvation de l'acide par des liaisons donneur/accepteur, qui doivent être distinguées des liaisons covalentes ou ioniques considérés plus fortes.

La 3^{ème} catégorie correspond à un échange d'anions avec l'acide.

La distinction entre les deux premières catégories est basée sur la force des liaisons de

solvatation et la spécificité de chacune des solvations.

La solvatisation avec des alcools, des éthers et des cétones (des composés avec un oxygène donneur d'électron lié à un atome de carbone) n'est pas considérée comme étant particulière ; les liaisons engagées entre l'hydrogène de l'acide et l'oxygène donneur d'électrons de l'extractant sont si faibles qu'un nombre important de molécules d'extractant est nécessaire pour avoir une extraction efficace.

D'un autre côté, les composés organophosphorés (significativement plus basiques) rendent le processus d'extraction plus spécifique et le nombre de complexation est plus important.

1.1.5. Propriétés de l'Extractant

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace.

Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

- ✦ Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire
- ✦ Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffiné et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- ✦ Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise.

Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée.

Souvent, un 2^{ème} élément est introduit dans la phase organique (*diluant*) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).

- ✦ Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.
- ✦ La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace.

Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation

d'émulsion stable : La décantation devient alors quasiment impossible.

- ✦ Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du *pH*, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- ✦ Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération.

L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules les extractants peu volatil peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.

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

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus.

Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple).

Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique ^{(12) (13) (14)}.

1.1.6. Propriétés du Diluant

Souvent les extractants purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment.

Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial.

Deux types de diluant peuvent être utilisés :

- ✦ *Les diluants inertes* qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide ^{(15) (16)}.
- ✦ *Les diluants actifs* qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2^{ème} phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté ^{(14) (17) (18)}.

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- ✦ insolubilité avec l'eau.
- ✦ Faible viscosité.
- ✦ Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120 Kg m^{-3} .
- ✦ Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10 N m^{-1} .
- ✦ Une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- ✦ Une température d'ébullition supérieure à 170 C° dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation.

Le mélange extractant + diluant constitue le solvant.

I.2. Les solutions électrolytes

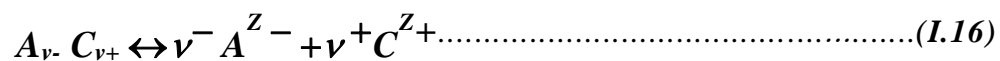
I.2.1. Définition des solutions électrolytes

Une solution électrolytique est de façon générale constituée de trois catégories d'espèces:

1. Les ions issus de la dissolution de sels ou de la dissociation d'électrolytes moléculaires.
2. Le solvant dont sa présence est indispensable afin de stabiliser les ions.
3. Eventuellement on trouve également des solutés moléculaires, que ce soit la forme moléculaire d'électrolytes partiellement dissociés ou bien d'autres molécules solubilisées dans la solution ionique.

Le degré de dissociation des électrolytes (sel) dépend fortement de la nature du solvant mis en œuvre. En effet, le pouvoir dissociant de celui-ci est, en particulier, en fonction de sa constante diélectrique $D^{(19)}$.

On peut définir un électrolyte $A_{\nu^-} C_{\nu^+}$ comme un composé qui se dissocie dans un solvant en ions suivant la réaction ci-dessous :



ν^- ν^+ étant les coefficients stœchiométriques de l'anion A^{Z^-} et du cation C^{Z^+} .
 Z^- et Z^+ les valeurs du nombre de charges porté par chaque ion.
 Ces grandeurs sont reliées entre elles par le principe de l'électroneutralité :

$$\nu^- |Z^-| = \nu^+ |Z^+| \dots \dots \dots (I.17)$$

L'électrolyte est dit «fort» si la dissociation est totale, l'équilibre (I.16) est alors totalement déplacé vers la droite. Si la dissociation est partielle, il y a coexistence de la forme moléculaire du soluté et des espèces ioniques issus de la dissociation et on parlera d'un électrolyte «faible» (20).

Les ions présents en solution peuvent être soit libre et indépendants les uns des autres, soit associés en paires (*cation/anion*). La force d'interaction entre ces particules vaut selon la loi de Coulomb :

$$F = - \frac{\partial U}{\partial r} \dots \dots \dots (I.18)$$

Dans laquelle :

∂r : est la distance séparant les deux ions de centre à centre.

∂U : est l'énergie potentielle du système biparticulaire, où :

$$U = \frac{z^- z^+ e^2}{4\pi\epsilon r} \dots \dots \dots (I.19)$$

ϵ : est la constante diélectrique du milieu.

e : est la charge de l'électron ($e = 4,8029 \cdot 10^{-10} = 1,6021 \cdot 10^{-19}$ C).

La relation (I.19) devient donc :

$$F = \frac{z^- z^+ e^2}{4\pi r^2} \dots \dots \dots (I.20)$$

I.2.2. Propriétés des électrolytes

I.2.2.1. Force ionique :

Comme on le verra dans le chapitre suivant (*Modèle Debye-Hückel*) (21), la force ionique est une grandeur liée à la contribution des interactions électrostatiques :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \dots \dots \dots (I.21)$$

Où :

C_i : la concentration de l'ion i .

Z_i : le nombre de charge l'ion i .

Il est possible également de définir cette force ionique en fonction de la molalité (nombre de *mole* par *kg* de solvant) ou de la concentration (19).

I.2.2.2. Coefficient d'activité moyen:

Malgré des discussions récentes concernant l'activité d'un ion isolé (WilczekVera et al, 2006) ⁽²²⁾, la mesure de l'activité individuelle d'un ion reste impossible à cause de la présence automatique d'un contre ion. Ainsi, les valeurs mesurées de l'activité sont souvent des valeurs moyennes. C'est ainsi que l'on utilise fréquemment le coefficient d'activité moyen ⁽¹⁹⁾.

Pour une solution d'électrolyte fort $A_{\nu} - C_{\nu}$ dans un solvant S ⁽²³⁾:

$$G = \sum N_i \mu_i = N_s \mu_s + N \mu_+^+ + N \mu_-^- \dots \dots \dots (I.21)$$

Sachant que : $\begin{cases} N_+ = \nu^+ N_{sel} \\ N_- = \nu^- N_{sel} \end{cases} \dots \dots \dots (I.22)$

D'où : $N_{sel} = \frac{N_- + N_+}{\nu^- + \nu^+} \dots \dots \dots (I.23)$

$$G = G^{id} + NR_s T \ln \gamma_s + NRT_{sel} \nu^+ \ln \gamma_+ + N_+ RT_{sel} \nu^- \ln \gamma_- \dots \dots \dots (I.24)$$

$$G = G^{id} + NR_s T \ln \gamma_s + NRT_{sel} \ln \gamma^{\nu^+} + N_+ RT_{sel} \ln \gamma^{\nu^-}$$

Et comme le nombre de moles d'ion (N_{ion}) est proportionnel au nombre de moles en sel (N_{sel}) :

$$N_{ion} = N_+ + N_- = (\nu^+ + \nu^-) N_{se} \dots \dots \dots (I.25)$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + \frac{N_- + N_+}{\nu^- + \nu^+} RT \ln \gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-} \dots \dots \dots (I.26)$$

On ne peut pas séparer expérimentalement le produit $\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-}$, d'où l'introduction d'une notion géométrique d'un seul coefficient moyen de l'ion :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-})^{1/(\nu^- + \nu^+)} \dots \dots \dots (I.27)$$

On écrit alors :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\nu^+ \ln \gamma_+ + \nu^- \ln \gamma_-}{\nu^+ + \nu^-} \dots \dots \dots (I.28)$$

I.2.2.3. Coefficient osmotique:

Le coefficient d'activité moyen du solvant est généralement exprimé à l'aide d'une grandeur différente, appelée le coefficient osmotique (ϕ). Le coefficient osmotique est une grandeur sans dimension et en fonction de la température ⁽²³⁾. Il est relié à l'activité du solvant

par la relation suivante :

$$\Phi = -\ln(a_s) \frac{x_s}{\sum_{ion} x_{ion}} \dots \dots \dots (I.29)$$

I.2.2.4. Molalité:

Pour l'étude des solutions d'électrolytes, beaucoup de modèles se basent sur des concentrations en soluté exprimées en molalité, et non en fraction molaire ⁽²³⁾. La molalité d'un soluté (*i*) dans un solvant (*S*) est définie par le rapport de son nombre de moles sur la masse de solvant en kg :

$$m_i = \frac{m_i}{m_s} = \frac{x_i}{x_s M_s} \dots \dots \dots (I.30)$$

x_i et x_s : sont les fractions molaires du soluté (*i*) et du solvant (*S*).

