

## Chapitre II : Echange de matière

### Extraction liquide liquide

#### 1 Terminologie

- Soluté : constituant à extraire
- Diluant: liquide contenant les solutés
- Solution: ensemble soluté + diluant
- Solvant: liquide destiné à extraire les solutés
- Extrait : phase issue de l'opération contenant les solutés extraits. Cette phase est riche en solvant.
- Raffinat : phase résiduelle épuisée en soluté. Cette phase est riche en diluant.
- Phase lourde : phase ayant la plus grande masse volumique.
- Phase légère : phase ayant la plus faible masse volumique.
- Phase aqueuse/Phase organique : ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant.
- Un azéotrope est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe.
- Désextraction : Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3ème phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique
- Extractant : un composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique

#### 2 Définition

L'extraction liquide/liquide (ou LLE) est l'une des techniques de séparation d'échantillons les plus anciennes. Elle permet, par un procédé physique, de purifier ou d'extraire des classes de composés (ou solutés) de la matrice (ou éluant) dans lequel ils sont solubilisés. Le solvant d'extraction ne doit pas être miscible avec l'éluant tout en solubilisant le maximum de solutés.

#### 3 Principe de l'extraction liquide-liquide

C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide  $L_0$  vers un autre liquide non miscible  $S_0$  (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R). La solution initiale  $L_0$  et le solvant pur  $S_0$  sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations 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

## Chapitre II : Echange de matière

### Extraction liquide liquide

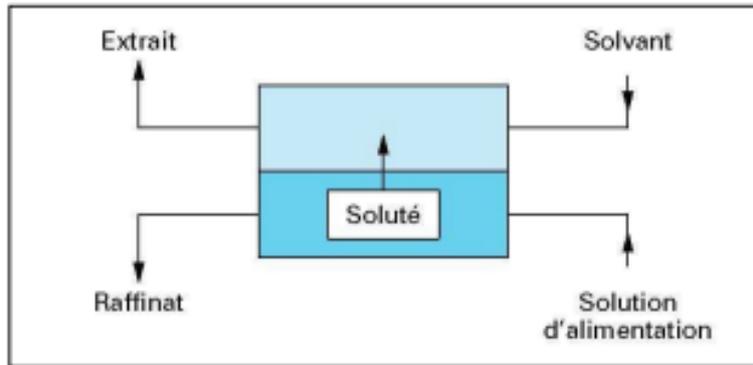


Figure 1 Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

#### 4 Paramètres de l'extraction

##### 4.1 Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé ; à une température donnée.

Il est donné par la relation :

$$D = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aq})} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$$

où  $C_M$ : la concentration du métal M,

$m_i$  et  $m_f$  : les masses initiale et finale du métal

M dans la phase aqueuse,

$V_{\text{aq}}$  et  $V_{\text{org}}$  : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

##### 4.2 Rendement ou efficacité d'extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%). Le rendement d'une extraction (R%) est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique

$$R = 100 C_{M(\text{org})} V_{\text{org}} / [(C_{M(\text{org})} V_{\text{org}}) + (C_{M(\text{aq})} V_{\text{aq}})]$$

où 
$$R = 100D / [D + (V_{\text{aq}} / V_{\text{org}})]$$

La relation entre D et R est la suivante

## Chapitre II : Echange de matière

### Extraction liquide liquide

$$D = R / (100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org}$$

#### 4.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) de deux éléments (M et N) est défini par le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N$$

Basée sur le fait de la séparation d'un mélange liquide constitué de plusieurs composants en le traitant avec un autre liquide qu'on appelle dissolvant, une séparation basée sur la différence de solubilité dans le solvant des divers constituants. Les deux liquides constituent généralement une émulsion c'est-à-dire liquide non miscibles.

#### 5 Différents types d'extraction liquide- liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide.

##### 5.1 Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés extraction ou un lavage.

##### 5.2 Extraction multiple

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

**a. Extraction discontinue :** on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.

**b. Extraction continue :** elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.

**c. Extraction chromatographique :** la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

#### 6 Classifications et mécanismes des systèmes d'extraction

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction

##### 6.1 Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés. L'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où Ex : le composé organique extractant,

M<sup>m+</sup> : l'ion métallique à extraire,

X<sup>-</sup> : l'anion qui lui est associé,

— : phase organique

## Chapitre II : Echange de matière

### Extraction liquide liquide

Le coefficient stœchiométrique n de l'espèce Ex peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction en portant Log D en fonction de Log [Ex] et en gardant la concentration en métal constante.

#### 6.2 Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



Et le coefficient de distribution s'écrit :

$$\text{Log } D = \text{Log } K + (m+n) \overline{\text{Log } HE} + m \text{pH}_e$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction.