

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

Université DE Blida 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Science et génie de l'environnement

Thème :

**Elimination de l'acide salicylique dans les milieux aqueux par extraction
physique liquide-liquide :**

Application de l'effet de sels

Présenté par :

- Zid Amina
- Mahomed Lyudmila Cleyde

Encadré par :

Dr. N-Bouraiou ep Euchi

Promotion : 2019/2020

REMERCIEMENT

Nous remercions d'abord ALLAH tout puissant qui nous a donné le privilège et la chance d'étudier et qui nous a permis d'arriver un jour à la réalisation de ce travail

Je tiens à remercier profondément et chaleureusement la personne qui a accepté de me confier ce sujet Mme Bouraiou Nabila professeure à l'Université de Blida. Aussi, pour la qualité d'encadrement et pour sa disponibilité. Son soutien, l'étendue de ses connaissances scientifiques, ainsi que sa capacité à trouver des solutions aux problèmes ont permis l'aboutissement de ce travail. Je le remercie également pour les remarques très pertinentes qui ont découlé de la relecture très attentive de ce manuscrit.

Enfin nos remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère mère

A mon cher père

A mes frères et sœurs

A mes chats

A ma belle mère

A tous mes amis

Amina Zid

DEDICACES

Je dédie ce mémoire

A mon père, Mahomed Tamimo, pour son indéfectible assistance, pour son soutien tout le long de ma formation. Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, amour, admiration et considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

A ma mère Claudia Notiço, qu'a disparu trop tôt mais elle a toujours avec moi, j'espère que du monde qui est sien maintenant, elle apprécie cet humble geste comme reconnaissance de mon amour.

A mes frères Tamimo, Noorman, Nichole, pour l'amour, l'encouragement et pour la force que vous ma donne dans toute ma vie, sans oublie mes petites Tamirez, Adressa, Nurath.

A mes amis, que m'encourage durant ces années d'études, et pour votre amitié.

A toute ma famille, et

A tous ceux qui me sont chers.

Merci

" Le succès n'est pas final, l'échec n'est pas fatal, c'est le courage de continuer qui compte. "

Lyudmila Mahomed

المخلص

يتعلق هذا العمل بدراسة تأثير الاملاح على استخراج السوائل السائلة، بما في ذلك نظم النقل غير السليم جزئيا لازالة الملوثات من وسائط الاعلام المائية. يمكن أن يؤثر وجود الملح على قابلية الذائبيّة لأحد المكونات (المذاب) في مادة أخرى وتستند الدراسة إلى مختلف البارامترات التي تؤثر على تقنية استخراج السوائل، (مذيب)، وذلك بزيادة أو تقليل درجة ذائبيها أي نوع مذيب الاستخراج؛ التركيز الأولي للملوث في المحلول المائي؛ نسبة المذاب/المذاب؛ الرقم الهيدروجيني للوسط؛ وقد أتاح لنا وقت الاتصال ... وما إلى ذلك. تعتمد هذه الدراسة أيضًا على بعض العمل الذي تم إنجازه في هذا المجال التوليف البيولوجرافي تسليط الضوء على كفاءة استخراج السوائل لإزالة الملوثات (المذاب)، خاصة عند تحسينها باستخدام الأملاح

الكلمات الرئيسية

حمض الساليك، استخراج السائل، التلوث، الأملاح، المذاب/المذاب

RESUME

Le présent travail concerne l'étude de l'influence de sels sur l'extraction liquide-liquide faisant intervenir des systèmes ternaires partiellement miscible pour l'élimination des polluants à partir des milieux aqueux. En effet la présence du sel peut influencer la solubilité d'un constituant (soluté) dans un autre (solvant), en l'augmentant ou en la diminuant.

L'étude repose sur les différents paramètres influençant la technique d'extraction liquide-liquide à savoir le type de solvant d'extraction ; la concentration initiale du polluant dans la solution aqueuse ; le rapport soluté/solvant ; le pH du milieu ; le temps de contact ...etc. Cette étude est base aussi sur quelques travaux qui ont été effectués dans ce domaine. La synthèse bibliographique nous a permet de mettre en évidence l'efficacité d'extraction liquide-liquide pour éliminer des polluants (soluté) surtout lorsqu'elle améliorée avec des sels.

Mots clés

Acide salicylique, extraction liquide-liquide, pollution, sels, soluté/solvant.

ABSTRACT

This This work concerns the study of the influence of salts on liquid-liquid extraction involving partially miscible ternary systems for the removal of pollutants from aqueous media. The presence of salt can influence the solubility of one constituent (solute) in another (solvent), by increasing or decreasing it. The bibliographic synthesis allowed us to highlight the different parameters influencing the liquid extraction technique, namely the type of extraction solvent; the initial concentration of the pollutant in the aqueous solution; the solute/solvent ratio; the pH of the medium; the contact time ... etc. the various works concerned with the elimination of the different pollutants (solutes) through the technique of liquid-liquid separation in the absence and in the presence of salts shows the effectiveness of this technique.

Keywords :

Salicylic acid, liquid-liquid extraction, pollution, salts, solute/solvent

Table de matières

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
List des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I:Généralités sur la pollution	
I.1.Introduction.....	3
I.2.Définition de pollution.....	3
I.3. Types de pollution.....	4
I.4. Les sources de la pollution de l'eau.....	5
I.5. Principaux polluants des eaux.....	7
I.6. Les principaux types de polluants.....	9
I.7. Rejets pharmaceutiques.....	11
I.8. Consequences de la pollution.....	16
I.9.L'acide salicylique.....	17
Chapitre II: Technique de séparation de l'extraction liquide-liquide par solvant	
II.1. Introduction.....	22
II.2. Principe de l'extraction liquide-liquide :.....	23
II.3. Parametre caracterisant l'efficacite d'extraction liquide-liquide.....	25
II.4. Classification de solvants.....	27
II.5. Criteres du choix solvants.....	28
II.6. Efficacite de solvants.....	28
II.7. Regeneration du solvant.....	29
II.8. Proprietes physico chimiques.....	29

II.9. Propriétés environnementales.....	30
II.10. Propriétés économiques.....	30
II.11. Application de l'extraction liquide-liquide.....	30
II.12. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide.....	32

Chapitre III : Revue bibliographique

III.1. Application de l'extraction liquide-liquide.....	34
III.2. Application de l'effet de sel sur l'extraction liquide-liquide.	38
Conclusion générale.....	41
Références bibliographiques.....	44

Table des figures

Figure I.1 : Les différents types des polluants chimiques	11
Figure I.2 : Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique	14
Figure I.3 : La formule chimique acide salicylique.....	17
Figure I.4 : Synthèse de l'acide salicylique par réaction de Kolbe	19
Figure II.1 : présentation d'une extraction liquide-liquide.....	23
Figure II.2 : Schéma du principe de l'extraction liquide-liquide	24
Figure II.3 : courbe de partage ou de distribution.	26

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Origines et natures de différentes sources de pollution.....	9
Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques d'acide salicylique.....	18
Tableau 2. 1 : Applications de l'extraction liquide-liquide	31

Abréviations

A : Absorbance

Al : Aluminium

Al (HO)₃ : Hydroxyde Aluminium

°C : degrés Celsius

Cd : Cadmium

CO₂ : Dioxyde de carbone

C_{Ph/DCM} : Concentration du Phénol dans le Dichlorométhane

D₂EHPA : Di-(2-ethylhexyl) Phosphorique

DCE : dichloroéthane

DCM : dichlorométhane

H₂CO₃ : Acide carbonique

H : Hydrogène

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Hg : Mercure

ICPE : Installations Classes pour la Protection de l'Environnement

K : Coefficient de Partage

MES : Matières en Suspension

NO: Ozone

NO₂: Oxydes d'ozone

PCB: Poly ChloBiphenyles

PF₆ : hexafluorophosphate

pH : Potentiel Hydrogène

Pb : Plomb

R: rendement (%)

TBP: TributylPhosphate

TBT: Tributyltin

TOP: Tri-iso-octyl-phosphate

TOPO : Tri-N-octyl-Phosphine

UV : ultraviolet

λ : la longueur d'onde

% : Pourcentage

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la pollution de l'environnement cause beaucoup de problème dans le déséquilibre écologique. En effet, le problème de la pollution de l'eau, par exemple, par les matières organiques, les pesticides et les ions de métaux lourds devient le plus en plus critique, puisqu'elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

La récupération et l'élimination des matières organiques contenus dans diverses sources est une opération de grande importance pour l'industrie pour éviter la contamination des eaux et pour l'environnement. Cette opération est rendue possible grâce à l'utilisation du procédé de séparation parmi les quelle l'extraction liquide-liquide ou l'extraction par solvant.

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilise à l'échelle industrielle, dans les domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire.

L'acide salicylique est relativement peu répandu sur la terre. C'est une substance d'une grande importance dans le secteur industriel ainsi que pour le domaine médical. Contrairement à l'eau qu'un des éléments les plus répandus sur la terre 70% du globe est recouvert d'eau et elle est indispensable à toute vie. En même temps les eaux sont touchées par la pollution, qui peut entraîner un véritable danger pour l'écosystème.

Dans les dernières années, plusieurs chercheurs sont intéressés à l'élimination des polluants organique en utilisant différentes techniques de séparation comme l'extraction par solvant, l'extraction par membrane, adsorption sur des phases solides et l'oxydation et traitement biologique. Dans ce cas, l'extraction par solvant est la méthode le plus rentable soit pour la production du l'acide salicylique (polluant organique), pur et de ses dérivés soit pour la purification des autres substances.

Les solutions aqueuses contenant des électrolytes non volatiles, particulièrement des sels, ont une grande importance dans le domaine du génie des procédés 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 les molécules organiques.

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés par la technique de séparation extraction liquide-liquide ou par solvant pour suivre l'élimination d'un polluant organique. L'acide salicylique est utilisé en médecine pour ses propriétés antalgique et anti-inflammatoire. En s'intéresse à l'étude de l'élimination de cette substance organique du milieu aqueux par extraction liquide-liquide et en appliquant l'influence de l'addition des sels sur la distribution de l'acide salicylique.

Ce mémoire est composé de deux parties et comment problématique, améliorer le rendement d'extraction conventionnelle de l'acide salicylique et en ce cas en a utilisé une nouvelle technique d'extraction sous irradiations ultrasons.

- La première partie est une étude bibliographique qui comporte deux chapitres. Dans le premier chapitre de mémoire en présentant des généralités sur la pollution des milieux aqueux, une synthèse sur le polluant (acide salicylique), en soulignant les propriétés et l'importance. Le deuxième chapitre est consacré à une recherche sur l'extraction liquide-liquide comme une technique de séparation ainsi que leurs efficacités dans la dégradation de différentes matières organiques dans l'eau.

Enfin, ce travail sera finalisé par une conclusion générale où elle regroupe l'essentiel des résultats envisagés au cours de cette synthèse bibliographique ainsi des perspectives et recommandation.

CHAPITRE I

LA POLLUTION DANS LES REJETS PHARMACEUTIQUES

I.1. Introduction

La pollution environnementale est une altération défavorable de l'environnement, attribuable en grande partie ou complètement à l'action de l'homme, à travers des effets directs ou indirects dus à des changements de la gestion d'énergie, du niveau de radiations, de la composition physique et chimique et de l'abondance des organismes.

Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement.

Pour que l'écosystème ne soit pas déséquilibré, il faut que la quantité de l'eau soit préservée, parce qu'elle est une substance unique et que on peut renouveler et nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter (par le procès de sédimentation) ou décomposition, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents dans les concentrations dangereuses. Pour cela l'être humaine général doit travailler pour arriver à ne pas déverser les différents types de déchets dans la nature et trouver des mécanismes pour extraire les différents types de polluants qui contaminent actuellement les différents milieux aquatiques.

I.2. Définition de la pollution

La Pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle [1].

I.3. Types de pollution

I.3.1. Pollution de l'air

La pollution atmosphérique est définie comme la présence d'impuretés dans l'air pouvant provoquer un gêne notable pour les personnes et un dommage aux biens. La pollution atmosphérique est donc fortement influencée par le climat et tout particulièrement par le vent, la température, l'humidité et la pression atmosphérique. Des pics de pollution atmosphérique ont souvent lieu en été. Les principaux polluants atmosphériques sont les particules fines, le dioxyde de soufre (SO₂), l'ozone, les oxydes d'azote (NO et NO₂), les composés organiques volatils (COV) [1].

I.3.2. Pollution des sols

La pollution de sol peut être définie ou locale, d'origine industrielle, agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation les cultures poussant sur ces sols d'autre part [1].

I.3.3. Pollution des milieux aqueux (Pollution des eaux)

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur Terre. La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, qu'ils s'agissent des eaux superficielles, souterraines ou des eaux de mers, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel.

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour nous fournir les aliments et biens dont nous avons besoin [2].

I.3.4. Type de pollution (classification selon la répartition géographique)

On a deux types de pollution selon la répartition géographique : pollution diffuse et ponctuelle.

I.3.4.1. Pollution ponctuelle

Pollution ponctuelle est une pollution provenant d'un site facile à localiser, et peut être par exemple le point de rejet d'un effluent ou une zone contaminée. C'est une source fixe et généralement d'émission polluantes importantes [3].

I.3.4.2. Pollution diffuse

Sont des pollutions dues non pas à des rejets ponctuels et identifiables, mais à des rejets issus de toute la surface d'un territoire et transmis à l'environnement de façon indirecte. Les sources diffuses se caractérisent par des apports de substances émises par des sources mobiles, des sources couvrant de larges étendues ou un grand nombre de sources de pollution d'émission faible. Les pollutions par des sources ponctuelles sont souvent plus faciles à traiter (en installant par exemple un filtre au niveau du tuyau par lequel les produits polluants sont rejetés dans le milieu naturel), alors que les émissions polluantes provenant de sources diffuses sont difficiles à recenser, à mesurer et donc à contrôler [3].

I.4. Les sources de la pollution des eaux

Dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les trois états : solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux [2].

I.4.1. Source urbaine ou domestique

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [2].

I.4.2. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Si la source domestique est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du procédé industriel. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions diverses :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires),
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie),

- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries),
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissements des centrales thermiques),
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Les sources industrielles dans les eaux ont beaucoup diminué, résultant d'un effort d'équipement (stations d'épuration) pour traiter les rejets avant leur évacuation dans les eaux, d'une volonté de changer d'image, d'une réglementation stricte qui rend obligatoire des traitements de l'eau, en taxant les rejets et en interdisant des activités trop polluantes. La source industrielle est moins directe qu'autre fois et arrive dans les eaux des surfaces souvent par contamination de l'atmosphère, puis par la retombée de pluies contaminées. Si quelques polluants se dissolvent dans l'eau, beaucoup d'autres (plomb, mercure, HAP, PCB) sont adsorbés par les particules en suspension qui sont soit transportées soit déposées au fond de la rivière (sédiments) et sont remises en suspension au moment des plus forts débits [2].

I.4.3. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés. Les pollutions agricoles sont d'autant plus sournoises qu'elles sont diffuses dans les milieux et sont souvent répandues sur de vastes surfaces [4].

I.4.4. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [2].

I.4.5. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection

des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [4].

I.5. Principaux polluants des eaux

I.5.1. Pollution selon le type de polluant

On peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique [3].

I.5.1.1. Pollution physique

Elle regroupe la pollution mécanique, il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi :

- ✓ Les matières décantées (plus lourds que l'eau elle-même) ;
- ✓ Les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) ;
- ✓ Les matières non séparables (de même densité que l'eau).

La pollution physique désigne autre type de pollution, telle que la pollution thermique due à la température élevée qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz [3].

I.5.1.2. Pollution chimique

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple : les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses. Ainsi résulte de la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut-être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire). Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories : Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autres éléments toxiques [3].

I.5.1.3. Pollution biologique

Un grand nombre de micro-organismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme une simple moyenne de transport pour ces microorganismes. L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiène, des populations, mais aussi des

caractéristiques écologiques et épidémiologiques. Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, on parle ainsi de la pollution bactérienne, virale ou parasitaire [3,5].

Tableau I.1. Origines et natures de différentes sources de pollution [5].

Types de pollution	Nature	Origines
Physique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques, nucléaires
Chimique	MES (matières en suspension)	Rejets urbains, érosion des sols
	Matières organiques	Effluents domestiques, agricoles, agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industrie, agriculture, déchets
	Pesticides (insecticides, herbicides, fongicides)	Industrie, agriculture
	Organochlorés organiques de synthèse	Industries
	Composés organiques de synthèse	Industries
	Détergents	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Industrie pétrolière, transports

Biologique	Bactérie, virus, champignons	Effluents urbains, agricoles
-------------------	------------------------------	------------------------------

I.6. Principaux types de polluants

I.6.1. Matières en suspensions (MES)

Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent. Elles peuvent rendre les eaux très opaques et provoquer aussi une eutrophisation [3].

I.6.2. Sels minéraux

Présents naturellement dans l'eau en faible quantité, les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium) peuvent voir leur concentration s'élever à la suite de rejets industriels. Cela peut nuire à la biologie aquatique [3].

I.6.3. Matières organiques

Ce sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires ainsi que les hydrocarbures. A l'inverse de MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les microorganismes se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de son oxygène, les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous $(SO_4)^{-2}$, qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène en engendrant une odeur d'œufs pourris. Cette odeur nauséabonde est caractéristique d'une eau très polluée [3,6].

I.6.4. Métaux lourds

Les éléments possédant une masse volumique supérieure ou égale à 5 g.cm^{-3} . Les métaux lourds constituent des polluants qui ne se dégradent pas dans l'environnement. Ils s'accumulent dans les organismes vivants et peuvent contaminer l'ensemble d'une chaîne alimentaire. Contrairement aux polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement [6].

I.6.5. Pesticides

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les pesticides toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'Homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs groupes de pesticides qui sont caractérisés par des persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés comme le DDT (Dichloro Diphényl Trichloroéthane) qui s'accumule dans les tissus graisseux [2 ,3].

I.6.6. Matières fertilisantes

La présence d'azote et de phosphore en quantité excessive dans les cours d'eau entraîne la prolifération d'algues qui diminuent la luminosité et surtout consomment l'oxygène dissous dans l'eau (phénomène d'eutrophisation). Cette pollution est produite par les eaux usées urbaines, certains effluents industriels, et le ruissellement des eaux chargées d'engrais apportés en excès aux cultures. Et ainsi la pollution biologique l'un des principaux polluants des eaux [3].



Figure I.1. Différents types des polluants chimiques

I.7. Rejets pharmaceutiques

Des rejets d'effluents pharmaceutiques deviennent de plus en plus importants. En effet les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon [7] :

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...),
- Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...),
- Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants) [8].

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques (ANP, 2008). Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre (Roig, 2008).

I.7.1. Sources des effluents liquides pharmaceutiques

Selon (ANP, 2008). Il faut en distinguer deux types de sources : les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique figure (I.2).

I.7.1.1. Les sources diffuses

Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers [8].

I.7.1.2. Les sources ponctuelles

Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration. Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs [8].

I.7.2. Origine des effluents liquides pharmaceutiques

Selon EPA (2003) [8] et la Banque Mondiale, les principaux polluants pouvant être rencontrés dans les rejets des industries pharmaceutiques sont :

- ✓ Les polluants organiques de diverses natures ;
- ✓ Les solvants ;

- ✓ Les métaux lourds ;
- ✓ Les isomères de l'hexachlorocyclohexane ;
- ✓ Le 1,2-dichloroethane.

I.7.2.1. Les rejets d'origine domestique

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés. Tous les médicaments font l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'une excrétion chez l'homme. Ainsi, alors que les œstrogènes, notamment l'hormone de la pilule, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des stations d'épuration, d'autres molécules, comme le propranolol (un bêta-bloquant) ont un taux d'abattement inférieur à 20 % [9].

I.7.2.2. Les rejets des établissements de soins

Ce sont les principaux responsables de l'élimination des produits radiopharmaceutiques et anticancéreux. Ces derniers sont peu dégradables comme la bléomycine, le méthotrexate, le 5-fluorouracil, la cytarabine, la gencitabine ou l'épirubicine : ils sont peu dégradés par les stations d'épuration et peuvent persister assez longtemps en gardant un potentiel hautement toxique et migrer dans les eaux de surface et les eaux de consommation. L'augmentation de l'incidence des cancers ne fera qu'amplifier leur présence dans l'environnement avec des risques pour le système immunitaire et génétique de la faune et de la flore [10].

I.7.2.3. Les rejets d'élevages

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones et certains de ces médicaments comme promoteurs de croissance (tylosine). Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux...) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi participer à la dégradation de molécules comme l'enrofloxacin sur des périodes assez longues [10,8], mais peuvent aussi réactiver d'autres molécules.

I.7.2.4. Les rejets d'origine industrielle

- **L'industrie chimique fine** : Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules médicamenteuses mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits de réactions secondaires [11].

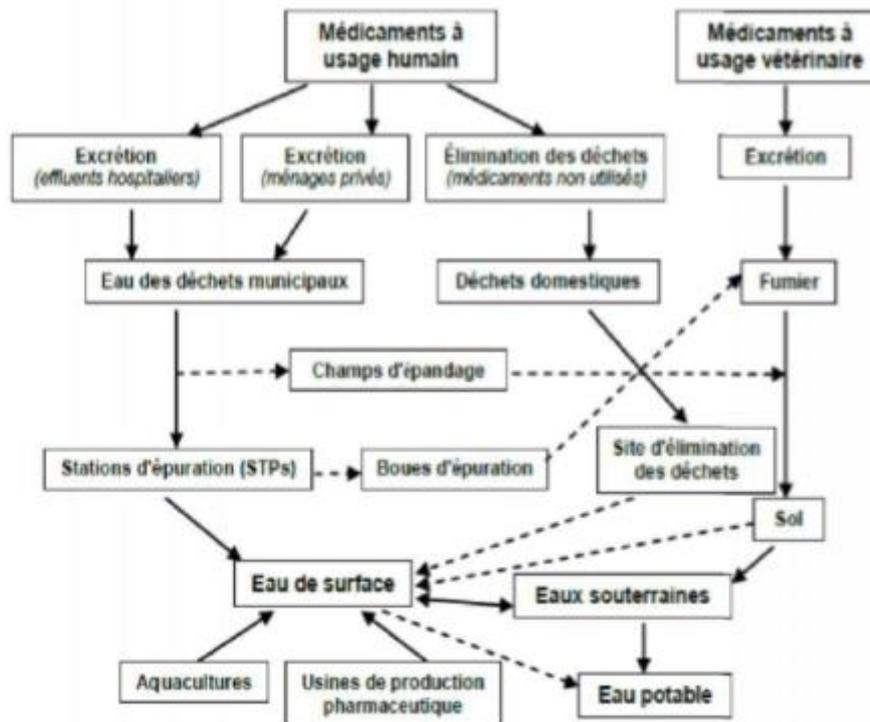


Figure I.2. Sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.

- **L'industrie pharmaceutique** : L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les installations classées pour la protection de l'Environnement (ICPE). En effet, des rejets peuvent tout de même se produire, soit ponctuellement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière parce que les techniques d'épuration à un coût économique raisonnable ne permettant pas d'obtenir un rendement de 100% d'élimination. Par exemple, des industries pharmaceutiques sont en partie responsables de la contamination du lac Léman et plusieurs sites de production sont à l'origine de

rejets de 45 Kg par jour dans de Rhin, à Mayence, en relation avec la présence de plusieurs sites de production [12].

I.7.3. Devenir des substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques

Le devenir des substances pharmaceutiques et de leurs métabolites dans l'environnement demeure encore non élucidé. La faible volatilité des substances pharmaceutiques ainsi que leur polarité indiquent que la distribution dans l'environnement va se faire essentiellement par transport au sein de la voie aqueuse et également au travers des chaînes alimentaires [13].

I.7.4. Les phénomènes de dégradation en milieux naturels

I.7.4.1. La photodégradation

Les études concernant la photodégradation des substances pharmaceutiques se sont largement généralisées [12]. La dégradation se fait essentiellement par réaction photochimique directe ou indirecte. Les réactions de photodégradation par photolyse interviennent dans les phénomènes de biodégradation de manière significative pour des composés comme le naproxène et le diclofénac produisant des composés parfois plus toxiques que la molécule mère (Isidori et al.2005). Ont mis en évidence des photoproduits issus de défluorination de la fluoxétine par photodégradation [14].

I.7.4.2. La biodégradation

Les phénomènes de biodégradation qui ont été initiés au sein des stations d'épuration vont se poursuivre dans le milieu naturel mais dans une moindre mesure. Ces mécanismes ne semblent pas prévalents (ou demeurent encore non élucidés) pour les substances pharmaceutiques à l'exception des oestrogènes à travers une étude sur les anti-inflammatoires non stéroïdiens (l'ibuprofène, le naproxène), outre la mise en évidence d'une contamination des eaux souterraines à des concentrations aussi élevées que pour les eaux usées, établissent une corrélation entre la persistance des molécules et les conditions REDOX du milieu et concluent que les conditions toxiques sont favorables à la dégradation des molécules [15].

I.7.5. Distribution des substances pharmaceutiques dans la phase aqueuse

La question de la distribution des substances pharmaceutiques entre les phases dissoutes et colloïdales a récemment été étudiée [16]. Les résultats mettent en évidence qu'une période courte de 5 min est suffisante pour que les interactions entre les substances pharmaceutiques et les colloïdes atteignent un plateau. Les interactions entre les substances

pharmaceutiques et les colloïdes, sous contrôle du caractère hydrophobe des molécules, apparaissent comme prépondérantes pour la compréhension du devenir de ces molécules dans les systèmes aquatiques [14].

I.7.5.1. Phénomènes de sorption

De par leurs propriétés physico-chimiques (valeurs de K_{ow} faibles, solubilité élevée), les études sur les substances pharmaceutiques se sont essentiellement cantonnées à des études en phase dissoute de telle sorte que très peu de données de présence dans les phases solides sont recensées. Ra et al. (2008) ont mis en évidence la faible affinité de l'ibuprofène et du gemfibrozil pour les matières en suspension, seul le diclofénac présente 11 % de sorption (expérience simulée). La présence de substances pharmaceutiques a été rapportée dans les sédiments, principalement celle des anti-inflammatoires non stéroïdiens et du gemfibrozil [17,18].

I.8. Conséquences de la pollution

- Les matières organiques solubles abaissent la teneur en Oxygène dans les cours d'eau, ce qui conduit à la réduction et à la mort de la faune aquatique.
- Les matières en suspension, s'accumulent au fond des cours d'eau, lacs et étangs et causent l'augmentation de la turbidité [3].
- Les acides sont toxiques à la vie aquatique et détériorent les réseaux d'égoûts.
- Les huiles et les graisses flottants conduisent au colmatage des conduites et donnent un aspect esthétique indésirable.
- Les matières toxiques et métaux lourds sont toxiques à la vie aquatique.
- Le phosphore et l'azote conduit à l'eutrophisation des cours d'eau.
- Les coliformes fécaux et pathogènes participent à la contamination bactériologique des cours d'eau.

I.9. L'acide salicylique

I.9.1. L'acide salicylique, molécule chimique

L'acide salicylique ou acide 2-hydroxybenzoïque est un composé organique aromatique, l'un des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque, constitué d'un noyau benzénique substitué

par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho. C'est un solide cristallin incolore qu'on trouve naturellement dans certains végétaux, dont le saule (d'où il tire son nom), utilisé comme médicament et comme précurseur d'acide acétyl salicylique, l'aspirine [19].

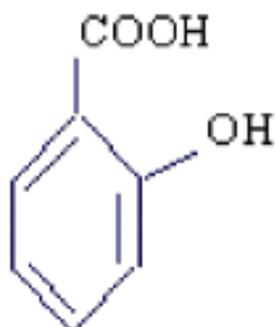


Figure I.3. Structure chimique de l'acide salicylique

I.9.2. Propriétés physiques et chimiques de l'acide salicylique

L'acide salicylique a des propriétés antalgiques et antifiébriles connues depuis longtemps, il est naturellement synthétisé par certains végétaux tels que le saule ou la reine des prés. Il était utilisé aussi comme anti-inflammatoire. Aujourd'hui l'acide salicylique synthétisé est toujours utilisé pour des applications pharmaceutiques et chimiques (colorants, résines, et vulcanisation du caoutchouc) [20,21].

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques d'acide salicylique [22].

Propriétés	Valeurs
Espèces chimiques	Acide 2-hydroxybenzoïque
Formule brute	$C_7H_8O_3$
T°fusion	159°C

T° ébullition	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 211°C
Solubilité dans l'eau	Eau froide : peu soluble, Eau chaude : soluble
Masse volumique	1,434g/mol
Masse molaire	138g/mol
Vapeur saturante	0,0165 Pa à 25°C
Forme	Poudre cristalline
Densité	1,44
PKa	3,5
T changement état (en°C)	T _f = 159, T _{eb} = 211 ° C
Sécurité	Poudre irritante pour les muqueuses oculaires et respiratoires pouvant provoquer des lésions oculaires. En cas de contact avec les yeux laver abondamment à l'eau, paupière s'écartés. En cas d'ingestion faire boire beaucoup d'eau et provoquer le vomissement. 
Toxicité	Irritant Pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.
Couleur	Blanc

I.9.3. Synthèse et propriétés chimiques de l'acide salicylique

Le groupement [acide carboxylique](#) (-COOH) peut réagir avec un [alcool](#) en donnant de nombreux [esters](#). Le groupe [hydroxyle](#) peut réagir avec l'[acide acétique](#) pour former de l'[acide acétylsalicylique](#), ou aspirine. Industriellement, l'acide salicylique est synthétisé par la [réaction de Kolbe](#) [19] :

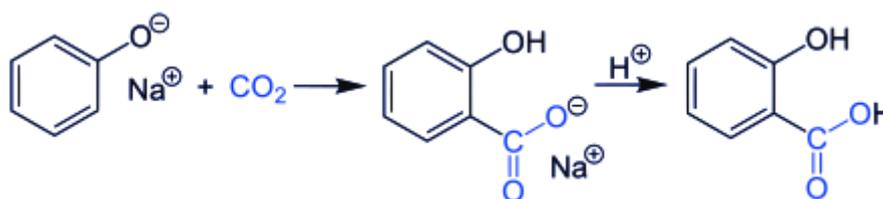


Figura I.4. Synthèse de l'acide salicylique par réaction de Kolbe

L'acide salicylique forme avec l'ion salicylate un couple acide/base de formule $C_6H_4OHCOOH / C_6H_4OHCOO^-$.

I.9.4. Rôle de l'acide salicylique

Dans les mécanismes de défense de la plante : parmi tous les composés phénoliques pouvant être impliqués dans la résistance des végétaux aux parasites, l'acide salicylique peut être présent sous plusieurs formes dans la plante : d'abord l'acide lui-même, plus ou moins dissocié selon le pH du milieu, ensuite sous forme d'un β -glucoside qui est probablement une forme de stockage, enfin le salicylique de méthyle qui pourrait être un signal volatil relâché dans l'air ambiant. Bien qu'il puisse intervenir directement, au même titre que les autres composés phénoliques, dans la résistance des plantes aux micro-organismes, l'acide salicylique joue simultanément un rôle important comme messenger intracellulaire déclenchant l'induction de l'ensemble des mécanismes qui permettent à la plante de se défendre vis-à-vis (cas du tabac), des champignons ou des bactéries [23].

L'acide salicylique est nécessaire pour activer la plupart des réactions de défense de la plante et on observe souvent une rapide augmentation de sa concentration suite à l'attaque par des agents pathogènes [24], ou en réponse à divers stress (UV, ozone, blessure...). Par ailleurs, il existe généralement une bonne corrélation entre la capacité de résistance de la plante et sa teneur en acide salicylique [25].

I.9.5. L'acide salicylique et la résistance abiotique

La corrélation observée entre la concentration d'acide salicylique et la résistance de la plante laisse supposer aux auteurs que l'acide salicylique est une molécule de signal commune à la plante, et responsable d'inciter sa tolérance à un certain nombre de stress biotiques et abiotiques [26]. L'application exogène de l'acide salicylique a un effet sur une large gamme de processus physiologique en condition défavorables externe, il a été prouvé dans plusieurs recherches que l'acide salicylique participe à la régulation de plusieurs voies métaboliques et physiologiques, mais son mécanisme d'action n'est pas encore bien clair et est toujours en cours d'étude [27].

En l'additionnant aux milieux d'irrigation ou par pulvérisation foliaire, l'acide salicylique joue chez certaines plantes, et sous différentes conditions climatiques, un rôle de

molécule signal pour induire la résistance ou la tolérance chez ces plantes aux différents stress abiotiques [28].

I.9.6. Utilisation de l'acide salicylique

- Pharmacie et cosmétiques : comme agent kératolytique, exfoliante, astringente, régénérant, antiseptique, anti-inflammatoire et comedolytique pour soigner des problèmes de peau (acné, verrues, eczéma) ou de cuir chevelu (pellicules).
- Médicale : sont connues depuis longtemps, surtout pour son action contre la fièvre. On l'extrait principalement du saule, *salix* en latin dont il tire son nom. Il n'est désormais plus utilisé pour son action apaisante (analgésique) et on le retrouve dans de nombreux produits en dermatologie en complément d'un autre principe actif. Il est par exemple utilisé dans le traitement de l'acné, des verrues ou de l'hyperhidrose. Ingéré en grandes quantités, c'est un produit toxique, mais en de moindres quantités il est utilisé comme conservateur alimentaire et antiseptique [3].

On trouve aussi l'acide salicylique comme additif dans référence !!!:

- L'industrie alimentaire (conservateur) ;
- Les produits d'entretien : désodorisants, produits de nettoyage et d'entretien pour la maison (cirages et sprays pour sol, meubles, tapis, chaussures...)
- L'industrie chimique : colorants, résine pour la fonderie, vulcanisation du caoutchouc.

I.9.7. Traitement d'élimination de l'acide salicylique

La diversité des polluants organiques présents dans les eaux et leur degré de toxicité, ont amené le développement de plusieurs techniques d'élimination afin de répondre à chaque type de polluant. Ces différentes voies de traitement peuvent être classées selon plusieurs critères : le type d'effluent à traiter, le volume, le coût et l'efficacité du traitement recherché [29].

L'extraction liquide-liquide est parmi les méthodes les plus utilisées pour la dépollution des eaux car elle consomme peu d'énergie et peut remplacer les techniques classiques comme la distillation et cristallisation d'où l'intérêt d'utiliser cette technique.

CHAPITRE II

TECHNIQUE DE SEPARATION

EXTRACTION

LIQUIDE-LIQUIDE PAR SOLVANT

II.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire.

L'extraction liquide-liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des acides organique à partir d'effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement.

L'extraction liquide-liquide peut être envisagée pour la séparation de plusieurs composés, étant donné qu'elle consomme peu d'énergie et peut remplacer des techniques classiques comme la distillation et la cristallisation.

Actuellement, ce procédé de séparation est particulièrement employé lorsque les conditions technologiques ou physicochimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour : la séparation de composés à températures d'ébullition voisines (hydrocarbures aliphatiques et benzéniques), la séparation de composés instables ou thermosensibles tels que la pénicilline (séparations rapides et non dégradantes).

Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de ces nombreuses applications dans divers secteurs [30]. Elle est très utilisée dans l'industrie chimique, c'est une technique efficace et peu coûteuse, elle fait l'objet de plusieurs études portant sur la récupération et la purification des molécules chimiques ou de biomolécules [31], cette méthode est utilisée dans notre travail, elle est détaillée dans les paragraphes suivants.

II.2. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (appelé aussi l'extraction par solvant) constitue une opération unitaire de génie chimique. C'est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique.

La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelé solvant. La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation (figure II.1) [32].

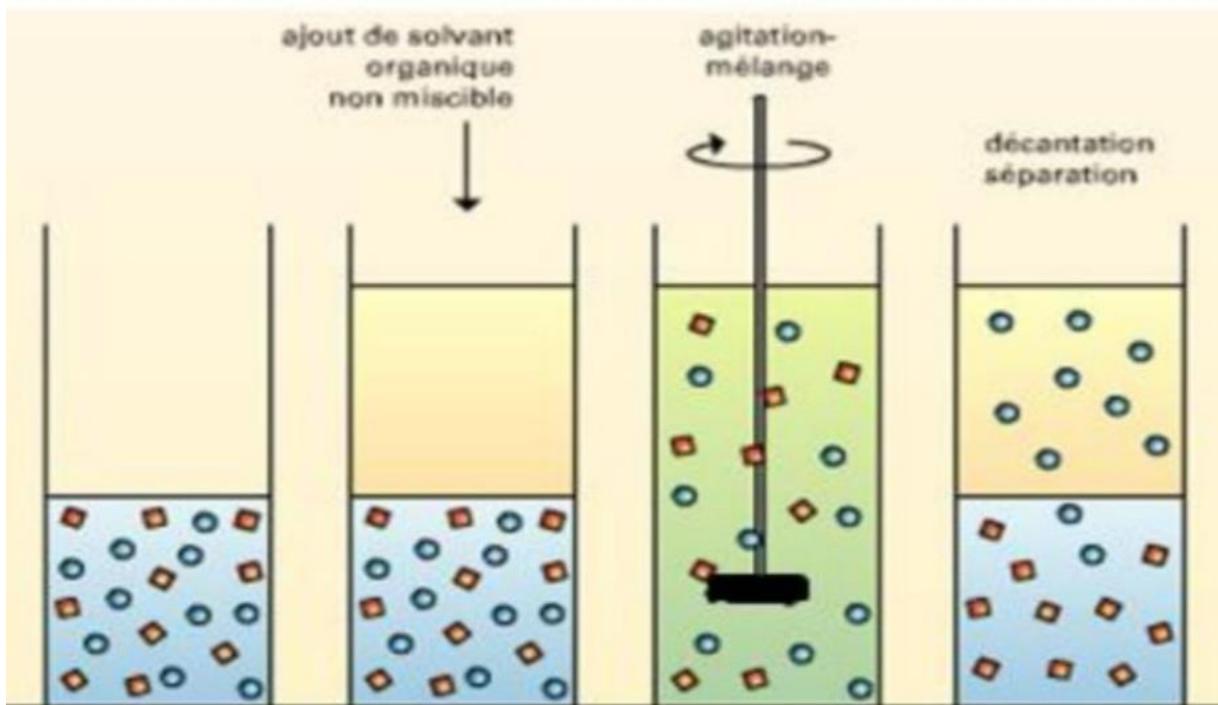


Figure II.1. Présentation d'une extraction liquide-liquide

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées :

1. Une mise en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors la ou les solutés est désigné sous le terme d'extract, la solution d'alimentation ayant perdue la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (figure II.2) [33]. Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique.

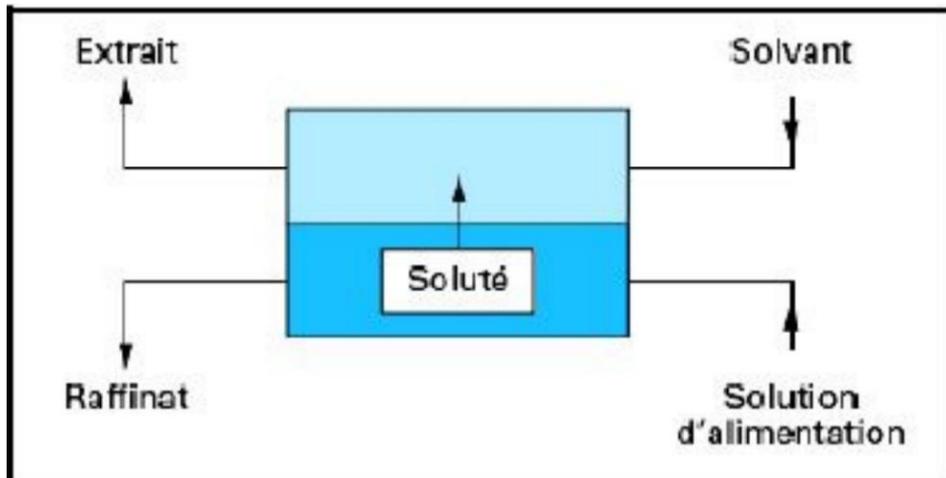


Figure II.2. Principe de l'extraction liquide-liquide

En pratique, une extraction par solvant nécessite deux opérations successives :

1. La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel la ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant. À l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient de distribution), donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.
2. La séparation des phases (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces comme la force centrifuge [33].

Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération ("réextraction", ou mieux dés extraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant afin de le recycler.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimique lui sont favorables, comme c'est le cas pour [34] :

- La séparation des constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotropique.
- La séparation des composés thermosensibles ou instables (antibiotiques).

- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

II.3. Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide

II.3.1. Coefficient de distribution D

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. Le partage d'un soluté entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution noté par « D » qui se définit comme le rapport de la concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre [35]

Par exemple pour le système eau (1) / acide carboxylique (2) Le coefficient de distribution D_i ($i=1$ pour l'eau et $i= 2$ pour l'acide carboxylique) est calculé par l'équation suivante [36,37].

$$D_i = \frac{W_{i \text{ organique}}}{W_{i \text{ raffinat}}}$$

$W_{i \text{ organique}}$ et $W_{i \text{ raffinat}}$: sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide carboxylique dans la phase organique (extrait) et la phase aqueuse (raffinat) respectivement.

On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre. La courbe $y = f(x)$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases (extrait et raffinat). Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage) et présente l'une des formes de la figure (II.3).

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs :

- ✓ Nature et concentration du soluté ;
- ✓ Température ;
- ✓ pH ;
- ✓ Composition du solvant.

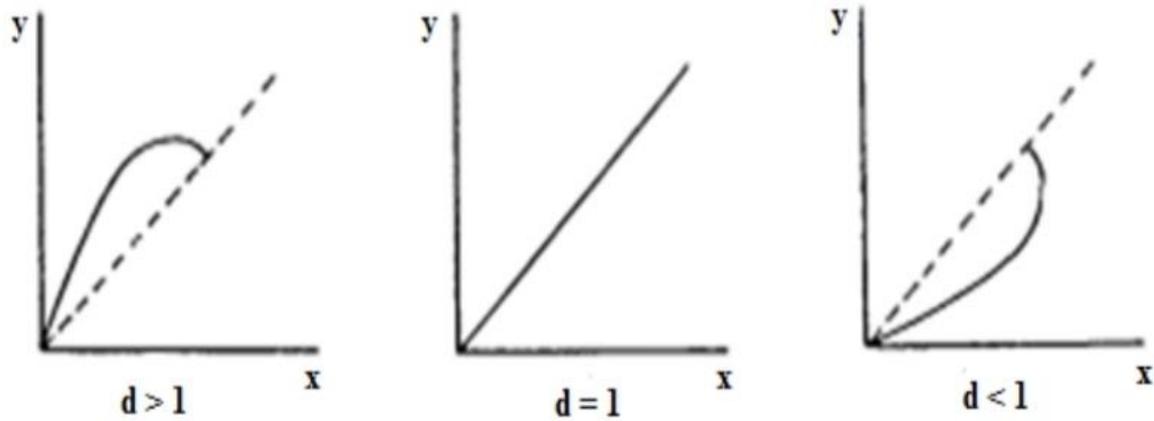


Figure II.3. Courbe de partage ou de distribution

II.3.2. Sélectivité S

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté A et du diluant B, on étudie la répartition relative de ces deux substances entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité notée par « S » le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant [38] :

$$S = \frac{\frac{Y_B}{X_B}}{\frac{Y_A}{X_A}}$$

Où : $X_A = \frac{x_A}{(x_A+x_B)}$ et $Y_A = \frac{y_A}{(y_A+y_B)}$

Le solvant est sélectif pour le constituant A (l'extrait s'enrichit en soluté) si :

$$\frac{Y_A}{X_A} > \frac{Y_B}{X_B} \quad , \text{ donc } S < 1$$

Le solvant est sélectif pour le constituant B (le raffinat s'enrichit en soluté) si :

$$\frac{Y_B}{X_B} > \frac{Y_A}{X_A} \quad , \text{ donc } S > 1$$

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant [39].

II.3.3. Facteur de séparation

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité de soluté. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation β qui représente par [40, 41].

$$\beta = \frac{d_2}{d_1} = \frac{\frac{W_{2organique}}{W_{2aqueuse}}}{\frac{W_{1organique}}{W_{1aqueuse}}}$$

Où $W_{1organique}$ et $W_{2organique}$: sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide carboxylique dans la phase organique, et $W_{1aqueuse}$, $W_{2aqueuse}$ sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide carboxylique dans la phase aqueuse.

II.4. Classification des solvants

Il n'existe pas de classement officiel des solvants. Ceux-ci peuvent être classés selon leurs similitudes de groupement chimiques : hydrocarbures aromatique, alcools, esters, cétones, éthers..... Mais la classification selon les propriétés chimiques semble plus intéressante concernant l'extraction liquide-liquide [42].

II.4.1. Solvants protiques et polaires

Ces solvants peuvent former des liaisons H, possèdent un fort moment dipolaire (μ élevé) et un fort pouvoir ionisant. Ils sont souvent miscibles à l'eau. Citons comme exemple l'acide formique ou les autres acides carboxyliques.

II.4.2. Solvants aprotiques et dipolaires

Ce sont des solvants miscibles à l'eau le plus souvent, qui ne donnent et n'acceptent pas de liaisons H, et qui ont un fort pouvoir ionisant et un caractère dissociant. Ce sont par exemple l'acétonitrile, l'acétone ou le diméthylsulfoxyde (DMSO)

II.4.3. Solvants aprotiques et apolaires

Ces derniers ne forment pas de liaison H, présentent un moment dipolaire très faible et sont souvent non miscibles dans l'eau : hexane, benzène, toluène ou tétrachlorure de carbone.

II.4.4. Solvants aprotiques et peu polaires

Ce sont des solvants intermédiaires. Ils possèdent un moment dipolaire faible et ne peuvent pas former de liaisons H.

On retrouve dans cette famille l'éther, le thioéther ou le tétrahydrofurane. Ces deux dernières familles de solvants seront préférentiellement utilisées en extraction liquide-liquide.

D'autres classifications sont disponibles, comme celle de Rohrschneider et Snyder [42], qui proposent une classification selon la polarité et la sélectivité, ou celle de Hildebrand selon les solubilités.

II.5. Critère du choix du solvant

Le choix d'un solvant d'extraction liquide-liquide repose sur de nombreux critères [44] :

- ✓ Economique ;
- ✓ Physico-chimique ;
- ✓ D'ordre environnemental ;
- ✓ Risque d'intoxication...etc.

II.6. Efficacité de solvant

- ✓ Le solvant doit assurer une bonne sélectivité.
- ✓ Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace du soluté pour assurer une bonne décantation [43].

II.7. Régénération du solvant

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible.

II.8. Propriétés physico-chimiques du solvant

- ✓ Point d'ébullition plus élevé que celui des composants de la charge afin de permettre sa récupération et son recyclage.
- ✓ La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.
- ✓ 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 deuxième 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).

- ✓ La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle 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 moins 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 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 raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution [39].

II.9. Propriétés environnementales

- ✓ Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.
- ✓ La miscibilité solvant-diluant doit être la plus faible possible afin d'éviter les pertes en solvant et en diluant et la pollution qui s'en suit.
- ✓ Peu toxique, point éclair élevé [44].

II.10. Propriétés économiques

- ✓ Les coûts de fonctionnement soient peu élevés, donc il doit être bon marché et disponible commercialement.
- ✓ Le solvant ne doit pas être cher et son processus de récupération est implanté facilement afin de minimiser les coûts et les problèmes environnementaux [45].

II.11. Applications de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer, de purifier ou de répartir des substances. Elle est largement utilisée dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, nucléaire, pétrochimique, ...etc. [46].

Le tableau (II.1) donne une vue schématique des différentes applications dans les industries de cette technique.

Tableau II.1. Applications de l'extraction liquide-liquide [47]

Industrie	Applications
Pétrochimique	Production des composés aromatiques séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatique Purification du pétrole raffinage des huiles de graissage Procédé d'alkylation
Chimique	Synthèse des polymères fibres, pesticides, herbicides concentration et purification des solutions diluées Récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction ¹
Pharmaceutique et Biotechnologique	Récupération des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation Purification des produits Génétiques Séparation des composés thermosensibles ou instables telle la pénicilline

Métallurgique	Récupération et purification des métaux
Nucléaire	Traitement des déchets Obtention des produits de haute pureté Purification de l'uranium Retraitement des combustibles usés
Environnementale	Traitement des eaux polluées pour la Récupération et le recyclage des produits à haute valeur ajoutée.
Alimentaires	Extraction des lipides, de la caféine, des arômes

II.12. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

II.12.1. Avantages

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages parmi lesquels [48] :

- ✓ Le coût ce sont des techniques qui ne demandant pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.
- ✓ La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1mL, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100µL, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.
- ✓ La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrices (extinction ou facilitation

d'ionisation) en chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode electrospray.

- ✓ La possibilité de travailler sur les matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.
- ✓ La possibilité d'extraire Une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà de nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique.....).

II.12.2. Inconvénients et solutions

- ✓ La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de décantation plus performants disponibles dans nos laboratoires.
- ✓ La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- ✓ Difficultés d'extraire les molécules très polaires de par les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE.
- ✓ Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo) capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces dernières demandant cependant un investissement supplémentaire en matériel [49].

CHAPITRE III

SYNTHESE BIBLIOGRAPHYQYE

Suit aux conséquences de la pandémie (Covid 19) et durant notre période de confinement, nous nous intéressées par la rédaction de cette partie nommée la synthèse bibliographique et cela dans le cadre de la réalisation de notre projet de fin d'étude. Notre synthèse repose sur des travaux de recherche qui s'intéressent à l'élimination des différents polluants (solutés) à travers la technique de séparation extraction liquide-liquide en se basant essentiellement sur l'extraction liquide-liquide en absence et en présence des sels.

III.1. Application de l'extraction liquide-liquide

L. Benkaid et **N. Taib** [19], Ont étudié l'élimination de l'acide salicylique des milieux aqueux par extraction liquide-liquide en utilisant les liquides ioniques imidazoliums. Ces derniers ont proposé dans cette étude l'extraction expérimentale de l'acide salicylique des milieux aqueux en utilisant les solvants organiques suivant : le Dichlorométhane, le 1,2-Dichoroethane, le 1-Pentanol, et le 1-Octanol. Ont trouvé que le 1-Octanol est le meilleur solvant d'extraction avec un rendement égal à 97,38%. Une enquête expérimentale a été menée en utilisant des milieux acides, neutres et basique a l'extraction de l'acide salicylique avec les solvants DCM et DCE. En observant que le pH acides (pH= 4) est le meilleur pour extraire l'acide du milieu aqueux. La possibilité d'améliorer l'extraction liquide-liquide de l'acide salicylique avec des solvants organiques a été étudiée en ajoutant aux milieux d'extraction des liquides ioniques tels que le 1-ethyl-3-methylimidazolium et le chlorure de 1-octyl-3-methylidazolium. Le résultat obtenu montre que ces liquides ioniques diminuer le rendement d'extraction de l'acide salicylique par apport aux cas des solvants organiques purs.

S. Cheurfa et **S. Benamara** [50], ont réalisé une étude expérimentale de l'élimination de phénol du milieu aqueux par extraction liquide-liquide en utilisant le liquide ionique hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-methylimidazolium, ces derniers ont intéressée à élimine le phénol dans l'eau par l'extraction liquide-liquide en utilisant les solvants organiques suivants: le Dichlorométhane, le 1,2-Dicloroethane et 1- Octanol a la température 20°C, les trois solvants

montrent une bonne extraction du phénol notamment le meilleur rendement d'extraction est obtenu avec le 1-Octanol puis le 1,2-Dichloroethane et en dernier le Dichlorométhane ($R_{Ph/Oct} > R_{Ph/1,2DCE} > R_{Ph/DCM}$).

Une étude sur l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du phénol a été effectuée avec les températures 20°C et 25°C. Les résultats obtenus confirment que le taux d'extraction du phénol augmente avec l'augmentation de la température pour les deux solvants 1-Octanol et le 1,2-Dichloroethane. Le rendement augmente avec un ordre de 5%. Cette augmentation du rendement est due certainement à la diminution de la viscosité de deux solvants engendrés par l'élévation de la température qui rend le contact entre les molécules du solvant et celles du phénol plus important. Par contre pour le Dichlorométhane en enregistrant une diminution du rendement d'extraction de l'ordre de 3%, ceci est dû probablement à la vaporisation de ce dernier qui possède une tension de vapeur de 47,4 KPa, relativement plus importante par rapport à celle de 1,2-Dichloroethane (8,7 KPa) et celle de 1-octanol (3,2 KPa). L'effet du pH a été aussi étudié avec une modification de pH=4, 7 et 8. Les résultats montrent que l'extraction du phénol est plus importante avec le Dichlorométhane et 1,2-Dichloroethane à pH neutre par contre l'extraction du phénol avec le 1-Octanol à pH basique est plus favorable.

En introduisant le liquide ionique [Emim] [PF₆] avec une quantité de 6mg avec les trois solvants organiques précédents. En enregistrant une diminution de rendement d'extraction avec le Dichlorométhane. Par contre en observant une légère augmentation du rendement avec les deux autres solvants le 1,2-Dichloroethane et le 1-Octanol.

El Habiri [51], a réalisé une étude sur l'extraction du Samarium à partir d'une solution aqueuse de (Sm (NO₃)₃.6H₂O) par différents extractants : D2EHPA, TBP et le TOP avec la technique d'extraction liquide – liquide. Il a trouvé que le rendement maximum d'extraction est obtenu après un temps d'agitation égal à 15 minutes pour le D₂EHPA, c'est ce temps d'extraction qui va être utilisé comme temps d'agitation pour les différentes expériences extractions avec l'acide phosphorique D2EHPA qui suivront et 10 minutes pour les deux solvants TBP et TOP. Au-delà de ces temps on remarque un début de relargage. L'extraction du samarium (III) en milieu nitré par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique a été étudiée en fonction des paramètres suivants :

- Le rendement d'extraction atteint son maximum à des concentrations très faibles de samarium, mais lorsque la concentration augmente le rendement diminue, cette chute

est due à la saturation de l'extractant où il atteint sa valeur maximale de 99,4 % à une concentration égale à $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l en samarium et $2 \cdot 10^{-3}$ M en D₂EHPA.

- Le rendement d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation de pH initial. Il atteint une valeur maximale de 57,7% à pH initial 5,3 ; $[\text{Sm}^{3+}] = 10^{-3}$ M, D₂EHPA = $2 \cdot 10^{-3}$ M ceci montre que l'acidité de la phase aqueuse fait diminuer le rendement. Ce constat apporte une preuve supplémentaire que l'extraction se fait par échange cationique entre le D₂EHPA et la phase aqueuse.
- Concentration en D₂EHPA : l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D₂EHPA, Ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer le cation présent en phase aqueuse.

La quantité de Sm (III) retenue est de 93,26 mg/g d'extractant pour une concentration en Sm (III) = 10^{-3} M et D₂EHPA = $5 \cdot 10^{-3}$ M.

G.Amel [47], a mené une étude sur l'effet du solvant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) et du chrome (III) par l'acide laurique et la salicydènaniline. L'intérêt de cette étude est de déterminer les principaux paramètres d'extraction de ces métaux. Le cuivre a été extrait par le Salicydènaniline de type (CuL₂) dans les solvants : le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la Methylisobutylcétone. Dans le Dichlorométhane et le chloroforme, deux types de complexes ont été extraits qui ont pour stœchiométries CuCL₂ et CuL₂HL, on remarque que pour l'effet de pH l'extraction du cuivre(II) augmente le rendement avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse, avec un exemple de cyclohexane, le taux d'extraction passe de 24,77% pour un pH=4,60 à 89,96% pour pH=5,27, ça implique que lorsque le pH de la phase aqueuse augmente, le nombre de protons échangeables augmente, et par conséquent l'échange $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ est important. L'efficacité d'extraire du cuivre (II) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicydènaniline a diminuée selon l'ordre suivant :

Cyclohexane > dichlorométhane > chloroforme > toluène > 1-octanol > methylisobutylcétone.

N. Messikh [52] a étudié l'application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phénol, est consacrée à l'optimisation des paramètres d'extraction liquide-liquide. En constatant que l'extraction du phénol est favorisée dans un milieu acide parce que dans le milieu basique le pH décroît à cause de l'instabilité et sa transformation en phénolate (dissociation), et que la température n'a pas une grande influence sur l'efficacité de l'extraction liquide-liquide du phénol. Le rendement maximal d'extraction

du phénol (95,73%), après cette valeur, le rendement décroît légèrement cela est dû à l'augmentation de la viscosité de la phase organique qui est engendré par l'ajout du volume du TBP qui est très visqueux avec les conditions opératoires au-dessous.

Remarque : cette viscosité a pour effet d'augmenter l'épaisseur du film organique et par conséquent elle baisse le coefficient de transfert de matière.

- La concentration initiale du phénol : 300mg/l
- Le temps d'agitation : 5min
- La concentration de l'extraction (TBT) :20%
- La vitesse d'agitation : 200tr/min
- La température : 20°C
- Le pH : 5,47

S. Abdelkader, L. Touhami [53], ont réalisé une étude sur les modèles d'équations permettant d'estimer le rendement et le coefficient de partage dans l'extraction liquide-liquide développées. Cette étude a appliqué à la récupération de l'acide formique à partir de sa solution aqueuse en faisant varier le pH de la solution. Les résultats montrent que le pH influe d'une manière inévitable sur la séparation sélective des constituants d'un mélange contenant plusieurs acides. Si la solution aqueuse ne contient qu'un seul acide il peut être extrait avec un rendement atteignant 46,6% celui-ci diminue jusqu'à 37,4%. Si on introduit un autre acide carboxylique au mélange le rendement chute à la valeur de 3% en présence d'une base faible, l'acide dans ce dernier cas ne peut plus être extrait, si on varie le pH de la solution de départ sur une gamme étendue de pH (1,5-11), afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux de partage et le rendement d'extraction, on a pu extraire l'acide formique séparément de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque, après correction de pH et avec des rendements de 37,8 et 23,2% .Cette amélioration est due aux cas où le mélange est traité sans correction de pH, ce qui confirme l'authenticité et la validité des modèles postules dans cette étude.