M_s : est la masse molaire du solvant en kg.

On peut passer de la fraction molaire à la molalité et inversement.

I.2.3. La solvation dans les solutions aqueuses des sels

Les sels se dissolvent dans un solvant lorsque leur molécules ou leurs ions sont attirées par les molécules du solvant et se séparent du cristal. Les interactions existantes en solution entre les molécules ou les ions séparés du sel et les molécules du solvant stabilisent le soluté en entourant chaque particule d'une sphère de molécules de solvant. Ce processus est appelé *solvation* ⁽²⁴⁾.

L'eau est un excellent solvant grâce à sa polarité. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau fait que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs. L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques, et dissocie donc facilement les ions.

Les figures suivantes (I.2 et I.3) représentent un schéma qui explicite le phénomène de la solvation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogène créées entre les molécules du solvant.

Les cavités d'hydratation sont également représentées, qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvation.

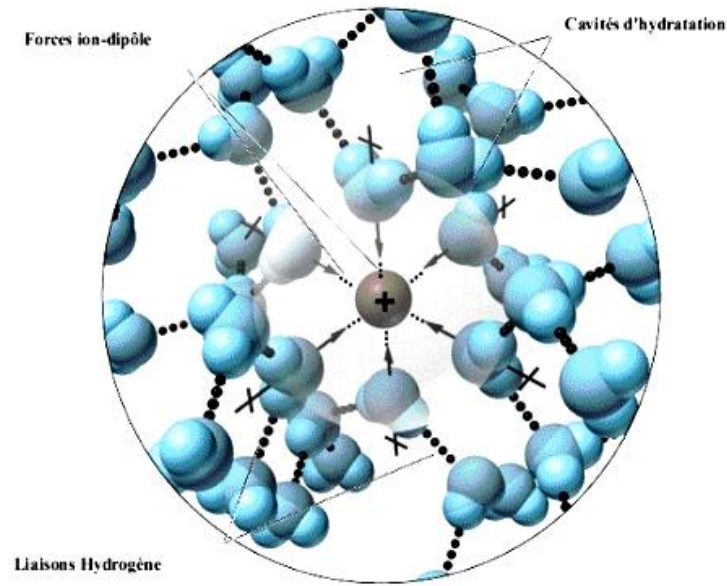


Figure (I.2): Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion. Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), tandis que l'anion les attire par leur partie positive (c'est à dire hydrogène).

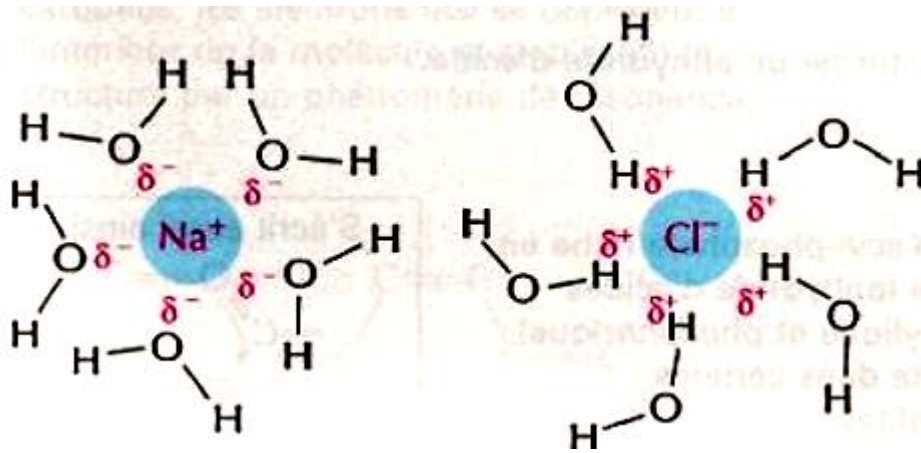


Figure (I.3): Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion ($NaCl$).

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène. La solvation est d'autant plus importante que les ions sont petits, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion. *Hribar et al* ⁽²⁵⁾ ont pu obtenir des résultats qui sont qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des

cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux ⁽²⁶⁾.

I.2.4. L'effet de sel sur les équilibres thermodynamiques

Parmi les plusieurs critères de sélection des solvants, le coefficient de distribution et le facteur de sélectivité qui sont des valeurs importantes puisqu'ils mesurent le pouvoir de la séparation du solvant. Pour augmenter le coefficient de distribution ainsi que le facteur de sélectivité d'un solvant, on peut ajouter un sel. La présence du sel dans la phase liquide a une influence substantielle sur l'équilibre du système et peut provoquer l'effet « *salting-out* » ou l'effet « *salting-in* », ce dernier effet peut être utilisé pour récupérer des sels à partir des solutions aqueuses concentrés ⁽²⁷⁾.

Cependant, une attention limitée est donnée pour appliquer ce phénomène dans les opérations industrielles. En fait, relativement peu de données ont été réalisées sur l'effet des divers sels sur l'extraction des non-électrolytes à partir de la solution aqueuse ⁽²⁸⁾.

I.2.4.1. Définition

L'addition d'un électrolyte (*sel*) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (*soluté*) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet de sel «*salting effect*». Ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentrations du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet «*salting-out*» et l'effet «*salting-in*», respectivement ⁽²⁷⁾.

Mathématiquement, l'influence de l'électrolyte sur la solubilité d'un non-électrolyte peut être exprimée par l'équation physique suivante qui est généralement connue sous le nom d'équation de Setschenow ⁽²⁹⁾:

$$\ln \frac{x_{2Aqu}^{\circ}}{x_{2Aqu}} = k_s x_{sAqu} \dots\dots\dots(I.31)$$

Où:

x_{2Aqu} et x_{2Aqu}° : les concentrations du non-électrolyte (soluté) dans la phase aqueuse avec et sans sel, respectivement, en équilibre avec la même concentration du soluté dans la phase organique.

x_{sAqu} : la concentration du sel dans la phase aqueuse.

k_s : une constante dépend du sel.

Une valeur positive pour cette constante indique le «salting-out», et une valeur négative indique le «salting-in».

Il doit noter que l'équation du *Setchenow* tient compte seulement pour des solutions contenant des concentrations élevées d'électrolyte (supérieur à 2 ou 3 M) ⁽²⁴⁾.

Des études initiales par *Brønsted* ont montré la valeur numérique de la constante du sel (k_s), qu'elle peut-être égale au produit de ses composants cationique et anionique, mais plus tard, le travail de *Larsson* et *Gross* a prouvé que cette constante être:

$$k = k^+ + k^-$$

Où : k^+ et k^- sont les constantes cationique et anionique du sel, respectivement.

Puisque les différents cations et anions ont des constantes du sel différentes, leurs combinaisons (tel que les différents sels) sont différées selon leurs proportions pour provoquer l'effet «salting-out». Ceci est dû à leur structure variable, leur taille, leur densité, hydratation et la constante diélectrique (également connu comme la polarisabilité) des sels ⁽²⁷⁾.

L'équation (I.32) de *Setchenow* est utilisée par *Swabb* et *Morgan* ⁽³⁰⁾ pour exprimer l'effet de sel :

$$\ln \left[\frac{(W_{2Aqu}/W_{1Aqu})^\circ}{(W_{2Aqu}/W_{1Aqu})} \right] = k_s \frac{W_{sAqu}}{W_{1Aqu}} \dots \dots \dots (I.32)$$

(W_{2Aqu}/W_{1Aqu}) : rapport des fractions massiques du soluté par le diluant dans la phase aqueuse.

(W_{sAqu}/W_{1Aqu}) : rapport des fractions massiques du sel par le diluant dans la même phase.

K_s : une constante.

Swabb et *Morgan* ⁽³⁰⁾, étudiaient l'effet du sulfate de sodium sur la distribution de l'acide acétique entre le benzène et l'éther isopropyl, pouvaient corréliser leurs résultats en utilisant l'équation de *Setchenow* ⁽²⁹⁾.

Sur la base de considérations thermodynamiques, d'autres expressions empiriques ont été aussi dérivées, dont l'une des plus importantes est celle de *McDevit* et *Long* ⁽³¹⁾ et qui est exprimée comme suit :

$$\ln \frac{x_{2Aqu}^\circ}{x_{2Aqu}} = k_s x_{sAqu} + k_c (x_{2Aqu} - x_{2Aqu}^\circ) \dots \dots \dots (I.33)$$

K_c et k_s sont des constantes.

On remarque qu'on trouve la même équation proposée par *Setchenow* si l'un des deux

termes suivants k_c ou $(x_{2Aqu} x_{2Aqu})$ est négligeable.

La corrélation des données d'équilibre pour les systèmes ternaires tombe dans deux catégories générales graphiques et mathématiques, les méthodes graphiques récapitulées par Treybal ⁽³²⁾ exigent beaucoup de données pour leurs applications réussies. Des corrélations mathématiques ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾ permettent d'exprimer les données d'équilibre comme fonction linéaire de deux variables de concentration. Cependant, la corrélation de Hand ⁽³⁵⁾ introduit la distribution du soluté comme variable :

$$\log \left(\frac{x_{2Org}}{x_{3Org}} \right) = \log A_0 + B_0 \log \left(\frac{x_{2Aqu}}{x_{1Aqu}} \right) \dots \dots \dots (I.34)$$

Avec :

x_{2Aqu} et x_{1Aqu} : sont les concentrations du soluté et de l'eau respectivement dans la phase aqueuse.

x_{2Org} et x_{3Org} : sont les concentrations du soluté et du solvant dans la phase organique. En exprimant les constants logarithmiques A_0 et B_0 comme des fonctions linéaires de la concentration en sel.

Eisen et *Joffe* ⁽³⁶⁾ ont repris cette dernière corrélation en l'exprimant comme suit pour les systèmes quaternaires en présence de sel :

$$\log \left(\frac{x_{2Org}}{x_{3Org}} \right) = a + bx_s + (c + dx_s) \ln \left(\frac{x_{2Aqu}}{x_{1Aqu}} \right) \dots \dots \dots (I.35)$$

x : la concentration du sel exprimé en (mole sel/mole d'eau), a , b , c et d sont des constantes qui dépendent de la nature du soluté et du sel ainsi que la température, ils sont indépendantes de la concentration du sel.

I.2.4.2. Théories de l'effet de sel

L'effet de l'addition des sels dans les solutions des non-électrolytes est très complexe, principalement parce qu'il existe un grand nombre de différents types d'interactions intermoléculaires qui sont produits entre l'ion et le solvant, l'ion et le non électrolyte et le non-électrolyte et le solvant.

Plusieurs théories qualitatives et quantitatives accentuent les différents interactions intermoléculaires ont été présentés dans ce qui suit.

* *Théorie d'hydratation:*

Cette théorie, qui constitue la plus ancienne et la plus simple explication de l'effet

«*salting-out*», montre que les ions en solution sont en attraction et sont par conséquent entourés par une couche des molécules d'eau, généralement ce processus désigné sous le nom d'hydratation ionique.

Quand un électrolyte (*sel*) est ajouté à une solution d'un non-électrolyte (soluté), ils se disputent entre eux sur les molécules d'eau. Comme prévu, la compétition est gagnée par les ions d'électrolyte (ou des ions avec une affinité relativement forte pour l'eau), et ceux du non-électrolyte (ou des ions avec une affinité relativement faible pour le solvant) perdent.

D'autre part, l'addition de l'électrolyte permettant au coefficient d'activité du non-électrolyte de se changer. L'augmentation du coefficient d'activité se nomme l'effet «*salting-out*» tandis que la diminution se nomme l'effet «*salting-in*». Selon la théorie d'hydratation, le «*salting-out*» est le résultat du changement de rôle des molécules d'eau qui, initialement, se comportaient comme des molécules de solvant. C'est dû de l'orientation préférentielle des molécules d'eau autour les ions du sel qui peut causer la diminution d'hydratation et par conséquent la solubilité des ions du non-électrolyte. Le nombre de molécules d'eau entourant chaque ion de sel est nommé *le nombre d'hydratation de l'ion*.

Bien que cette avère un succès considérable quand elle est appliquée aux solutions aqueuses des non-électrolytes, cependant, cette théorie n'explique pas la grande variation dans les nombres d'hydratation obtenu par l'effet «*salting-out*». On peut représenter cette théorie par un schéma simple dans la figure (I.3).

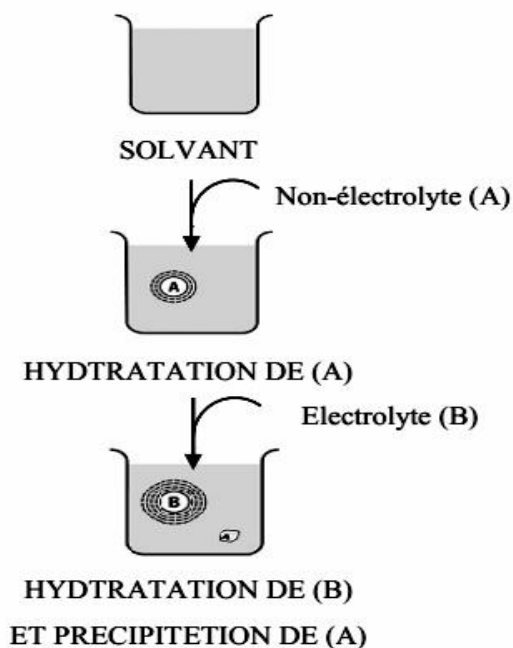


Figure (II.3): Représentation schématique de la théorie d'hydratation.

*** Théorie de dipôle d'eau :**

Pour surmonter le problème de «*salting-in*», *Kruyt* et *Robinson* en 1926 ont suggéré que la structure du solvant joue un rôle important dans la détermination des effets du sel, un facteur qui a reçu très peu d'attention jusqu'en 1945. La théorie a été en grande partie ignorée jusqu'en 1981, quand elle a été encore développée par *Treiner*, mais plus tard a été étendue dans les années 90 par autre chercheurs. Ils sont montrés que les variations des effets spécifiques des sels aux différents non-électrolytes pourraient résulter du fait que les dipôles d'eau autour un ion sont orientés. Ainsi, s'il y a une orientation préférée des molécules d'eau vers un soluté polaire, alors les ions du même signe devraient avoir une tendance de favoriser sa solubilité «*salting-in*», tandis que ceux du signe opposé, qui devrait orienter les molécules d'eau défavorablement, devraient avoir une tendance pour diminuer sa solubilité «*salting-out*». Ce modèle est illustré sur la figure (I.4). Il est également possible que la structure de l'électrolyte elle-même pu jouer un rôle axial en déterminant l'effet de sel.

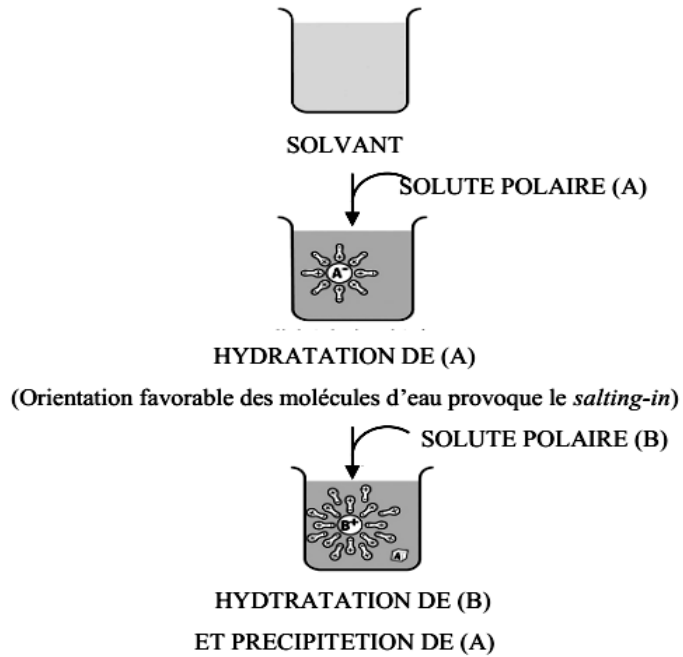


Figure (I.4): Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau.

* **Théorie électrostatique:**

La théorie électrostatique explique les effets du sel en basant sur le changement de la constante diélectrique de la solution. *Debye* et *McAulay* ⁽³⁷⁾, *Debye* et *Butler* ⁽³⁸⁾ ont dérivé des équations pour le calcul du coefficient d'activité des non-électrolytes dans les solutions diluées de sel. D'après leur équations, l'effet «*salting-out*» aura lieu si la constante diélectrique de la solution du non-électrolyte est inférieure que celle de l'eau, dans le cas contraire c'est l'effet «*salting-in*». Cette théorie prédise la dépendance de la constante du sel (k_s) avec la taille des molécules du non-électrolyte, c'est-à-dire le degré de «*salting-in*» des solutés non-polaires augmente avec la taille des ions. Ce modèle est montré dans la figure (I.5).

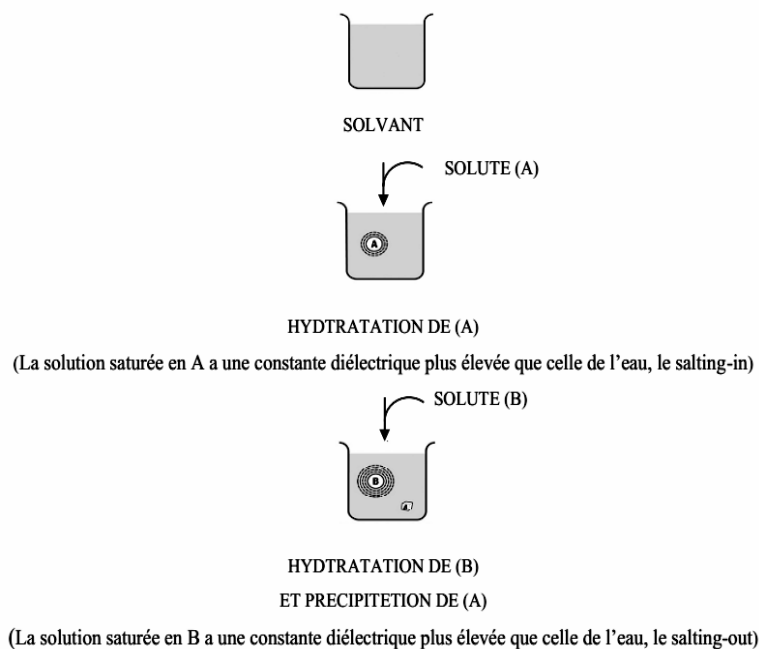


Figure (I.5): Représentation schématique de la théorie électrostatique.

*** Théorie de la pression interne:**

En 1899, *Euler* a fait une observation empirique que la dissolution aqueuse de l'acétate d'éthyle a causée un rétrécissement du volume d'eau. Il a également noté que l'ordre croissant de ces contractions de volume sur la dissolution des différents sels était reliée, dans le même ordre, à une augmentation de l'effet «*salting-out*». Plus tard, selon le concept de la pression interne proposé par *Tammann* ⁽³⁹⁾ et appliqué par *McDevit* et *Long*, une explication peut-être donnée par la contraction en volume totale lors de l'addition du sel dans l'eau. En d'autre terme c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvatations rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non-électrolyte et ayant pour résultat l'effet «*salting-out*».

Inversement, une augmentation du volume total lors de l'addition du sel produirait l'effet opposé connu comme «*salting-in*». Cette théorie est schématiquement représentée sur la figure (I.6).

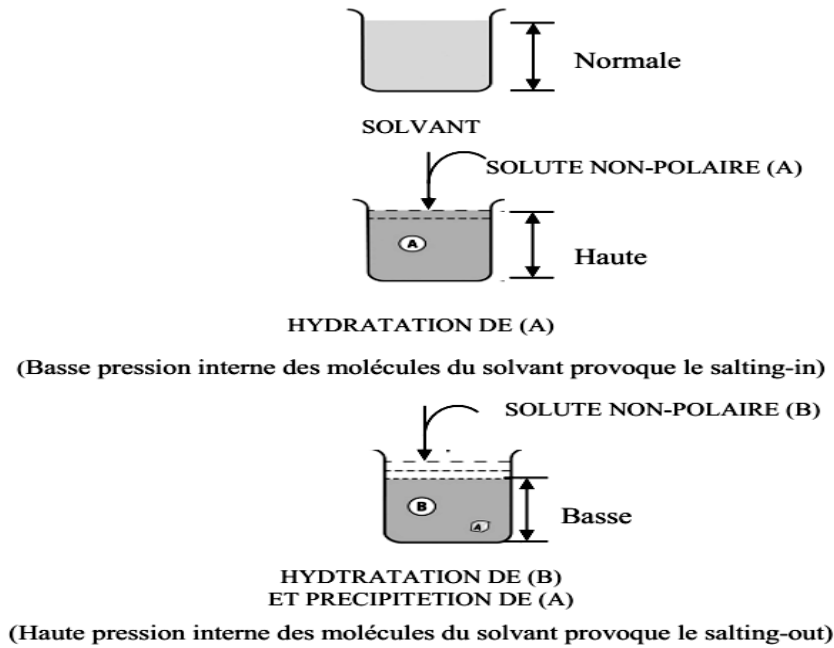


Figure (I.6): Représentation schématique de la théorie de la pression interne.

*** Théorie basée sur les forces de Van Der Waals:**

Cette théorie se base sur des interactions électrostatiques résultant entre les ions et les molécules neutres. Des telles interactions intermoléculaires, lesquelles connues par les forces de *Van Der Waals*, peuvent être groupées en deux types : attractives et dispersives. Ces derniers ont été suggérés pour jouer un rôle appréciable dans l'effet de sel. Une représentation schématique de la théorie des forces de *Van Der Waals* est présentée sur le schéma (I.7).

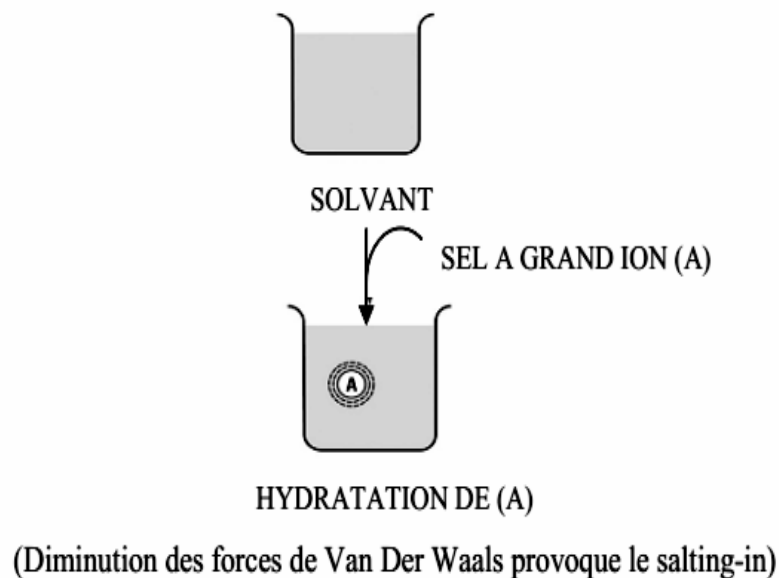


Figure (I.7): Représentation schématique de la théorie des forces de Van Der Waals.

Le concept des forces de *Van Der Waals* est soutenu par le fait qui a prévu l'effet «*salting-in*» des ions (également connu sous le nom d'hydrotropisme). Pour expliquer plus loin l'effet «*salting-in*», *Desnoyer et al* ont démontré que la dissolution des sels à grands ions augmente la structure d'eau, diminue l'entropie du système, laquelle augmente la solubilité, et par conséquent cause le «*salting-in*». La théorie basée sur les forces de *Van Der Waals* explique seulement l'effet «*salting-in*».

I.2.4.3. Signification générale de l'effet «*salting-out*»

Le phénomène «*salting-out*» est d'intérêt fondamental. Son étude peut fournir plusieurs informations d'importance théorique à comprendre la nature complexe des interactions entre les ions et les molécules du solvant.

Puisque le «*salting-out*» augmente la récupération des solutés, il a tout à fait beaucoup d'applications industrielles. Par exemple, il est employé pour la purification des produits chimiques (synthétiques et semi-synthétiques), pharmaceutiques, pétrolières et la purification des enzymes ⁽²⁸⁾.

I.2.5. Application de l'effet de sel

L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide a connu un grand développement, de par l'importance de ce phénomène et leurs applications dans divers secteurs : industriel, agricole, médical...etc. Ceci est aussi démontré par le grand nombre de travaux de recherches scientifiques menés au cours, qui sont rapportés dans la littérature et qui font intervenir ces espèces électrolytes.

Cependant, l'effet de sel sur la distribution du soluté entre deux phases liquides dans les opérations d'extraction a suscité peu d'attention où le seul travail sur l'utilisation de la solution de sel est dû à *Meissner et al* qui ont étudié la déshydratation extractive d'une solution d'éthyl-méthyl cétone dans l'eau par le chlorure de calcium. Ce type d'étude peut être d'une signification importante dans de tels systèmes où le soluté préfère la phase aqueuse à la phase organique. *Ramana Rao et Subba Reddy et al*, *Narayana et al* ont étudié l'effet de chlorure de sodium, chlorure de calcium, chlorure d'ammonium et sulfate de potassium sur la distribution de l'acide acétique entre la phase aqueuse et la phase de benzène. Dans le système étudié, l'augmentation de la concentration du soluté dans la phase du solvant s'est produite avec l'augmentation de la concentration en sel entre 10% et 20%. Les résultats ont montré que l'addition des sels peut changer favorablement la

sélectivité d'un solvant.

L'effet de chlorure de sodium, chlorure de lithium, chlorure de magnésium et le chlorure de potassium sur la distribution de l'acide acétique, l'acide propénoïque et l'acide butyrique entre la phase de benzène et la phase aqueuse à la température 25°C a été étudié par *Edwin et al*, *Maulin et al*. Ces derniers ont trouvé que pour tous les systèmes étudiés, le système (*Eau-Acide Acétique-Benzène*) exhibe une *solutropie* avec l'addition du chlorure de magnésium et l'effet du chlorure de lithium diminue avec l'augmentation du nombre d'atome de carbone dans l'acide carboxylique.

CHAPITRE II

MÉTHODES

EXPÉRIMENTALES

II. Méthodes expérimentales de l'étude de l'équilibre liquide-liquide

II.1. Produits chimiques utilisés:

II.1.1. le solvant

La butanone est un liquide limpide, incolore, volatil, dont l'odeur forte et plutôt sucrée rappelle celle de l'acétone et peut être détectée dès 5,4 ppm. Elle est très soluble dans l'eau et miscible à de nombreux solvants organiques usuels, éthanol et éther diéthylique notamment. Une des voies de synthèse de la butanone est l'oxydation du butan-2-ol en utilisant un catalyseur basé sur le cuivre, le zinc ou le bronze.

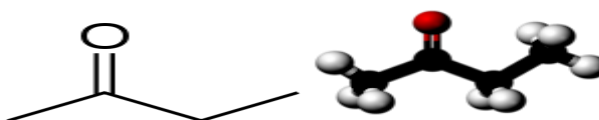
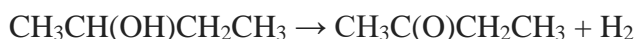


Figure (II.1) : structure de l'éthyl méthyl cétone (Butanone)

A/ Propriétés physiques

Tableau (II.1) : Caractéristiques de solvant utilisé

caractéristiques	Valeurs
Formule	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Etat Physique	Liquide
Masse molaire	72,1 g/mol
Densité	0,805
Solubilité	275 g/L
Point de fusion	- 86 °C
Point d'ébullition	79,6 °C
Indice de réfraction η_D^{25}	1,3769

B/ Propriétés chimiques

Dans les conditions normales d'emploi, la butanone est un produit chimiquement stable. Elle peut cependant réagir avec les oxydants puissants, comme les acides chromique et nitrique, ou les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. L'oxydation de la

butanone peut conduire à la formation de peroxydes en cas de stockage prolongé. La réaction du t-butoxyde de potassium solide avec une petite quantité de butanone liquide ou sous forme vapeur peut donner lieu à une inflammation en moins d'une minute. La substance peut également réagir violemment avec les hydrocarbures halogénés (par exemple le chloroforme) en présence d'une base forte (comme la soude ou l'hydroxyde de potassium). La butanone n'est pas corrosive pour les métaux mais attaque le cuivre en présence d'acétylène et de certaines matières plastiques.

C/ Utilisations

La butanone est principalement utilisée comme :

- ✦ solvant dans la fabrication d'adhésifs et de revêtements (en particulier vinyliques, nitrocellulosiques et acryliques) ;
- ✦ agent de déparaffinage des huiles minérales ;
- ✦ agent d'extraction de produits alimentaires ;
- ✦ intermédiaire de synthèse.⁽⁴⁰⁾

II.1.2. les sels

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques des sels utilisés ainsi que leur source et leur degré de pureté, et certaines de leurs propriétés physiques telles que la masse molaire et la densité

Tableau (II.2) : Caractéristiques des sels utilisés

Caractéristiques Substance	Pureté (%)	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Densité (d)	Indice de réfraction (η_{D20})
Eau distillée <i>H₂O</i>	–	ENPEC	18	0,998	1,332
Chlorure de sodium <i>NaCl</i>	99,5	BIOCHEM Chemopharma	58,5	–	–
Chlorure de potassium <i>KCl</i>	99,5	BIOCHEM Chemopharma	74,5	–	–
Chlorure de lithium <i>LiCl</i>	99,0	Chemopharma BIOCHEM	42,394	–	–

II.2. Mode opératoire

II.2.1. Courbe d'étalonnage du système *Eau-Butanone* à 25°C

A l'aide d'une pipette on a réalisé des mélanges binaires d'eau distillée et de butanone de composition bien déterminée, et on mesure l'indice de réfraction (n_D) de chaque mélange. On note pour chaque fois la composition et l'indice qui correspondent.

L'ensemble des résultats sont représentés sur la figure ci-dessous.

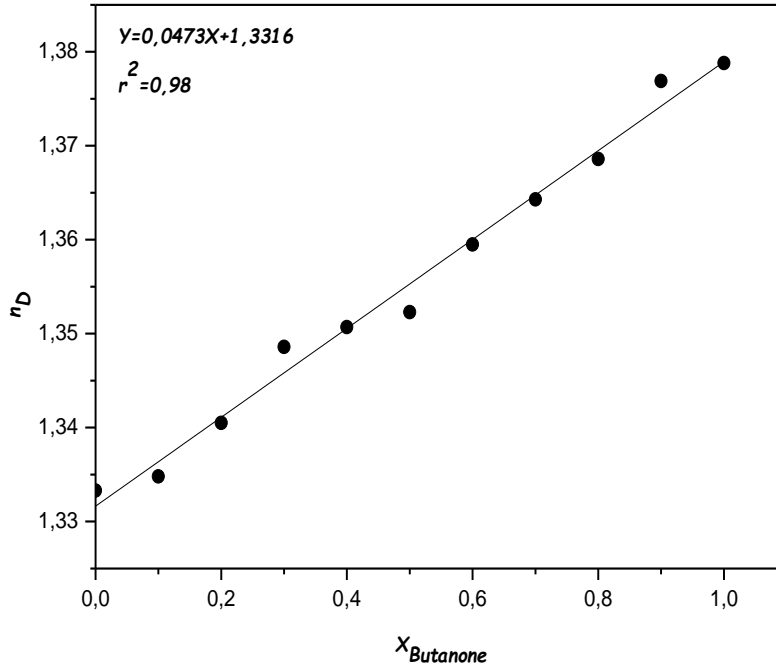


Figure (II.2) : courbe d'étalonnage du système binaire *Eau-Butanone* à 25°C

II.2.2. Construction des droites de conjugaison

Des quantités connues de solvant (*butanone*), de l'*eau* et du *sel* sont bien déterminées et mélangées dans un bécher à une température constante de 25°C. Le mélange est agité pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète du sel sur un agitateur magnétique (*Nahita* Modèle 690/1) et après 20 heures au repos dans des ampoules à décanter (*Nahita* d'une capacité de 250ml), les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées.

On peut déterminer la composition de chaque phase sans sel à partir de la mesure de l'indice de réfraction du mélange binaire (*eau+butanone*) après élimination de sel (par l'évaporation), en se référant à la courbe d'étalonnage tracée auparavant.



