

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 DE L'ENVIRONNEMENT

Option : Science et génie de l'environnement

Thème :

**Elimination d'un polluant immergeant
par extraction liquide-liquide et
application de l'effet des sels**

Présenté par :

- CHANANE AyoubDr.
- BAZ Sallah Edinne

Encadré par :

N- BOURAIOU ep EUCHI

Promotion : 2021/2022

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.

ملخص

مجموعة من الباحثين في هذا المجال أولوا اهتماما كبيرا لعملية استرجاع حمض الساليسيليك من المحاليل المائية باستعمالهم لتقنيات عديدة في عملنا هذا استعملنا تقنية الانتزاع سائل-سائل وهي هامة في الصناعة الكيماوية. هذه التقنية تعتمد أساسا على نقل المادة بين سائلين غير ممزوجين أو ممزوجين جزئيا وهي تعتبر حلا كافيا لإزالة المواد العضوية.

الجزء الأول من عملنا مخصص لتمثيل عملية الانتزاع سائل-سائل، حيث قمنا بتقدير قيم العوامل التي تؤثر على هذه العملية وهي: تركيز (TBP) نسبة الطور العضوي /الطور المائي(O/A) زمن التهيج، سرعة التهيج و pH لمحلول المائي. وهذه العملية مكنتنا من الحصول على مردود أفضل لانتزاع حمض الساليسيليك.

RESUME

Un groupe de chercheurs dans ce domaine a accordé une grande attention au processus de récupération de l'acide salicylique à partir de solutions aqueuses en utilisant plusieurs techniques. Dans notre travail, nous avons utilisé la technique d'extraction liquide-liquide, qui est importante dans l'industrie chimique. Cette technique repose principalement sur le transfert de la matière entre deux liquides non mélangés ou partiellement mélangés, et elle est considérée comme une solution suffisante pour éliminer la matière organique.

La première partie de notre travail est consacrée à la représentation du procédé d'extraction liquide-liquide, où nous avons estimé les valeurs des facteurs affectant ce procédé, à savoir : la concentration (TBP) le rapport phase organique/phase aqueuse (O/A) temps d'irritation, vitesse d'agitation et pH de la solution aqueuse. Ce procédé nous a permis d'obtenir un meilleur rendement d'extraction de l'acide salicylique.

Mots clés: Acide salicylique, extraction liquide-liquide ,soluté/solvant.

ABSTRACT

A group of researchers in this field has paid great attention to the process of recovering salicylic acid from aqueous solutions using several techniques. In our work, we used the technique of liquid-liquid extraction, which is important in the chemical industry. This technique relies primarily on the transfer of matter between two unmixed or partially mixed liquids, and it is considered to be a sufficient solution to remove organic.

The first part of our work is devoted to the representation of the liquid-liquid extraction process, where we estimated the values of the factors affecting this process, namely: the concentration (TBP) the organic phase/aqueous phase ratio (O/ A) Irritation time, stirring speed and pH of the aqueous solution. This process allowed us to obtain a better yield of salicylic acid extraction.

Keywords : Salicylic Acid, liquid-liquid extraction, solute/solvent.

Table des figures

Figure 1.1 : Sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.....	14
Figure 1.2 : Structure chimique de l'acide salicylique.....	17
Figure 1.3 : Synthèse de l'acide salicylique par réaction de Kolbe.....	20
Figure 2.1 : Principe de l'extraction liquide-liquide.....	24
Figure 2.2 : Miscibilité des différents types solvants organiques entre eux.....	31
Figure 3.1 : Structure chimique de l'acide salicylique.....	36
Figure 3.2 : Structure chimique du Tributyl de phosphate ($R=C_4H_9$).....	37
Figure 3.3 : Structure chimique de dodécane.....	38
Figure 3.4 : Structure chimique de l'eau.....	39
Figure 3.5 : Structure chimique de NaOH.....	39
Figure 3.6 : Structure chimique de HCl.....	40
Figure 3.7 : Structure chimique de KCl.....	41
Figure 3.8 : Présentation de l'extraction liquide-liquide.....	42
Figure 3.9 : Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique avec l'eau.....	46
Figure 3.10 : Variation de coefficient de distribution « D » aux différents pourcentages ((TBP) /dodécane).....	48
Figure 3.11 : Variation de rendement « R % » aux différents pourcentages ((TBP) /Dodécane).....	48
Figure 3.12 : Variation de coefficient de distribution « D » au taux d'extractant) (O/A).....	50
Figure 3.13 : Variation de rendement « R% » par au taux d'extractant (O/A).....	50
Figure 3.14 : Variation de coefficient de distribution « D » en fonction du temps d'agitation (t_{ag}).....	51
Figure 3.15 : La variation de rendement (R%) en fonction du temps d'agitation (t_{ag})	52
Figure 3.16 : La variation de coefficient de distribution « D » en fonction de la vitesse d'agitation (V_{ag}).....	53
Figure 3.17 : La variation de rendement « R% » en fonction de la vitesse d'agitation (V_{ag}).....	53
Figure 3.18 : La variation de coefficient de distribution « D » en fonction de PH.....	55
Figure 3.19 : La variation de rendement en fonction de PH.....	55
Figure 3.20 : La variation de coefficient de distribution « D » en fonction de concentration de KCl ...	56
Figure 3.21 : La variation de rendement en fonction de concentration de KCl	57

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Origines et natures de différentes sources de pollution.....	9
Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques d'acide salicylique.....	19
Tableau 2.1 : Application de l'Extraction Liquide-Liquide	32
Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques de L'acide salicylique.....	36
Tableau 3.2 : Propriétés physico-chimiques du Tributyl de phosphate (TBP).....	37
Tableau 3.3 : Propriétés Physiques du Dodécane.....	38
Tableau 3.4 : Propriétés Physiques du l'eau.....	39
Tableau 3.5 : Propriétés Physiques du La soude (NaOH)	40
Tableau 3.6 : Propriétés Physiques du L'acide chloridhydrique (HCl)	40
Tableau 3.7 : Propriétés Physiques du Sel (KCL)	41
Tableau 3.8 : Le rapport de volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse.....	43
Tableau 3.9 : Valeurs de l'absorbance et la concentration obtenues de l'acide salicylique dans l'eau.....	46
Tableau 3.10 : Influence de la concentration de l'extraction (TBP)	47
Tableau 3.11 : Effet de rapport de solvant O/A.....	49
Tableau 3.12 : Influence du temps d'agitation (t_{ag}).....	51
Tableau 3.13 : Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag})	53
Tableau 3.14 : Influence de pH	54
Tableau 3.15 : Influence de Sel KCl	56

Table de matières

Remerciement	
Résumé	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
List des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : LA POLLUTION DANS LES REJETS PHARMACEUTIQUES	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition de pollution	3
I.3. Types de pollution.....	4
I.3.1 : Pollution de l'air.....	4
I.3.2 : Pollution des sols.....	4
I.3.3 : Pollution des milieux aqueux (Pollution des eaux).....	4
I.3.4 : Type de pollution (classification selon la répartition géographique).....	4
I.3.4.1 : Pollution ponctuelle.....	5
I.3.4.2 : Pollution diffuse.....	5
I.4. Les sources de la pollution de l'eau	5
I.4.1. Source urbaine ou domestique.....	5
I.4.2. Source industrielle.....	5
I.4.3. Source agricole.....	6
I.4.4. Source naturelle.....	7
I.4.5. Source microbiologique.....	7
I.5. Principaux polluants des eaux.....	8
I.5.1. Pollution selon le type de polluant.....	8

I.5.1.1. Pollution physique.....	8
I.5.1.2. Pollution chimique.....	8
I.5.1.3. Pollution biologique.....	8
I.6. Les principaux types de polluants	10
I.6.1. Matières en suspensions (MES).....	10
I.6.2. Sels minéraux.....	10
I.6.3. Matières organiques.....	10
I.6.4. Métaux lourds	10
I.6.5. Pesticides.....	11
I.6.6. Matières fertilisantes.....	11
I.7. Rejets pharmaceutiques	11
I.7.1. Sources des effluents liquides pharmaceutiques.....	12
I.7.1.1. Les sources diffuses.....	12
I.7.1.2. Les sources ponctuelles.....	12
I.7.2. Origine des effluents liquides pharmaceutiques.....	12
I.7.2.1. Les rejets d'origine domestique.....	13
I.7.2.2. Les rejets des établissements de soins.....	13
I.7.2.3. Les rejets d'élevages.....	13
I.7.2.4. Les rejets d'origine industrielle.....	14
I.7.3. Devenir des substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques.....	15
I.7.4. Les phénomènes de dégradation en milieux naturels.....	15
I.7.4.1. La photo dégradation.....	15
I.7.4.2. La biodégradation.....	15
I.7.5. Distribution des substances pharmaceutiques dans la phase aqueuse.....	15
I.7.5.1. Phénomènes de sorption.....	16
I.8. Les polluants émergents	16
I.9. Conséquences de la pollution.....	17

I.10...L'acide salicylique.....	17
I.10.1. L'acide salicylique, molécule chimique.....	17
I.10.2. Propriétés physiques et chimiques de l'acide salicylique.....	18
I.10.3. Synthèse et propriétés chimiques de l'acide salicylique.....	20
I.10.4. Rôle de l'acide salicylique.....	20
I.10.5. L'acide salicylique et la résistance abiotique.....	21
I.10.6. Utilisation de l'acide salicylique.....	21
I.10.7. Traitement d'élimination de l'acide salicylique.....	22

Chapitre II : PROCEDES DE SEPARATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE PAR SOLVANT

II.1. Introduction	23
II.2. Principe de l'extraction liquide-liquide.....	24
II.3. Propriétés de l'Extractant (Solvant).....	25
II.4. Classification des extractants (solvants).....	26
II.5. Choix de l'extractant... ..	27
II.6. Les diluants Choix de l'extractant	28
II.6.1. Choix du Tributylphosphate (TBP) comme Extractant.....	28
II.6.2. Choix du Dodécane comme Diluant.....	28
II.7. Régénération du solvant... ..	29
II.8. Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide	29
II.8.1. Coefficient de distribution D.....	29
II.8.2. Sélectivité S.....	29
II.8.3. Facteur de séparation :.....	30

II.8.4. Le rendement de l'extraction R (%).....	30
II.9. Les facteurs influençant l'extraction liquide-liquide ...	30
II.10. Notion de miscibilité et de solubilité	31
II.10.1. Miscibilité à l'eau.....	31
II.11. Application de l'extraction liquide liquide... ..	32
II.12. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	33
II.12.1. Avantages	33
II.12.2. Inconvénients et solutions	33

Chapitre III : ETUDE EXPERIMENTALE ET PARAMETRES DE SUIVI DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. Procédure expérimentale	35
III.1.1. Matériel et appareil utilisé.....	35
III.1.2. Produits chimiques utilisés.....	35
III.2. Principe de la technique d'extraction liquide-liquide	41
III.3. Processus de l'extraction liquide-liquide avec le Tributyl de phosphate (TBP)	42
III.3.1. Décantation.....	42
III.3.2. Mode opératoire et préparation des solutions.....	42
III.4. Appareillage et Méthodes Analytiques	43
III.4.1. Courbes d'étalonnage.....	43
III.4.2. La spectroscopie UV-Visible.....	44
III.5. Résultats et discussion	46
III.5.1. Les courbes d'étalonnages.....	46
III.5.2. Extraction de l'acide salicylique avec le (TBP).....	47
III.5.2.1. Isotherme d'équilibre -Effet de la concentration de l'extractant (TBP).....	47

III.5.2.2. Effet de rapport de volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse (taux d'extractant) (O/A).....	49
III.5.2.3. Influence du temps d'agitation (tag)	51
III.5.2.4. Influence de la vitesse d'agitation (Vag)	52
III.5.2.5. Effet de Ph.....	54
III.5.2.6. Etude de l'effet de sel sur l'extraction liquide-liquide de l'acide salicylique.....	55
Conclusion générale... ..	58
Références bibliographiques	60
Annexe	64

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, pur et de ses dérivés soit pour lapurification 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'intéressant 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 la partie expérimentale 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 humain 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'autrefois 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. Classification de polluants

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 variées 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].

Tableau1.1. 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 urbaines, 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].

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-dichloroéthane

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 molécule

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].

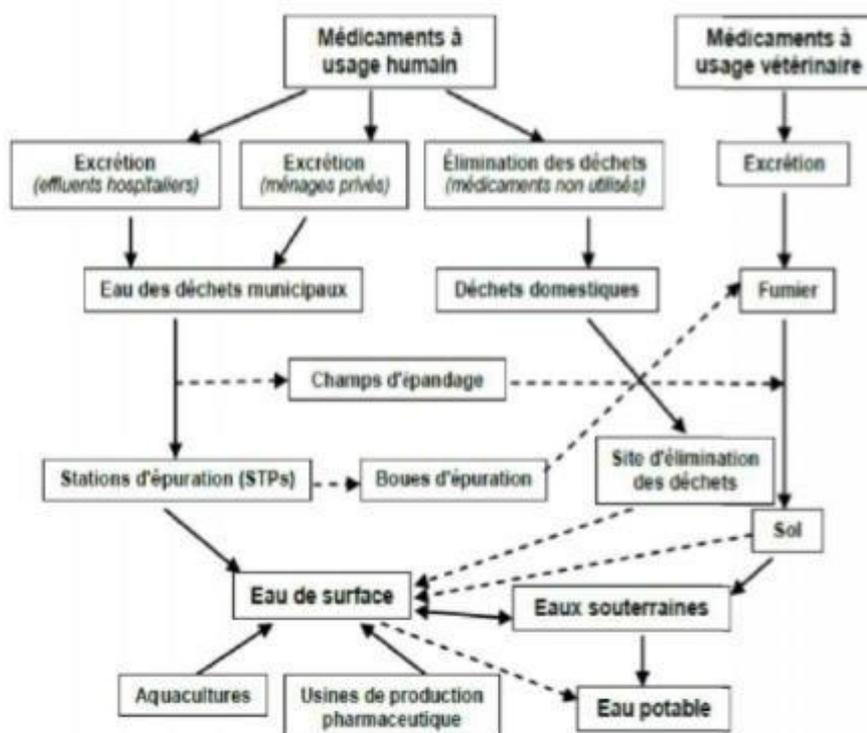


Figure 1.1. Sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.

- **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 photo dégradation

Les études concernant la photo dégradation des substances pharmaceutiques se sont largement généralisées [12]. La dégradation se fait essentiellement par réaction photochimique directe ou indirecte. Les réactions de photo dégradation 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 photo produits issus de défluorination de la fluoxétine par photo dégradation [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 œstrogènes à travers une étude sur les anti-inflammatoires non stéroïdiens (l'ibuprofène, le naproxène), outre la mise en évidence d'une contamination des réseaux souterrains 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. Les polluants émergents

Sont couramment définis comme des substances chimiques synthétiques ou naturelles non surveillées, présentes dans l'environnement. Ces polluants peuvent se retrouver au sein de compartiments environnementaux variés et provoquer des effets néfastes sur les écosystèmes et/ou la santé humaine.

De nombreux PEm se retrouvent également dans les milieux aquatiques en raison de sources de pollution ponctuelles ou diffuses. Au cours des dix dernières années, plusieurs groupes de travail du réseau « NORMAN »¹ ont identifié environ 970 polluants émergents dans le compartiment aquatique en Europe et les ont classés en plus de 20 catégories.

Les principales catégories de contaminants émergents sont les produits chimiques industriels, les pesticides, les métaux, les tensioactifs (utilisés comme détergents), les produits pharmaceutiques, les antibiotiques, les cosmétiques, incluant un grand nombre d'hormones et de substances alkyles poly- et perfluorées (PFAS). De plus, les nanoparticules et les microplastiques/microfibres viennent s'ajouter à la liste existante des substances chimiques déjà très préoccupantes.

Les PEm regroupent également des substances chimiques récemment identifiées comme potentiellement néfastes pour l'environnement, mais qui ne sont pas encore encadrées ou réglementées par des mesures nationales ou internationales. Ces composés sont dits « émergents », non pas parce que les contaminants eux-mêmes sont nouveaux, mais en raison de leur niveau de préoccupation croissant sur la santé et l'environnement [19].

I.9. 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'égaux.
- 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.10. L'acide salicylique

I.10.1. 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 hydroxy benzoïque, 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].

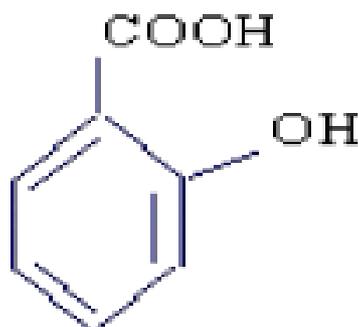


Figure 1.2. Structure chimique de l'acide salicylique

I.10.2. 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 1.2. 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)	$T_f = 159, T_{eb} = 211 \text{ °C}$
Sécurité	<p>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.</p> 
Toxicité	Irritant Pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.
Couleur	Blanc

I.10.3. 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] :

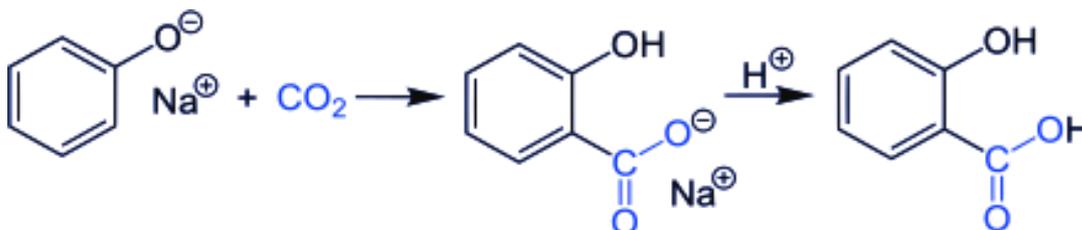


Figura 1.3. Synthèse de l'acide salicylique par réaction de Kolbe

L'acide salicylique forme avec l'ion salicylate un couple acide/base de formule C₆H₄OHCOOH / C₆H₄OHCOO⁻.

I.10.4. 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 messager 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.10.5. 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 à 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.10.6. 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. Ingeré 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.10.7. 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

PROCEDES DE SEPARATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES

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. 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, 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.

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'extrait, la solution d'alimentation ayant perdue la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (figure. Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique.
2. Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en oeuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique...etc.

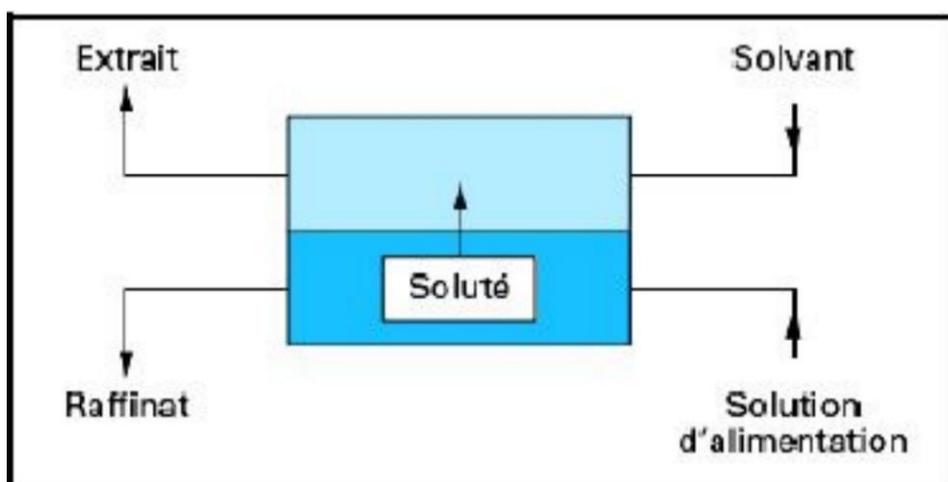


Figure 2.1 ; Principe de l'extraction liquide-liquide

II.3. Propriétés de l'Extractant (Solvant)

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

1. Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
2. 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.
3. Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un 2^{ème} élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
4. Une viscosité faible (moins que 3 m Pa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.
5. La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.
6. Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
7. Pour la mise en oeuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seules les extractants peu volatil peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
8. Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [30].

II.4. Classification des extractants (solvants)

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité est le fruit types de réactions gouvernant le transfert du soluté. Lo, Baird et Hanson [34]. Classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales :

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

L'extraction liquide-liquide [35]. Des acides carboxyliques peuvent être classée en trois catégories essentielles :

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

Les deux premières catégories d'extractants impliquent la solvataion de l'acide par des liaisons donneur/accepteur, qui doit être distinguées des liaisons covalentes ou ioniques considérés plus fortes. La 3^{ème} catégorie correspond à un échange d'anions avec l'acide. La distinction entre les deux premières catégories est basée sur la force des liaisons de solvataion et la spécificité de chacune des solvataions. La solvataion avec des alcools, des éthers et des cétones (des composés avec un oxygène donneur d'électron lié à un atome de carbone) n'est pas considérée comme étant particulière ; les liaisons engagées entre l'hydrogène de l'acide et l'oxygène donneur d'électrons de l'extractant sont si faibles qu'un nombre important de molécules d'extractant est nécessaire pour avoir une extraction

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

II.5. Choix de l'extractant

Les acides carboxyliques (et plus spécialement les monoacides carboxyliques) présentent la caractéristique d'être très solubles dans l'eau. Leur extraction n'est rendue possible alors qu'à condition que l'extractant choisi permette la formation du complexe acide – extractant avec des énergies d'interactions au moins du même ordre de grandeur que les énergies de solvation avec l'eau.

II.5.1. Choix du Tributylphosphate (TBP) comme Extractant

Notre choix s'est porté sur le Tributylphosphate comme extractant des acides carboxyliques. Ce choix se justifie par le fait que le TBP présente une affinité prononcée par rapport aux acides carboxyliques et que les mécanismes qu'il peut engendrer dans un tel système sont relativement simples (comparé aux amines aliphatiques de masse molaire élevée).

En général, les composés organophosphorés donnent des coefficients de partage moins importants que les amines aliphatiques de masse molaire élevée pour l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques. Néanmoins, leur utilisation est plus adaptée pour cette application puisqu'ils ne forment pas de 3^{ème} phase lors du processus d'extraction (phénomènes assez fréquents lors de l'utilisation des amines aliphatiques).

II.5.2. Choix du Dodécane comme Diluant

Les caractéristiques physico-chimiques du Tributylphosphate, plus particulièrement sa viscosité relativement élevée ($\mu = 3,56 \text{ mPa.s}$ à 25°C) et sa masse volumique proche de l'unité ($\rho = 0,98 \text{ Kg dm}^{-3}$ à 25°C) ne permettent pas d'employer cet extractant à l'état pur dans un procédé d'extraction. Par conséquent, il est primordial de le mélanger à un diluant de viscosité et de masse volumique faible afin de faciliter la décantation et éviter une consommation excessive d'énergie au cours du mélange. Le Tributylphosphate et généralement les composés organophosphorés habituellement sont mélangés à des diluants tel que :

- ✓ Le diisopropyléther (D.I.P.E).
- ✓ Le méthylisobutyl cétone (M.I.B.K).
- ✓ Le Dodécane

Le Dodécane s'est montré comme le diluant le plus adapté pour les composés organophosphorés [36]. Les travaux trouvés dans la littérature ont permis de suggérer que le dodécane est le meilleur diluant alors le dodécane a été choisi dans notre étude comme diluant.