Timedjehdine.M [54], a réalisé une étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide formique + solvant (acétate de butyle, acétate d'éthyle ou alcool isoamylique)). Le choix du solvant est l'un des facteurs les plus importants. En effet, un bon solvant aura des caractéristiques d'équilibre qui favorisent l'extraction des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses. Les coefficients de distributions et les facteurs de séparations ont été mesurés pour évaluer la capacité de chacun de ces trois solvants pour extraire l'acide

formique à partir de l'eau. On constate que l'acétate de butyle est le meilleur solvant pour la séparation de l'acide formique à partir des solutions aqueuses parce que l'acétate de butyle a un facteur de séparation élevé que l'acétate d'éthyle et l'alcool isoamylique. La solubilité de l'acide formique dans l'eau est plus élevée que dans l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle et l'alcool isoamylique.

III.2. Application de l'effet de sel sur l'extraction liquide-liquide

L'effet de sel sur l'extraction 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 ou cours, qui sont rapportés dans la littérature et qui font intervenir ces espèces électrolytes.

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 [55] qui ont étudié la déshydratation extractive d'une solution de méthylethylcétone 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 SubbaReddy al [56], Narayana et al [57] 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% à 20%. Les résultats ont montré que l'addition des sels peut changer favorablement la sélectivité d'un solvant.

L'effet de chlorure de lithium, chlorure de magnésium, chlorure de sodium 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 de 25°C a été étudié par Edwin et al [58] Maulin et al [59]. L'équation de Hand développée à l'origine pour les systèmes ternaires a été utilisée pour corréler les données d'équilibres pour les systèmes quaternaires contenant des sels. Ils ont trouvé que l'ordre du Salting-out décroissant sur une base de poids, est $MgCl > LiCl > NaCl > KCl$.

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.

Plusieurs exemples d'effet de sel peuvent être rencontrés à l'échelle industrielle. Pour illustrer ce phénomène assez complexe, où pour la majorité des cas la finalité est d'affecter la distribution d'un soluté entre deux phases, dans un sens bien déterminé. En effet en ajoutant du carbonate de potassium à une solution homogène d'eau et d'éthanol à 20 °C et sous une atmosphère.

Un deuxième exemple montrant dans ce cas que l'équilibre liquide en présence d'un électrolyte est souvent lié aux processus d'extraction. Par exemple, la récupération de l'acétate d'éthyle à partir d'un mélange acétate d'éthyle- éthanol implique une étape d'extraction, afin d'éliminer l'éthanol. Dans ce cas, il est important de diminuer les solubilités mutuelles de l'eau et de l'ester, améliorant la séparation. Ceci peut être réalisé en ajoutant un sel, tel que l'acétate de potassium pour le système ternaire eau- acétate d'éthyle-éthanol, comme considère par M.U.Pai et K.M.Rao [60].

N. Bouraiou Euch et A.H. Meniai [61], ont étudié l'effet du chlorure de potassium sur les équilibres de phase liquide – liquide de l'eau du système ternaire Eau/Acide Propionique / Dichlorométhane à 296,65 K, en présence à différentes fractions massiques de sels 5%, 10% et 15%, dans le mélange. Les résultats confirment que l'ajout du sel a effectivement affecté la distribution de l'acide Propionique de la solution aqueuse à la phase organique de solvant Dichlorométhane, en particulier à haute teneur de concentrations en sel.

L'importance de l'effet de sel a été également démontrée par plusieurs études, particulièrement pour éliminer un cas de solutropie, en agissant sur le pourcentage de la masse de sel. Hasseine [62], ont mesuré à 298.15K et 1 atm les données d'équilibre liquide-liquide pour trois systèmes (eau- acétone-toluène, eau-2propanol-cyclohexane et eau- méthanol- xylène) en présence de chlorure de sodium et chlorure de potassium. Dans les trois cas les différents solutés ont présenté de grande affinité pour l'eau. Les résultats obtenus avec les deux sels sont très semblables, bien que l'effet de sel soit plus prononcé avec le chlorure de sodium que le chlorure de potassium. Ceci a été expliqué au moyen de la différence dans les énergies d'hydratation des deux sels. Les résultats ont montré que les deux sels induisent un salting-out, mais la nature des trois solutés a une grande influence sur l'extension de cet effet. En fait les composés alcooliques ont montré une certaine résistance au sel hors de la phase aqueuse.

CONCLUSION GENERALE

La pollution de nature organique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques sont ainsi les agents de la pollution. De nombreux procédés de séparation chimiques ou encore physiques sont en application qui peuvent donner des résultats satisfaites tel que : l'adsorption, les procédés membranaires, l'oxydation chimique ou électrochimique, et l'extraction liquide-liquide. Cependant, chacune de ces techniques présentent des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour l'élimination des polluants dans les milieux aqueux a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles techniques. Parmi ces techniques : l'adsorption qu'elle n'est pas sélective et la génération est compliquée et chère, les procédés membranaires présentent certaines limitations comme la pression osmotique ou la rupture de la membrane et l'oxydation chimique ou électrochimique peut conduire à des produits plus toxiques. Par contre, l'extraction liquide-liquide est la plus adaptée à la récupération de ce type de composés organiques vu qu'elle présente beaucoup d'avantages du point de vue sélective, simplicité et couteuse (consomme peu d'énergie), et peut remplacer les techniques classiques comme la distillation et la cristallisation d'où l'intérêt d'utiliser cette technique.

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 la distribution du soluté entre les deux phases en équilibre.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à étudier l'élimination d'acide salicylique dans le milieu aqueux sous l'effet de sel avec la technique d'extraction liquide-liquide, en utilisant les solvants organiques différents, le Dichlorométhane, le 1,2-Dichloroéthane, le 1-Octanol, et le 1-Pentanol en absence et en présence de sels inorganiques tels que : NaCl, KCl, $(CaCl_2, 2H_2O)$, Na_2SO_4 , et $(AlCl_3, 6H_2O)$.

Suite aux conséquences de la pandémie (covid 19), notre travail expérimental a été annulé par conséquent, il a été remplacé par une synthèse bibliographique, cette dernière a porté sur plusieurs travaux de recherches essentiellement consacrés sur l'extraction liquide-liquide en utilisant plusieurs types de solvants organiques pour extraire plusieurs types de substances organiques dans l'eau. Cette synthèse bibliographique nous a permis de mettre en évidence :

- L'élimination des substances organiques des milieux aqueux par extraction liquide-liquide en utilisant les solvants organiques qui nous donne un meilleur rendement.
- La possibilité d'améliorer l'extraction liquide-liquide avec des solvants organiques a été étudiée en ajoutant aux milieux d'extraction des liquides ioniques. Le résultat obtenu montre que ces liquides ioniques diminuer le rendement d'extraction par rapport aux cas des solvants organiques purs.
- Une étude a été effectuée pour minimiser les conditions opératoires de l'extraction liquide-liquide telles que :
 - ✓ L'effet de la température ;
 - ✓ La concentration initiale du soluté ;
 - ✓ Le temps d'agitation ;
 - ✓ La concentration de l'extractant (rapport solvant/soluté)
 - ✓ La vitesse d'agitation ;
 - ✓ Le pH.
- L'effet de sel sur l'extraction liquide-liquide dans le cas des systèmes totalement miscibles en toute proportion dans la quel le soluté présente une miscibilité totale avec l'eau. L'augmentation des pourcentages massiques des sels, ont diminué la concentration du soluté dans la phase aqueuse et l'ont augmenté dans la phase organique.
- Une étude de l'influence des sels inorganiques sur l'équilibre de phases liquides a été effectuée et ceci pour les systèmes ternaires dont le but de favoriser dans un sens ou dans l'autre la distribution d'un soluté entre deux phases particulièrement dans le procédé d'extraction par solvant. Nous avons constaté que l'addition du sel a bien favorisé l'extraction du soluté de la phase aqueuse vers l'autre phase organique ce qu'on peut l'expliquer qualitativement par la théorie d'hydratation : les espèces ioniques du sel ont provoqué l'insuffisance des molécules d'eau autour des molécules organiques ce qui encourage la migration du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique.

En perspective de cette étude, on peut citer :

- Réaliser l'étude expérimentale de l'extraction liquide-liquide de l'acide salicylique en absence et en présence de sels organiques en variant plusieurs paramètres afin d'obtenir les conditions optimales d'élimination avec un rendement maximal comme c'était prévu pour cette étude.
- La présente étude a été programmée pour extraire l'acide salicylique dans les milieux aqueux en présence et en absence d'un sel organique. Il sera meilleur d'essayer l'effet de la présence des deux sels au même temps.