Figure (II.3) : Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

II.3. Fiabilité des données d'équilibres

La fiabilité des données expérimentales (tie-line) peut être vérifiée par l'application des corrélations d'*Othmer-Tobias* ⁽⁴¹⁾ et *Hand* ⁽⁴²⁾ avec des expressions définies par les équations (II.1) et (II.2), respectivement :

$$\ln \left[\frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[\frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right] \dots \dots \dots (II.1)$$

$$\ln \left[\frac{x_{21}}{x_{11}} \right] = a_2 + b_2 \ln \left[\frac{x_{23}}{x_{33}} \right] \dots \dots \dots (II.2)$$

Où : x_{11} et x_{21} sont les fractions massique de l'eau et le sel dans la phase aqueuse respectivement, tandis que x_{23} et x_{33} sont les fractions massiques de sel et de butanone dans la phase organique respectivement.

a_1 , b_1 , a_2 et b_2 sont les paramètres des corrélations d'*Othmer-Tobias* et de *Hand* respectivement. Ces paramètres seront présentés dans le chapitre suivant

CHAPITRE III

**DISCUSSIONS DES
RESULTATS**

III. résultats de l'équilibre liquide-liquide du système eau-MEK-sel

III.1. Solubilité des sels inorganique dans l'eau et butanone

Des solutions de composition variable et de concentration saturée sont préparées en mélangeant à 25°C le sel avec de l'eau et MEK jusqu'à dissolution complète. La nature du sel utilisé est présentée dans le tableau ci-dessous

Tableau (III.1) : La solubilité de NaCl, KCl et LiCl dans l'eau et MEK à T=20°C

sel	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans MEK
	(% massique)* Exp	(% massique) Lit	(% massique)*
NaCl	34.5	35.8	0.312
KCl	32.92	34.03	0.356
LiCl	-	76.9	-

III.2. Équilibre liquide-liquide du système Eau-MEK-SELS

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des systèmes EAU-MEK-SELS sont regroupés dans les tableaux (III.2), (III.3) et (III.4) et sont représentés dans les diagrammes d'équilibre (III.1), (III.2) et (III.3).

Tableau (III.2) : Données expérimentales pour le système (Eau+ éthylméthylcétone +NaCl) à 25°C.

Eau	MEK	NaCl	Water	MEK	NaCl
X ₁₁	X ₃₁	X ₂₁	X ₁₃	X ₃₃	X ₂₃
74.4	25.6	0.00	11.8	88.20	0.00
78.28	20.19	1.53	8.84	91.15	0.01
80.54	15.66	3.8	7.90	92.09	0.01
87.36	12.64	6.29	6.51	93.47	0.02
89.83	10.17	8.72	5.64	94.33	0.03
79.99	6.09	13.92	4.82	95.13	0.05
77.31	4.13	18.56	3.86	96.07	0.07
74.06	2.24	23.70	3.56	96.35	0.09
72.17	1.8	26.03	3.14	96.75	0.11

Tableau (III.3) : Données expérimentales pour le système (Eau+ éthylméthylcétone +KCl) à 25°C

<i>Eau</i>	<i>MEK</i>	<i>KCl</i>	<i>Water</i>	<i>MEK</i>	<i>KCl</i>
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
74.4	25.6	0.00	11.8	88.2	0.00
76.95	22.3	0.75	9.90	90.09	0.01
80.67	15.43	3.9	9.72	90.27	0.01
81.46	12.64	5.9	8.35	91.63	0.02
80.10	10.49	9.41	7.05	92.92	0.03
79.00	6.3	14.7	6.39	93.57	0.04
76.72	4.66	18.62	5.86	94.09	0.05
73.33	3.07	23.6	4.95	94.98	0.07
72.70	2.7	24.6	4.89	95.03	0.08
71.30	2.8	25.9	4.78	95.13	0.09

Tableau (III.4) : Données expérimentales pour le système (Eau+ éthylméthylcétone +LiCl) à 25°C

<i>Eau</i>	<i>MEK</i>	<i>LiCl</i>	<i>Water</i>	<i>MEK</i>	<i>LiCl</i>
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
74.4	25.6	0.00	11.8	88.20	0.00
81.64	17.12	1.24	8.10	91.87	0.03
83.88	12.50	3.62	7.16	92.78	0.06
84.200	9.73	6.07	5.85	94.06	0.09
84.11	7.71	8.18	4.97	94.91	0.12
82.93	3.94	13.13	4.40	95.44	0.16
80.05	1.92	18.03	4.66	95.14	0.20
75.99	0.41	23.60	4.49	95.29	0.22
73.61	0.15	26.24	4.26	95.49	0.25

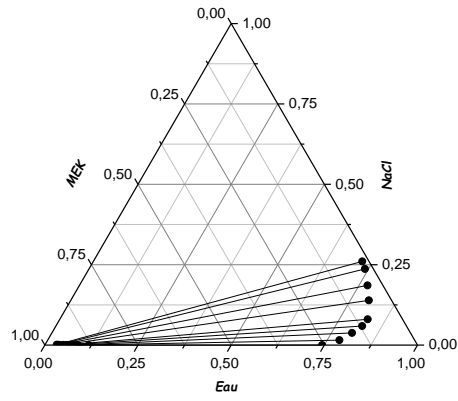


Figure (III.1): Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-MEK-NaCl, à 25°C

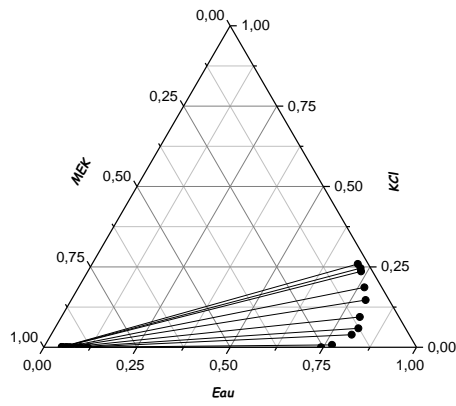


Figure (III.2): Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-MEK-KCl, à 25°C

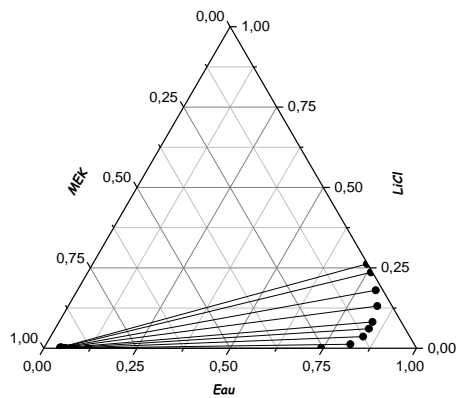


Figure (III.3) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-MEK-LiCl, à 25°C

III.3. Distribution de sel

La figure (III.4), montre la distribution des sels (KCl , $NaCl$ et $LiCl$), il peut être remarqué que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité des sels dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique. Notant bien d'après cette figure que la distribution pour le cas de $LiCl$ est plus grande que celle de KCl , $NaCl$ dans les mêmes phases.

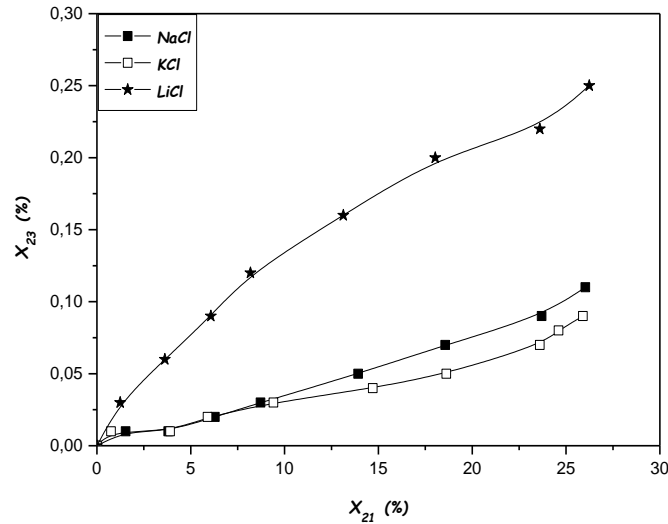


Figure (III.4) : Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, $Eau + MEK$ à $25^{\circ}C$.

III.4. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire $Eau+MEK$

Les figures (III.5) et (III.6) représentent la comparaison des effets engendrés par les trois sels KCl , $NaCl$ et $LiCl$ sur l'équilibre du système binaire $Eau+MEK$

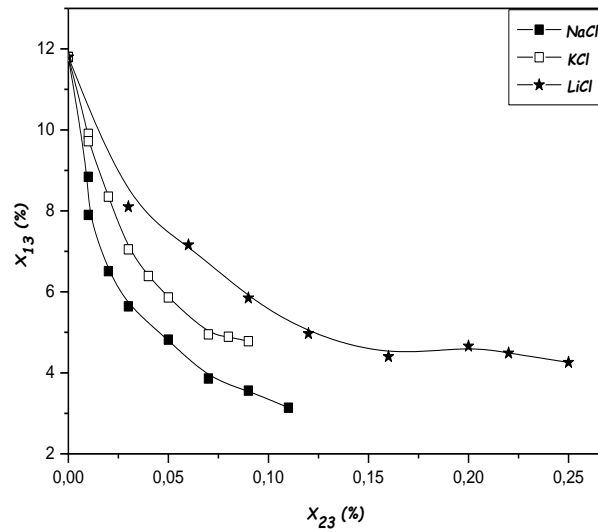


Figure (III.5) : Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, *Eau +MEK* à 25°C.

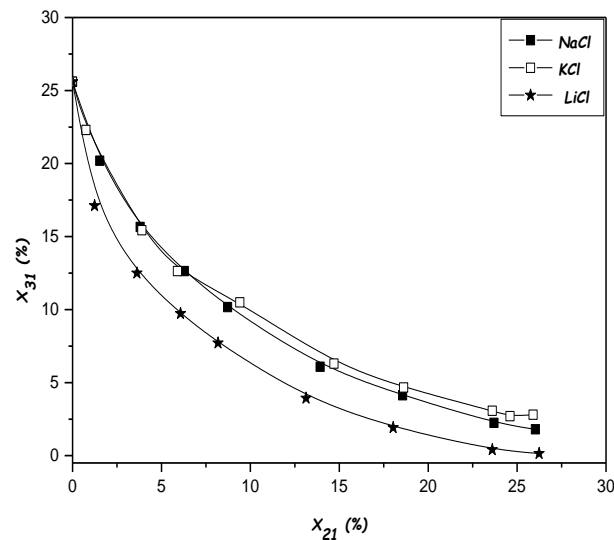


Figure (III.6) : 'Salting-out' efficacité pour le système *Eau +MEK*, à 25°C.

Les courbes de distributions représentées dans les figures pour les trois sels *NaCl*, *KCl* et *LiCl* respectivement, confirment que l'addition des sels a effectivement altéré la distribution de l'éthylméthylcétone (solvant) entre les deux phases liquides (engendré la diminution des solubilités mutuelles de l'eau et de l'éthylméthylcétone).

La figure (III.5) montre bien que la quantité d'eau diminue dans la phase organique avec l'augmentation de la concentration de sel.

La figure (III.6), montre bien que la diminution de la quantité de *MEK* dans la phase aqueuse et par conséquent son augmentation dans la phase organique. Ces résultats confirment que l'addition des trois sels (*NaCl*, *KCl* et *LiCl*), a provoqué le 'Salting-out' de *MEK* de la phase aqueuse vers la phase organique.

Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécule d'eau autour des molécules organiques à cause de la présence des espèces ioniques du sel. Les molécules d'eau se rassemblent autour des ions du sel encourageant ainsi la migration des molécules d'éthylméthylcétone vers la phase organique.

Nous remarquons aussi que le phénomène 'salting-out' de *MEK* par *LiCl* est plus prononcé par rapport au *NaCl* et *KCl*. Nous constatons aussi d'après la figure (III.6) une influence similaire des deux sels *NaCl* et *KCl* sur la distribution de *MEK* entre les deux phases. Ceci peut être expliqué par les faibles solubilités des deux sels dans la phase organique.

III.4.1. coefficient de distribution

L'évolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse est tracée sur la figure (III.7).

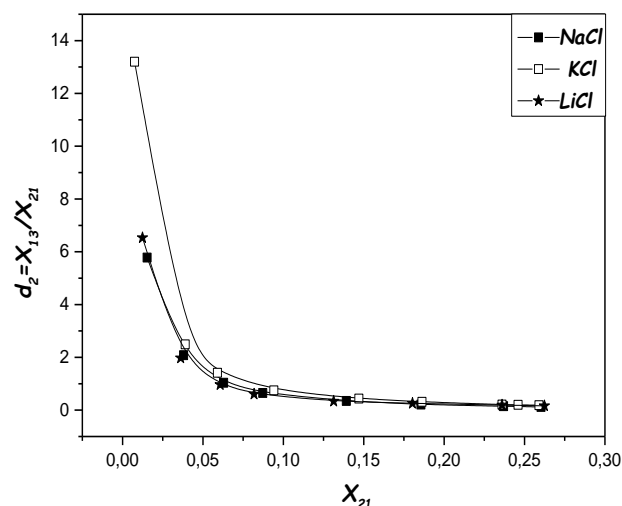


Figure (III.7): Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique en sel dans la phase aqueuse.

III.4.2. Facteur de séparation

D'après la figure (III.8) on constate que les valeurs expérimentales de facteur de séparation S avec le $LiCl$ sont supérieures aux autres sels ce qui confirme son efficacité pour la diminution de la solubilité du *butanone* dans l'eau.

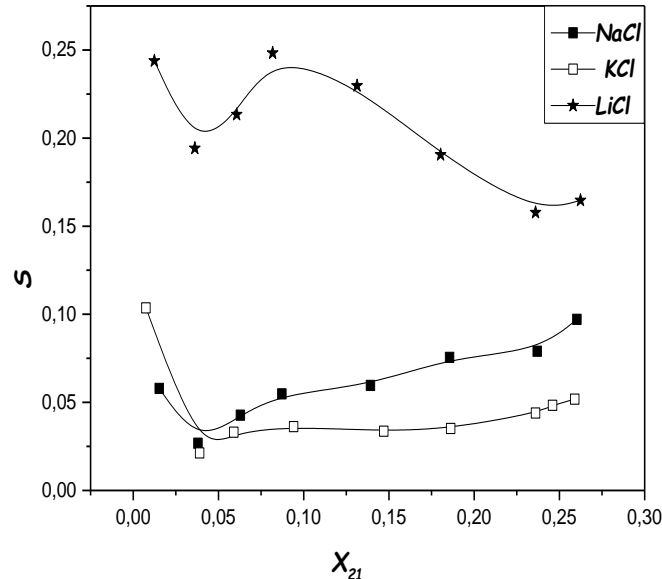


Figure (III.8) : Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse.

III.5. Modélisation des résultats expérimentaux

La fiabilité des données expérimentales (conodales), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, corrélation d'Othmer-Tobias et Hand. Les coefficients ainsi que les facteurs de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés graphiquement et les différentes valeurs obtenues sont regroupés dans le tableau (III.5). Un facteur de corrélation (R^2) proche de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Les figures (III.9) et (III.10) représentent les courbes de fiabilité de corrélation de *Hand* et *Othmer-Tobias* pour les trois systèmes étudiés.

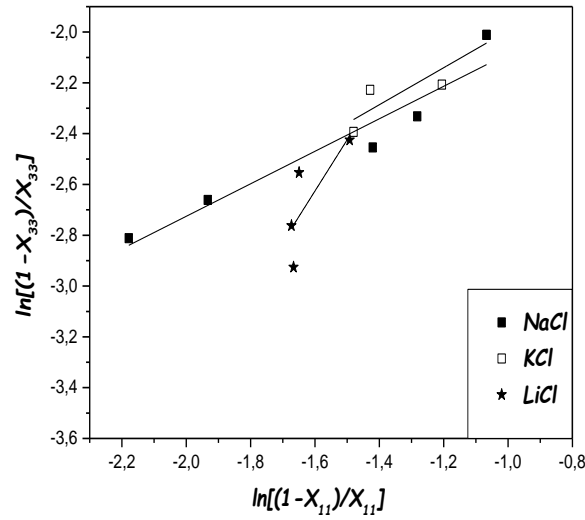


Figure (III.9) : Corrélation d'Othmer-Tobias de pour le système Eau +MEK, à 25°C.

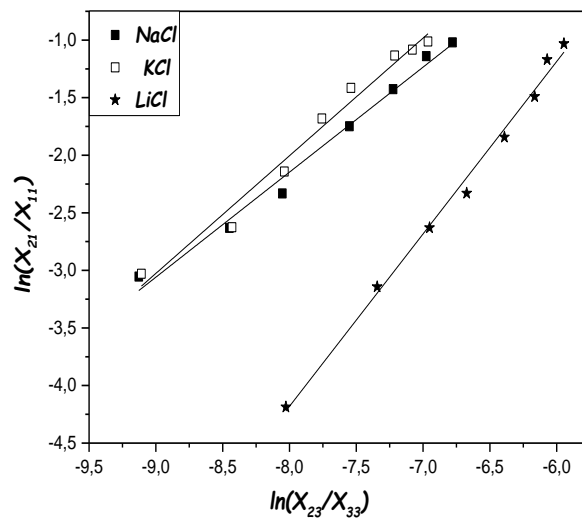


Figure (III.10) : Corrélation de Hand pour le système Eau +MEK, à 25°C.