II.6. Les diluants

Emploie pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions [31]. Souvent les extractant purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial. Deux types de diluant peuvent être utilisés :

- a. **Les diluants inertes** : qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide [32].
- b. **Les diluants actifs** : qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2^{ème} phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté [33].

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

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

Le mélange extractant + diluant constitue le solvant.

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

II.8.1. 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.

$$D_i = \frac{\text{concentration du constituant } i \text{ dans la phase organique}}{\text{concentration du constituant } i \text{ dans la phase raffinat}}$$

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). 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.

II.8.2. 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 :

$$S = \frac{\text{Rapport entre les quantités molaires de soluté et d'inerte dans l'extrait}}{\text{Rapport entre les quantités molaires de soluté et d'inerte dans le raffinat}}$$

II.8.3. 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 .

$$\beta = \frac{C_{\text{org}}^1/C_{\text{org}}^2}{C_{\text{aq}}^1/C_{\text{aq}}^2} = \frac{m_1}{m_2}$$

Avec : C_{org}^1 et C_{org}^2 : La concentration des solutés 1 et 2 respectivement dans la phase organique (extrait).

C_{aq}^1 et C_{aq}^2 : La concentration des solutés 1 et 2 respectivement dans la phase aqueuse (raffinat).

m_1 et m_2 : La masse des solutés 1 et 2 respectivement.

II.8.4. Le rendement de l'extraction R (%)

Le rendement d'une extraction R (%) est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique [37].

$$R = [C_{\text{org}}/C_{\text{tot}}] \times 100$$

Avec : C_{org} : La concentration dans la phase organique.

C_{aqu} : La concentration dans la phase aqueuse.

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{org}} + C_{\text{aqu}}$$

II.9. Les facteurs influençant l'extraction liquide-liquide

Beaucoup de facteurs indépendants de la nature du solvant sont susceptibles d'influencer l'extraction du soluté. Parmi ces facteurs :

- ✓ La variation du pH ;
- ✓ La concentration de la phase aqueuse et organique ;
- ✓ Le rapport volumique des deux phases ;
- ✓ La température ;
- ✓ Le temps d'agitation ;
- ✓ Le temps de décantation du mélange des deux phases ;
- ✓ La vitesse d'agitation.

II.11. Application de l'extraction liquide liquide

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [39].

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

Le Tableau (2.2) donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique.

Tableau 2.1. Application de l'Extraction Liquide-Liquide [40]

Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnementale
Applications	* Production d'aromatiques * Purification du Pétrole * Alkylation	Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides ...	Récupération des antibiotiques et Vitamines * Purification des produits génétiques	Récupération et purification des métaux	Traitement des déchets	Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sousproduits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation et développement du procédé	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement de procédés	Optimisation et développement du procédé

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

II.12.1. Avantages

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

1. 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.
2. 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 1 ml, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100 μ L, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.
3. 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.
4. 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.
5. 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

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux inconvénients parmi lesquels :

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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 derniers demandent cependant un investissement supplémentaire en matière.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE ET PARAMETRES DE SUIVI DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. Procédure expérimentale

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées concernant l'étude d'optimisation de l'extraction liquide-liquide de l'acide salicylique avec le TBP ainsi que l'effet d'addition de sel inorganique chlorure de potassium (KCl).

III.1.1. Matériel et appareil utilisé

- ✓ Bécher ; Eprouvette ; Fiole (25ml et de 500ml) ;
- ✓ Micro-pipette (Dragon lab et volume 20 μ l) ;
- ✓ Ampoule à décanter (125ml) ;
- ✓ Plaque d'agitation (**Thermo Scientific**) ;
- ✓ Erlenmeyer ;
- ✓ pH mètre (HANNA instructions) ;
- ✓ Balance électrique (JOANLAB) précision 10^{-4} ;
- ✓ La spectroscopie UV-Visible (Spectrophotomètre)

III.1.2. Produits chimiques utilisés

- **Soluté (acide salicylique)** : Les propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique sont présentées dans le tableau (3.1).

Tableau 3.1. Propriétés physico-chimiques de L'acide salicylique

Formule brute	C ₇ H ₆ O ₃
Masse Molaire (g. mol ⁻¹)	138.12
Masse Volumique (kg. l ⁻¹)	1,443 g/ml à 20 °C
Viscosité (m Pa. s)	/
Point d'ébullition	211 °C
Point de Fusion	158,00 °C
Solubilité dans l'eau (g.100ml ⁻¹)	2,3 g/l à 20 °C
Etat Physique	Solide

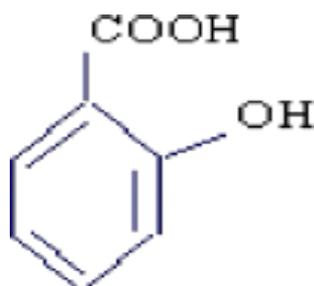


Figure 3.1. Structure chimique de l'acide salicylique

L'acide salicylique utilisé dans les expériences est fourni par « Aldrich » avec une pureté de 99% massique.

Solvant : Parmi les solvants utilisés dans l'extraction liquide- liquide, notre choix s'est porté sur le Tributyl de phosphate (TBP) comme extractant. Ce choix se justifie par le fait que le TBP présente une affinité prononcée par rapport à l'acide salicylique et que les mécanismes qu'il peut engendrer dans un tel système sont relativement simples. La formule développée du TBP est présentée sur la figure.

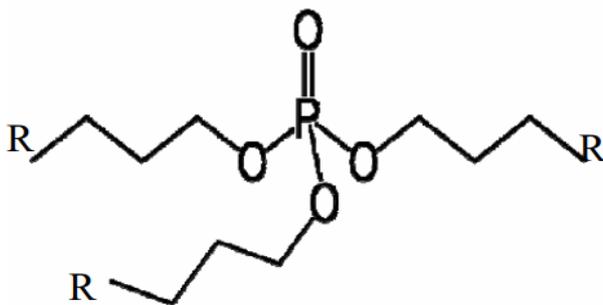


Figure 3.2 : Structure chimique du Tributyl de phosphate (R=C₄H₉)

Comme cela a été mentionné auparavant, l'extractant choisi pour ce travail est le Tributyl de phosphate, le Tableau 3.2 suivant résume ses propriétés physiques.

Tableau 3.2 : Propriétés physico-chimiques du Tributyl de phosphate (TBP)

Formule brute	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P
Masse Molaire (g. mol ⁻¹)	266 ,32
Masse Volumique (kg. l ⁻¹)	0,979 à 2 5°C
Viscosité (mPa. s)	3,56 à 25°C
Point d'ébullition	298 °C à 760 mm Hg
Point de Fusion	< -80 °C
Solubilité dans l'eau (g.100ml ⁻¹)	0,6
Etat Physique	Liquide Incolore

Le Tributyl de phosphate présente donc des propriétés physiques intéressantes pour un procédé d'extraction, outre son affinité chimique vis-à-vis de l'acide salicylique, il présente un haut point d'ébullition. Néanmoins, sa viscosité importante ainsi que sa masse volumique proche de celle de l'eau nécessitent d'utiliser un autre composé organique (diluant) pour faciliter l'extraction.

Le Tributyl de phosphate utilisé lors des expériences est fourni par « Aldrich » avec une pureté de 99% massique.

- **Diluant** : Comme diluant pour la phase organique, le choix s'est porté sur le dodécane. C'est un alcane aliphatique de chaîne carbonée contenant 12 atomes de carbone dont les propriétés physiques sont résumées sur le tableau suivant :

Tableau 3.3 : Propriétés Physiques du Dodécane

Formule brute	$C_{12}H_{26}$
Etat Physique	Liquide Incolore
Masse Molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	170,34
Masse Volumique ($kg \cdot l^{-1}$)	0,753
Viscosité (mPa. s)	1,15
Point d'ébullition	216,2 °C à 760 mmHg
Point de Fusion	-9,6 °C
Solubilité dans l'eau ($g \cdot 100ml^{-1}$)	Insoluble

Le Dodécane utilisé est fourni par Acros Organics avec une pureté de 99% massique.