Références bibliographiques

- [1] Guermazi.W, « Cours de pollution et nuisances », Faculté des sciences de Gabes, Université de Gabes, 2017.
- [2] bu.umc.edu.dz/thèses/ch-ind/DER6195
- [3] Chaouki.M, « Cours de pollution », 3^{ème} Licence, Faculté des Sciences Appliquées, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017.
- [4] Trifi.B, « Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes », 2012.
- [5] Chouteau.C, « Développement d'un biocapteur conductimétrique bienzymatique a cellules algales ». Chimie, 2004, N° d'ordre : 04-ISAL-0066,179P.
- [6] Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface cadre général Institut Bruxellois pour la gestion de l'environnement/ Observatoire des Données de l'environnement.
- [7] Roig.B, « Knappe présentation and synthèses », Bruxelles. Commission Européenne, p.45.
- [8] ANP (Académie nationale de pharmacie), Médicaments et Environnement. Paris, 2008.
- [9] Chakri.K, « Contribution à l'étude écologie de Daphnie magna (Branchiopode : Anomopoda) dans la Numidie, et inventaire des grands Branchiopodes en Algérie », Thèse de doctorat d'état Biologie animale, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2007.
- [10] Edder.P, Orтели.D, Ramseir.S, Chevre.N, « Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman », Nyon, Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution, 2007, p.22.
- [11] Heberer.T, «Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment», 2002.
- [12] Termes.T, Bonerz.M, Schmidt.T, «Determination of neutral pharmaceuticals in waste water and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry», Journal of chromatography A 938 (1/2) :175-185.
- [13] Borren.L, Arnold.A, et McNeil.K,«Photo degradation of pharmaceuticals in the aquatic environment», A.review.Aquatic Sciences 65,(2003),320-341.

- [14] Lin.A, Y.C, et Reinhard.M, «Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water», *Environmental Toxicology and Chemistry* 24,1303-1309, 2005.
- [15] Carrara.C, Robertson.D,Blowes.W, Backus.S, «Fate of pharmaceutical and trace organic compounds in three septic system plumes *Environments Science and Technology*» Ontario, Canada 42,2805-2811.
- [16] Maskaoui.K, Hibberd.A, «Assessment of the interaction between aquatic colloids and pharmaceuticals facilitated by cross-flow ultrafiltration», 2010.
- [17] Bradley.M, Barber.B, Kolpin.W, «Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators» *Journal Article, Environment Toxicology and Chemistry* 26.1116-1121.
- [18] Isidori.M, Lavorgna.M, Nardelli.A, Pascarella.L, Parrella.A, «Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms», *Science of the total Environment*, p.87-98.
- [19] Benkaid.L et Taib.N, « Etude de l'élimination de l'acide salicylique du milieu aqueux pour extraction liquide-liquide en utilisant les liquides ioniques imidazoliums », thèse de master, Faculté des Sciences Exactes, Université A. Mira Bejaia ,2018.
- [20] Enyedi A.J, Yalpani.N, Silverman.P, Raskin.I, «Localization, conjugation and function of salicylic acid in tobacco during the hypersensitive reaction to tobacco mosaic Virus» (1992), *Proc Natl Acad Sci USA*, 89 :2480-2484.
- [21] Gaffney.T, Friedrich.L,Vernooij.B, Negrotto.D, Nye.G, Ukness.S, Ward.E, Kessmann.H et Ryals.J, «Requirement of salicylic acid for the induction of systemic acquired resistance» *science* 261 : 754-756.
- [22] Fiches de données de sécurité, 2006.
- [23] Kunkel.B et Brooks.D«Cross talk between signaling pathways in pathogen defense», *Curr.Opin Plant Biol.*5, p.325-331, 2002.
- [24] Smith-Becker.J,Marrois.E,Huguet.E, Midland.S, Sims.J, Keen.N.T, «Accumulation of salicylic acid and 4-hydroxybenzoic acid in phloem fluids of cucumber during systemic acquired resistance is preceded by a transient increase in phenylalanine ammonia-lyase activity in petioles and stems», *plant physiol.* 116,pp.231-238, 1998.

- [25] Gozzo.F, «Systemic acquired resistance in crop protection: from nature to a chemical approach, J.Agric», 2003, Food Chem.51, p.4487-4503.
- [26] Nicole.M, Daniel.J,et Bresson.E«The hypersensitive reaction of cotton to *Xanthomonas campestris* pv. *malvacearum*. Recent Research Developments in Microbiology», p.641-654, 1998.
- [27]Shakirova.F.M Sakhabutdinova.A, Bezrukova.M, Fatkhutdinova.R.A, Fatkhutdinova.D.R, «Changes in the hormonal status of wheat seedlings induced by salicylic acid and salinity», Plant Science(164) N° 3, p.317-322(6), 2003.
- [28] Korkmaz.A, Uzunlu.M, et Demirkiran.A, «Treatment with acetyl salicylic acid protects muskmelon seedlings against drought stress»Franciszed Gorski Institute of plant physiologie. Polish Academy of science. Krakaow.Tyrke, 2007.
- [29] Perrin.R, Sharff.JP, « Chimie industrielle polluant », Edition Masson, Paris,1999.
- [30] D. Nogueira, « Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques ». Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [31] Preston, J. S., Du Preez, A. C., J. Chem. Tech. Biotech., 66, 293-299, 1996.
- [32] B. Guezzen, « Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn (II), Cd (II) & Hg (II) ». Thèse Doctorat, Université de Tlemcen, 2014.
- [33] Cote. G, « Extraction liquide-liquide », Techniques de l'ingénieur, J 2760, 1998.
- [34] J.M.Coulson, J.F.Richardson, Chemical Engineering, 3rd Edition, Vol 2, Paris, 1978.
- [35] Ka Ho YIM, « Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches », Thèse Doctorat, Ecole Centrale Paris, 2013.
- [36] D. Ozmen, U. Dramur, B. Tatli, « Liquid-liquid equilibria of propionic acid-water solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15 K. J ». Chem. Eng., 2: 647-657, 2004.
- [37] Mohsen-Nia M, Modarress H, Mohammad Doulabi FS, «Quaternary liquid-liquid equilibria for systems of {(water+methanol or ethanol) + m-xylene+n-dodecane} ». Fluid Phase Equilibria, 239 :1-7, 2006.
- [38] Emilian.K, « Aide-mémoire », Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, p 202, 2009.

- [39] Azzedine.B, « Etude et modélisation du système Tributylphosphate-acides monocarboxyliques », thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [40] T. Wongsawa, M. Hronec, T. Sotak, « Ternary (liquid-liquid) equilibrium data of furfuryl alcohol with organic solvents at T = 298.2 K: experimental results and thermodynamic models ». *Fluid Phase Equilibria*, 365: 88-96, 2014.
- [41] O. Bacha, A. Hasseine, M. Attarakih, « Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Water + Ethanol + Mixed Solvents (Dichloromethane or Chloroform + Diethyl Ether) at T = 293.15 K ». *Physics and Chemistry of Liquids*, Taylor & Francis, 2015.
- [42] INRS. Les solvants organiques, Fiches solvants : Institut national de recherches et sécurité. In : 4220 E (Ed.) 2009.
- [43] A. Merzougui, « Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline », mémoire de Magistère, Université de Biskra, 2010.
- [44] D. Ronze, « Introduction au génie des procédés », Editions Tec&Doc Lavoisier, 2008.
- [45] A. Chafer, J de la Torre, E. Lladosa, J.B. Monton, « liquide-liquide équilibré of 4 methyl-2 pentanone+ 1-propanol or 2-propanol+ water ternary systems : Measurement and corrélation and différent températures », *Fluide phase équilibre*, 361 :23-29,2014.
- [46] J.P. Molin, Génie des procédés, Ecole centrale, Paris, 2005.
- [47] Amel.G, « Effet du solvant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre et du chrome par l'acide laurique et la salicylideneanilie », thèse de doctorat, Université Khider-Biskra, 2006.
- [48] Maes.M, « Les résidus industriels, traitement, valorisation, législation », Tomé II,23, ED. Technique et Documentation, 1977.
- [49] Jordan.S, Moshiri.B, Durand.R, « Automation of liquid-liquid extraction using phase boundary detection », *JALA*: 7(1) :74-77, 2002.
- [50] Cheurfa.S, Benamara.S, « Etude de l'élimination de phénol du milieu aqueux par extraction liquide-liquide en utilisant le liquide ionique hexafluorophosphate de 1-ethyl-3 - methylimidazolium », thèse de master, Université A. Mira-Bejaia, 2017.

- [51] El. Habiri, « Extraction liquide-liquide de samarium (III) par le D₂EHPA, TBP, TOP, D₂EHPA/TOP et du cuivre (II) par le D₂EHPA », thèse de master, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, 2014.
- [52] Messikh.N, « Application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phénol », thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université Badji Mokhtar Annaba, 2008.
- [53] Abdelkader.S, Touhami.L, « Effet du pH sur le rendement de récupération des acides carboxyliques par extraction liquide-liquide à partir des effluents aqueux », Vol.5, N°1, pp.1-16, 2013.
- [54] Timedjeghdine.M, « L'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide formique + solvant », thèse de master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.
- [55] H.P. Meissner, C.A.Stokes, C.M. Hunter, and Morrow, G.H., Ind. Chem. 1944, 306-317.
- [56] Ramana Rao and Subba Reddy. Salt Effect on Solute Distribution in Liquid-Liquid Equilibria CEW, Vol. XIII No.9. (1978). 79-81.
- [57] A.S.Narayana, R.Nischal, R. Patel, K.G. Parikh, and R.K. Singh."Salt Effect in Liquid-liquid Equilibria of Acetic Acid-Water-Benzene System", J.Chm.Eng.Comm, 1990.Vol.95, 41-46.
- [58] O.Edwin, Eisen and Joseph Joffe. « Salt effects in Liquid-Liquid Equilibria ». J. Chm. Eng.Vol 11. No.4, October, 1966.
- [59] L. Maulin, Desai and O. Edwin, J. Eisen, Chme. Eng.Vol 16. No.2, 1971.
- [60] M.U. Pai, K.M Rao."Salt effect on liquid-liquid Equilibrium in the ethyl Acetat-Ethyl Alcohol-water System". J.Chem.Eng.Data. 11.(1966), 353-356.].
- [61] N. Bourayou Euch, A.H. Meniai. « Experimental study and modeling of the salting-out effect of KCl on the liquid-liquid equilibria of the ternary system (water + propionic acid + dichloromethane) at 296.65 K », J Desalination and Water Treatment. March (2020). 378-386
- [62] A. Housseine, A.H. Meniai, M. Korichi.J Desalination and Water Treatment, 2009. 264-276.