Tableau (III.5) : Résultats de corrélation pour le système Eau +MEK+sel, à 25°C.

Système	Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
	$y = a + b*x$		
<i>Eau+MEK+ NaCl</i>	a=-1,44573	a=5,14973	
	b=0,63982	b=0,91208	
	R ² =0,89769	R ² =0,98524	
<i>Eau+MEK+ KCl</i>	a=-1,26589	a=6,17009	
	b=0,72877	b=1,0218	
	R ² =0,72068	R ² =0,97599	
<i>Eau+MEK+ LiCl</i>	a=0,59776	a=7,79787	
	b=2,01465	b=1,49731	
	R ² =0,41578	R ² =0,9925	

D'après les valeurs du facteur de corrélation R² montrés dans le tableau (III.5) et les figures (III.9) et (III.10), on peut conclure que la corrélation de *Hand* semble être la mieux indiquée pour représenter les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes étudiés que la corrélation d'*Othmer-Tobias*.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les solutions aqueuses contenant les sels, sont d'une grande importance vis-à-vis des procédés de séparation, et ce en raison du fait que la présence d'un sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système. L'effet de sel est fréquemment utilisé en raison de sa commodité d'emploi et du faible besoin d'énergie pour sa mise en œuvre.

L'accent est mis, dans ce mémoire sur l'étude des caractéristiques de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide. Il s'en suit que la distribution permanente du soluté entre raffinat et extrait, pour ces différents systèmes nous a permis de mettre en évidence l'effet « *Salting-out* ».

Notre étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de sel dans le cas de système binaire partiellement miscibles.

Nous avons étudié le système binaire : *Eau/éthylméthylcétone (MEK)*, en présence de sels tels que le chlorure de potassium (*KCl*), le chlorure sodium (*NaCl*) et le chlorure lithium (*LiCl*) à 25°C.

Pour cela nous avons pu remarquer, que l'augmentation de pourcentage de sel (*NaCl*, *KCl* ou *LiCl*) a bien favorisé l'extraction du solvant (*MEK*) de la phase aqueuse vers la phase organique dont le « *Salting-out* » dans le cas du *LiCl* est le plus important que les autres sels.

Bibliographie

Références

1. **.N, Bourayou.** *Etude Expérimentale de l'effet du sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles*. Constantine : Université Mentouri, 2011.
2. **BUCH, Arnaud.** *ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL(II) PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET UN MELANGE DE 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET D'ACIDE DI-2-(ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE*. UNIVERSITE PARIS 6 : s.n., 2001.
3. **.S.M, Waals.** *Chemical Process Equipments-Selection and Design*. Ed. Elsevier, : s.n., 1990. pp. 483-485.
4. **Humphrey .J.L, Keller II .G.E.** *Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement*. s.l. : Ed. Dunod, 2001. pp. 105-108,112-114.
5. **Richardson .J.F, Harker .J.H, Backhurst .J.R.** *Chemical Engineering*. 5. Ed. Butterworth-Heinemann : s.n., 2002. pp. 721-728. Vol. 2.
6. **.J.P, Wauquier.** *Le raffinage de pétrole : procédés de séparation*. s.l. : Ed.Technip, 1998. pp. 65-67.
7. **Barceló .D, Petrović .M.** *Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle*. s.l. : Ed. Elsevier, 2007. pp. 189-190.
8. **Lo .T.C, Baird .M.H.I and Hanson .C.** *Handbook of Solvent Extraction*. New York, NY USA : Ed. John Wiley & Sons, 1983.
9. **Grievink .J, Schijndel .J.V,** **European Symposium on Computer Aided Process Engineering-12**. s.l. : Elsevier, 2002. pp. 313-315.
10. **Barkat, D.** *U.S.T.M.B*. Oran, Algérie : s.n., 2001.
11. **B.Idrissi, A.** *Thèse Doctorat en Sciences des Agroressources*. Université Toulouse, : s.n., 2006.
12. **KERTES AS, KING CJ.** *Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids*. 28. 1986. pp. 269-282.
13. **RW, CUSACK.** *Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction*. 1996. pp. 56-63.
14. **CUSACK RW, GLATZ DJ.** *Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems*. 1996. pp. 94-103.
15. **AIRES BARROS MR, CARBAL JMS.** *Liquid-Liquid Extraction. Recovery Process for Biological Materials*. s.l. : John Wiley & Sons, 1993. p. 223;246.

16. **G, KIRSCH T and MAURER.** *Distribution of Citric, Acetic and Oxalic Acid between Water and Organic Solutions of Tri-n-Octylamine.* 1998. pp. 235-266.
17. **SABOLOVA E, SCHLOSSER S, MARTAK J.** *Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water + Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant.* 46. s.l. : J Chem Eng, 2001. pp. 735-745.
18. **DONG HH, YEON KH, WON HH.** *Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping.* *Korean journal of chemical engineering.* 1998. pp. 528-533.
19. **A, SENOL.** *Extraction Equilibria of Nicotinic Acid Using Alamine 336 and Conventional Solvents: Effect of Diluent.* s.l. : Chem Eng Journal, 2001. pp. 155-163.
20. **Zemaitis .J.F, Clark .D.M and Rafal .M.** *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics.* s.l. : Design Institute for Physical Properties (DIPPR), 1986.
21. **Robinson .R.A, Stokes .R.H.** *Electrolyte Solutions.* 2. London : s.n., 1965.
22. **Wilczek-Vera .G, Rodil .E, Vera .J.H.** *A Complete Discussion of Rationale Supporting the Experimental Determination of Individual Ionic Activities.* 2006. pp. 33-45. 244.
23. **.R, Inchekel.** *Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures.* s.l. : Ecole des Mines,, 2008.
24. **Hribar .B, Southall .N.T, Vlachy .V and Dill .K.A.** *How Ions Affect the Structure of Water.* s.l. : J. Am. Chem. Soc, 2002.
25. **.J.C, Lee .S.H and Rasaiah.** *Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility.* s.l. : J.Phys. Chem, 1996.
26. **Govindarajan .M, Sabarathinam .P.L.** *Salt effect on liquid-liquid equilibrium of the methyl isobutyl ketone-acetic acid-water system at 35°C.* s.l. : Fluid Phase Equilibria, 1995. pp. 269-292. 108.
27. **Grover .P.K, Ryall .R.L.** *Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences.* s.l. : Chemical Reviews, 2005.
28. **Setschenow .J.Z, Anorg. Allg. Chem.** 1926.
29. **Swab .L.E, Morgan .E.L, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.** 1952. pp. 48-40.
30. **.W.F, McDevit.** s.l. : Long .F.A, J. Am. Chem, 1958.
31. **.R.E, Treybal.** *Liquid Extraction.* 2. New York : McGraw-Hill, 1963. pp. 29-30.
32. **.J, Bachman.** *Ind. Eng. Chem. Ana.* 12. 1940. pp. 38-39.
33. **.T.F, Brown.** *Ind. Eng. Chem.* 1948.
34. **Hand .D.B, J. Phy. Chem.** 1930.

35. **Eisen .E.O, Joffe .J.** *J. Chem. Eng.* 1966.
36. **Meniai .A.-H., Bourayou .N.** *Effect of calcium chloride on the liquid-liquid equilibria of the water–acetone system.* 2007. pp. 198–204.
37. **.J.A.V, Buter.** *J. Phys. Chem.* 1929.
38. **.G.Z, Tamman.** *Anorg. Allg. Chem.* 1926.
39. **.N, Boukhalfa.** *Validation d'un modèle thermodynamique pour les électrolytes dans des solutions aqueuses et mélange de solvant.* Constantine : Université Mentouri, 2006. thèse de Doctorat.
40. *Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES.* s.l. : <http://www.inrs.fr/fichetox>.
41. **D.F. Othmer, P.E. Tobias.** *Liquid -liquid extraction data -toluene and acetaldehyde systems.* s.l. : *Ind. Eng. Chem.* 346: 90-692, 1942.
42. **Hand, D.B.** *Dimeric distribution.* s.l. : *J. Phys. Chem.* 34: 1961-2000, 1930.