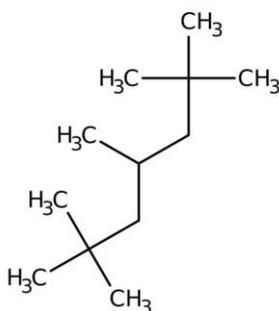


Figure 3.3 : Structure chimique de dodécane

- **L'eau** : est une substance chimique constituée de molécules H₂O. Ce composé, très stable, mais aussi très réactif, est un excellent solvant à l'état liquide.

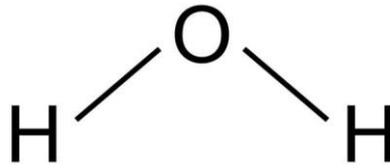


Figure 3.4 : Structure chimique de l'eau

Tableau 3.4 : Propriétés Physiques du l'eau

Formule brute	H ₂ O
Etat Physique	Liquide Incolore
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	18.01528
Masse Volumique (kg. l ⁻¹)	0.997
Viscosité (Pa. s)	1 × 10 ⁻³ à 20 °C
Point d'ébullition	100 °C
Point de Fusion	0 °C

- **L'hydroxyde de sodium** : est un solide blanc de formule chimique NaOH. Pur, il est appelé communément soude caustique. À température et pression ambiantes, il se trouve sous la forme cristalline d'un solide ionique.



Figure 3.5 : Structure chimique de NaOH

Tableau 3.5 : Propriétés Physiques du La soude (NaOH)

Formule brute	NaOH
Etat Physique	Solide
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	39.997
Masse Volumique (g/cm ³)	2.13
Viscosité (mPa. s)	/
Point d'ébullition	1,388 °C
Point de Fusion	318 °C
Solubilité dans l'eau (g/l)	1 090 à 20 °C

- **Acide chlorhydrique** : Il désigne une solution aqueuse incolore de chlorure d'hydrogène (HCl) composée d'ions hydronium, H₃O⁺, et d'ions chlorure, Cl⁻. L'acide chlorhydrique est un monoacide fort qui se dissocie totalement dans l'eau.

**Figure 3.6 : Structure chimique de HCl****Tableau 3.6 : Propriétés Physiques du L'acide chloridhyrique (HCl)**

Formule brute	HCl
Etat Physique	Liquide Incolore
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	36.458
Masse Volumique (kg. l ⁻¹)	0.00149
Viscosité (mPa. s)	1,15
Point d'ébullition	216,2 °C à 760 mmHg
Point de Fusion	-9,6 °C
Solubilité dans l'eau (g.100ml ⁻¹)	Insoluble

- **Le chlorure de potassium** : est un composé chimique minéral de formule KCl. Sous sa forme solide, ce sel neutre équivaut au minéral tendre nommé sylvine.



Figure 3.7 : Structure chimique de KCl

Tableau 3.7 : Propriétés Physiques du Sel (KCL)

Formule brute	KCL
Etat Physique	Solide
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	74.5513
Masse Volumique (kg. l ⁻¹)	1.98
Viscosité (mPa. s)	/
Point d'ébullition	1,420 °C
Point de Fusion	770 °C
Solubilité dans l'eau (g. l ⁻¹)	360 à 25 °C

III.2. Principe de la technique d'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. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait (phase organique) et le raffinat (phase aqueuse), appelé rapport (ou coefficient de distribution « D »), 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 la quelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces comme la force centrifuge.

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.

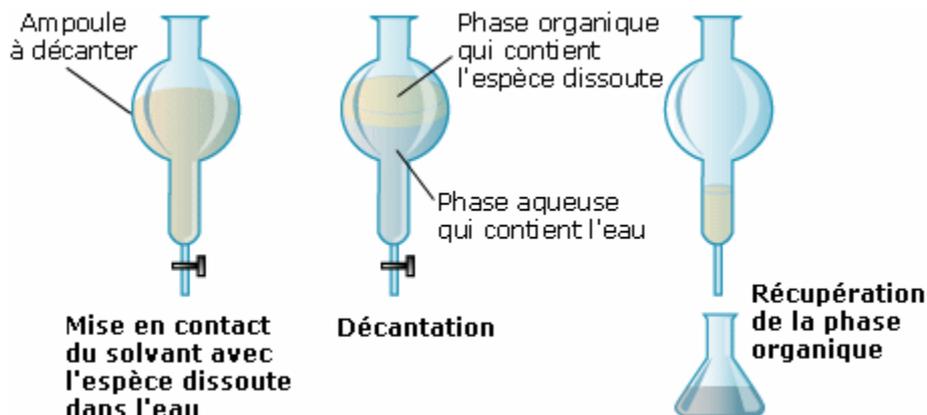


Figure 3.8. Présentation de l'extraction liquide-liquide.

III.3. Processus de l'extraction liquide-liquide avec le Tributyl de phosphate (TBP)

III.3.1. Décantation

La décantation est une opération de séparation mécanique, sous l'action de la gravitation, de plusieurs phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide. Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, comme l'huile et l'eau, il suffit de laisser reposer le mélange pour que le liquide le plus dense place en dessous du liquide le moins dense, et qu'apparaisse une surface de séparation horizontale entre les deux liquides. Dans les laboratoires de chimie on utilise couramment ce procédé lors des extractions liquide-liquide impliquant une phase aqueuse et une phase organique. On utilise alors une ampoule à décanter pour séparer les deux phases.

III.3.2. Mode opératoire et préparation des solutions

Afin de préparer les solutions aqueuses, on pèse une quantité de l'acide salicylique, pour laquelle on ajoute un volume de l'eau distillée, après un temps d'agitation magnétique (plaque d'agitation) à température constante ($20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$).

On prélève un volume de cette solution avec un même volume de solvant organique, après agitation on laisse le mélange décanter dans une ampoule à décanter, puis on sépare les deux phases (aqueuse et organique) et on les fait passer dans le spectromètre pour obtenir les absorbances qui permet de calculer la concentration de l'acide salicylique qui est passée de l'eau vers le solvant organique à l'aide des courbes d'étalonnages.

Les expériences sont réalisées dans des ampoules à décanter de 125 ml. Pour réaliser une extraction liquide - liquide, les étapes suivantes doivent être effectuées :

1. Préparation de la phase organique (extractant + diluant) pour des concentrations en extractant (TBP) (soit de 10% vol à 90% vol. en TBP dans du dodécane).
2. Dans l'ampoule a décanté (125 cm³) la phase organique (extractant + diluant) est rajoute à la phase aqueuse selon le correspondant (20, 60 à 80 ml correspondant à un taux **d'extractant** de 1, 2 ,3 et 4 respectivement). Les volumes nécessaires à chaque rapport sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau3.8 Le rapport de volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse

Le rapport de volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse (taux d'extractant) (O/A)	1	2	3	4
Volume de la phase aqueuse (ml)	20	20	20	20
Volume de la phase organique (ml)	20	40	60	80

3. Les deux phases ainsi introduites dans l'ampoule ont décanté sont par la suite agitées avec un agitateur mécanique (Edmund BÜHLER) avec une fréquence d'agitation de 250 coups. min⁻¹. Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide de monoacides carboxyliques avec un système similaire (tributylphosphate + dodécane) a été étudié auparavant et a été fixé à 20 min[41]. Ce temps d'agitation est suffisant pour atteindre l'équilibre car la concentration en phase aqueuse d'acides étudiés reste constante après 15 min d'agitation.
4. Après un temps suffisant de séparation (obtention de deux phases claires avec une interface distincte, généralement environ une demi-heure), les deux phases sont séparées, et les volumes correspondants sont mesurés. Le pH des solutions aqueuses avant et après l'extraction est mesuré à l'aide d'un pH mètre type : HANNA instructions.

III.4. Appareillage et Méthodes Analytiques

III.4.1. Courbes d'étalonnage

La préparation de la solution mère a été réalisée dans une fiole de 500ml, en mélangeant 0.5g de l'acide salicylique avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. A partir de cette solution mère de concentration 1g/l, nous avons préparé une série de solutions filles de concentration de 1mg/l jusqu'à 5mg/l par une dilution successive. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-visible.

III.4.2. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide :

Dans notre travail, la concentration de l'acide salicylique dans la phase aqueuse est déterminée par l'analyse UV-Visible. Le spectromètre que nous avons utilisé est un appareil de type (Shimadzu UV***) piloté par ordinateur.

La longueur d'onde maximale est obtenue directement par balayage automatique (230nm), parce que c'est cette longueur d'onde qui nous a donné la meilleure absorbance.

❖ Principe

Lorsqu'une solution homogène d'une substance est traversée par un faisceau d'intensité I_0 , l'expérimentateur observe sortie de l'échantillon un faisceau transmis d'intensité I la longueur d'onde n'ayant pas été modifiée.

Si $I < I_0$ (alors la substance a absorbé une partie de l'onde lumineuse à la longueur d'onde λ).

On caractérise "le pouvoir d'absorption" d'une solution, pour une longueur d'onde λ fixée, par une grandeur appelée absorbance.

L'absorbance A est la capacité d'une espèce chimique à absorber une radiation de longueur

d'onde λ .

L'absorbance A est une grandeur sans dimension.

Une radiation λ non absorbée a une absorbance nulle : $A = 0$. Plus une radiation λ est absorbée plus la valeur de l'absorbance A est grande.

❖ Loi de Beer Lambert

Les spectres dans l'UV-Visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde de rayonnement ou parfois de nombre d'onde. La transmittance, notée T , est donné par :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise. L'absorbance est définie par : $A = -\log T$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

Avec : A : Absorbance.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot C.$$

C : Concentration du soluté (mol/l).

l: épaisseur de la cuve à échantillon (cm).

ϵ : Coefficient d'absorbance molaire ou d'extinction (l/mol.cm).

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

III.5. Résultats et discussion

III.5.1. Les courbes d'étalonnages

Les courbes d'étalonnages ont été établies à partir des concentrations et de la mesure d'absorbance à une longueur d'onde d'absorbance maximale $\lambda_{\max} = 231\text{nm}$ pour l'acide salicylique. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau (3.9) et représentées sur la figure (3.9) :

Tableau 3.9. Valeurs de l'absorbance et la concentration obtenues de l'acide salicylique dans l'eau

Concentration (mg/l)	1	1.5	2	3	4	5
Absorbance (A)	0.107	0.133	0.177	0.263	0.34	0.441

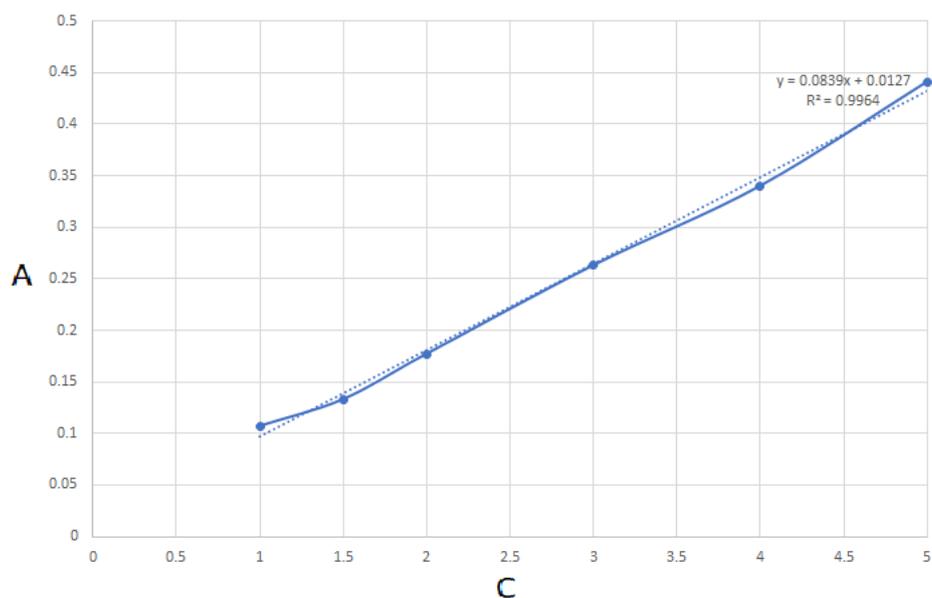


Figure 3.9. Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique avec l'eau

III.5.2. Extraction de l'acide salicylique avec le (TBP)

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences réalisées pour optimiser l'extraction liquide liquide de l'acide salicylique avec le TBP. Nous avons étudié l'effet de paramètres suivants :

1. Effet de la concentration de l'extractant (TBP) (taux de l'extractant (TBP)) ;
2. La vitesse d'agitation (V_{ag}) ;
3. Le temps d'agitation (t_{ag}) ;
4. Le rapport du volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse (O/A) ;
5. Le pH de la phase aqueuse.

III.5.2.1. Isotherme d'équilibre -Effet de la concentration de l'extractant (TBP) -

Il est tout d'abord nécessaire de déterminer le pourcentage de mélange (extractant (TBP) / diluant (dodécane)) pour déterminer la concentration de TBP adéquate à extraire l'acide étudié. L'effet de changement du pourcentage (extractant/diluant) sur l'extraction de l'acide salicylique est étudié à la température 20°C, et les autres paramètres sont constants :

- La concentration initiale de l'acide est C_0 (acide) = 1mg/l ;
- Le temps d'agitation est $t_g = 20$ min ;
- La vitesse d'agitation est $V_g = 250$ tr/min ;
- Le potentiel hydraulique de l'acide est $pH = 5.80$;
- Le rapport volume de la phase organique /volume de la phase aqueuse (taux d'extractant) est (O/A) = 1

Le Tableau (3.10) suivant récapitule les valeurs obtenues de coefficient de distribution physique « D » ainsi que le rendement « R% » dû aux différents pourcentages ((TBP) /dodécane).

Tableau 3.10. Influence de la concentration de l'extraction (TBP)

Pourcentage ((TBP) /dodécane) en %	10	30	50	60	70	80	90
Coefficient de distribution physique « D »	0.06	0.2	0.61	1.22	2	1.04	1.04
Rendement « R% »	6	17	38	55	66	51	51
Concentration de l'acide salicylique dans la phase organique (C_{org})	0.06	0.17	0.38	0.55	0.66	0.51	0.51
Concentration de l'acide salicylique dans la phase aqueuse (C_{aq})	0.94	0.83	0.62	0.45	0.34	0.49	0.49

A partir des résultats d'équilibre illustrant dans le tableau (3.10) on construit l'isotherme correspondant à l'acide étudié, au taux de solvant (O/A=1) dans les figures (3.10 et 3.11).

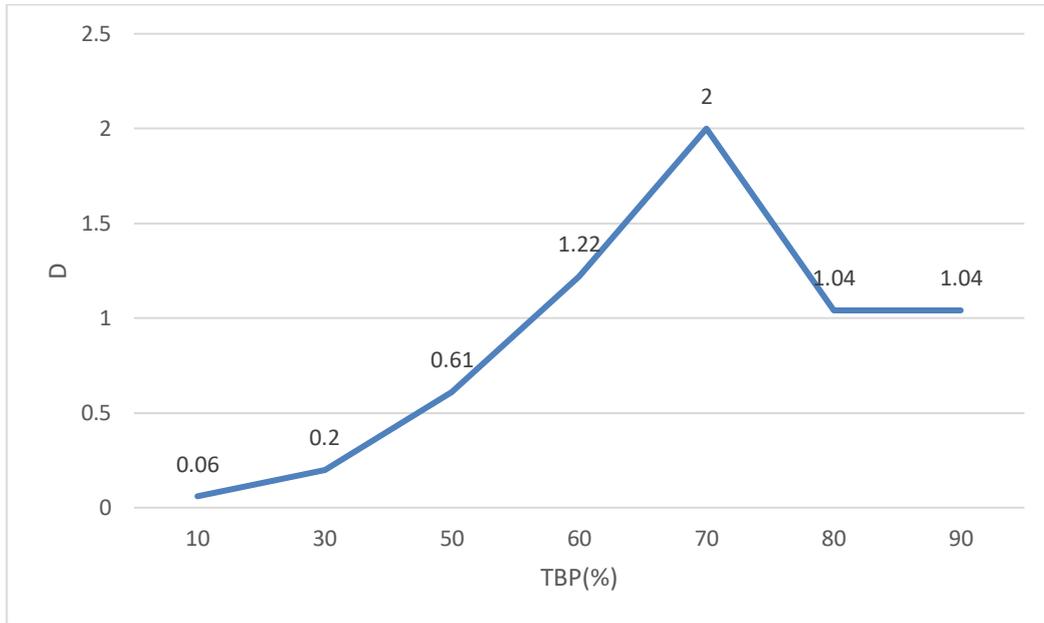


Figure 3.10. Variation de coefficient de distribution « D » aux différents pourcentages ((TBP) /dodécane)

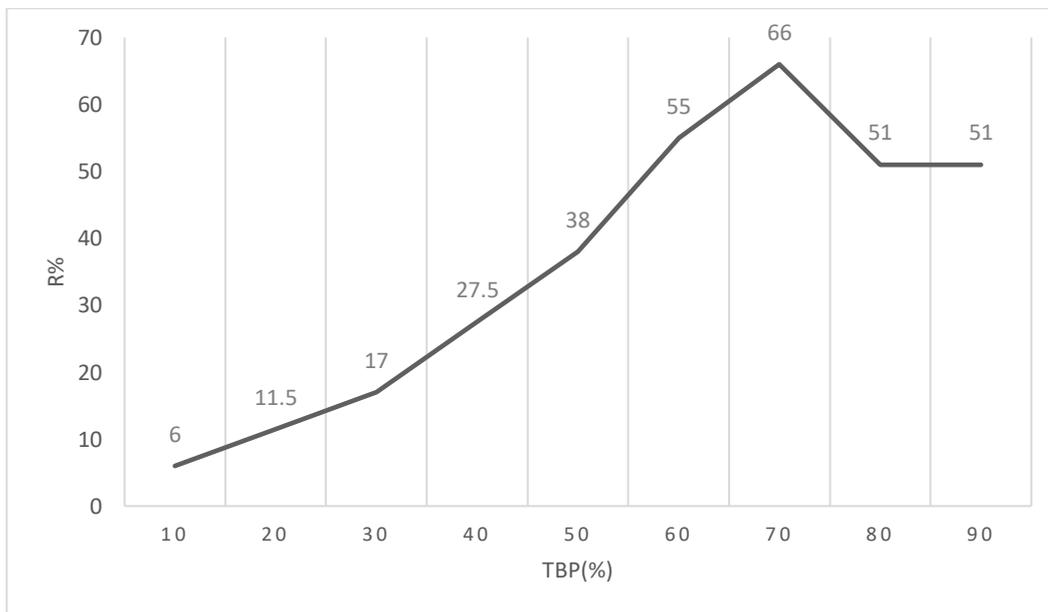


Figure 3.11. Variation de rendement « R % » aux différents pourcentages ((TBP) /Dodécane)

D'après les deux courbes représentées dans les deux figures (3.10 et 3.11) on remarque que le comportement de l'extractant (Tributylphosphate) est quasi-similaire pour les deux paramètres de suivi le « D » et le « R » étudiés.

L'isotherme forme une courbe croissante ce qui indique que l'extraction liquide liquide de l'acide s'améliore avec l'augmentation de la concentration du TBP. L'augmentation de la concentration en extractant implique une augmentation en concentration de l'acide dans l'extrait C_{org} (R% et D augmente).

D'autre part, Dans le cas de faibles pourcentages en Tributylphosphate (10 à 50%) on peut remarquer que l'évolution de la concentration de l'acide dans l'extrait C_{org} elle s'agit de droites dans ce cas le système étudié pourrait être assimilé à une extraction physique. Par contre dans le cas de fort pourcentage en TBP (50 % à 90%) on constate une courbe croissante (non linéaire) ce qui indique que le système étudié correspond à une extraction chimique [42].

D'après les résultats obtenus, on constate que le rendement optimal $R=66\%$ est obtenu pour un pourcentage de TBP égal à 70% en présence de 30% de dodécane.

III.5.2.2. Effet de rapport de volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse (taux d'extractant) (O/A)

L'effet de rapport de volume la phase organique sur le volume de la phase aqueuse (taux d'extractant) (O/A) sur l'extraction de l'acide salicylique est étudié aux paramètres constants suivants :

- La concentration initiale de l'acide est C_0 (acide) = 1mg/l ;
- Le temps d'agitation est $t_g = 20$ min ;
- La vitesse d'agitation est $V_g = 200$ tr/min ;
- Le potentiel hydraulique de l'acide est $pH = 5.80$;
- La concentration de l'extractant (TBP) = 70%.

Le Tableau (3.11) suivant récapitule les valeurs obtenues de coefficient de distribution physique « D » ainsi que le rendement « R% » dû aux différents rapports de volume la phase organique sur le volume de la phase aqueuse (taux d'extractant) (O/A).

Tableau 3.11. Effet de rapport de solvant O/A

Rapports de volume la phase organique sur le volume de la phase aqueuse (taux d'extractant) (O/A).	1	2	3	4
Coefficient de distribution physique « D »	1.22	2.125	1.63	1.77
Rendement « R% »	55	68	62	64
Concentration de l'acide salicylique dans la phase organique (C_{org})	0.55	0.68	0.62	0.64
Concentration de l'acide salicylique dans la phase aqueuse (C_{aq})	0.45	0.32	0.38	0.36

A partir des résultats d'équilibre illustrant dans le tableau (3.11) on construit l'isotherme de l'acide étudié correspondant à l'évolution de R% et de D par rapport au taux de solvant (O/A) dans les figures (3.12 et 3.13).

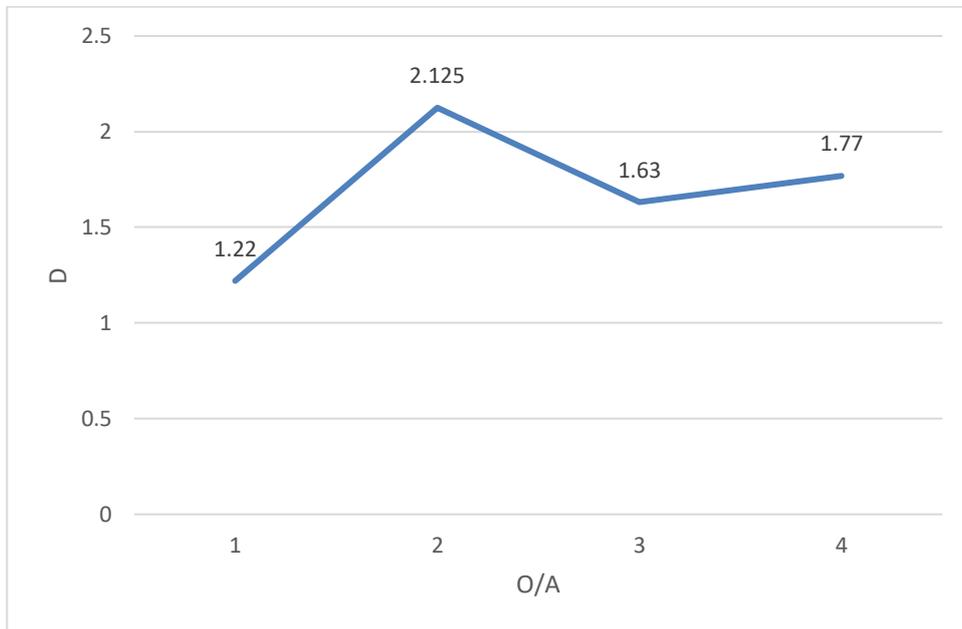


Figure 3.12. Variation de coefficient de distribution « D » au taux d'extractant) (O/A)

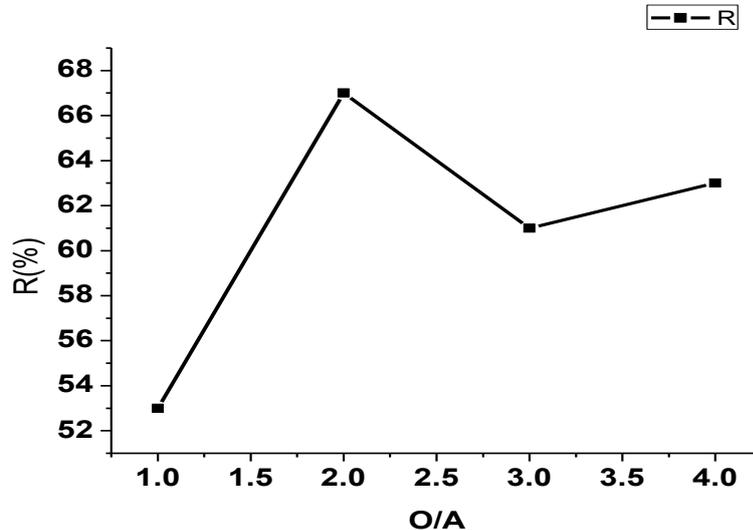


Figure 3.13. Variation de rendement « R% » par au taux d'extractant (O/A).

D'après les résultats obtenus et présentés dans les figures (3.12 et 3.13) on constate que l'extraction liquide liquide de l'acide salicylique s'améliore avec l'augmentation de taux de solvant (O/A) de 1 jusqu'à 2 (R=53 jusqu'à R=67) par contre on observe une diminution de rendement (R=67 jusqu'à R=61) avec un taux de solvant (O/A) = 2 et 3.

Alors le R optimal est 67% est obtenu pour une valeur de O/A égal à 2.

III.5.2.3. Influence du temps d'agitation (t_{ag})

L'effet du temps d'agitation (t_{ag}) sur l'extraction de l'acide salicylique est étudié aux paramètres constants suivants :

- La concentration initiale de l'acide est C_0 (acide) = 1mg/l ;
- La température $T = 20$ °C ;
- La vitesse d'agitation est $V_g = 250$ tr/min ;
- Le potentiel hydraulique de l'acide est $pH = 5.80$;
- Le taux d'extractant (O/A) de (TBP) = 70%.

Le Tableau (3.12) suivant récapitule les valeurs obtenues de coefficient de distribution physique « D » ainsi que le rendement « R% » dû aux différentes valeurs du temps d'agitation (t_{ag}).

Tableau 3.12. Influence du temps d'agitation (t_{ag})

Temps d'agitation t_{ag} (min)	5	10	15	20	25	30
Coefficient de distribution physique « D »	0.01	0.11	0.21	1.17	0.88	1
Rendement « R% »	1	10	18	54	47	50
Concentration de l'acide salicylique dans la phase organique (C_{org})	0.01	0.1	0.18	0.54	0.47	0.5
Concentration de l'acide salicylique dans la phase aqueuse (C_{aq})	0.99	0.9	0.82	0.46	0.53	0.5

A partir des résultats d'équilibre illustrant dans le tableau (3.12) on construit l'évolution de R% et de « D » par rapport à la vitesse d'agitation (V_{ag}) dans les figures (3.14 et 3.15).

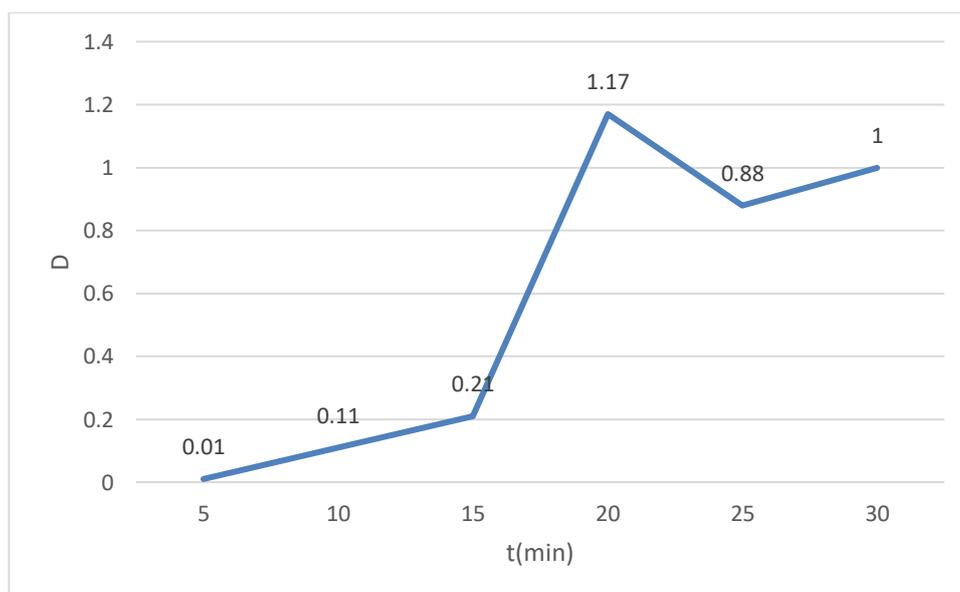


Figure 3.14. Variation de coefficient de distribution « D » en fonction du temps d'agitation (t_{ag})

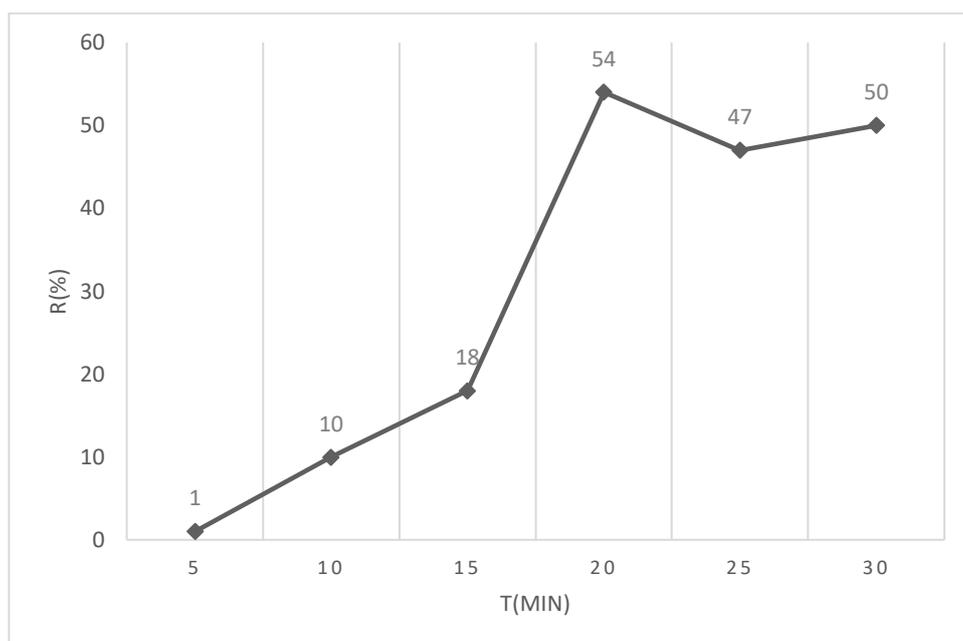


Figure 3.15. La variation de rendement (R%) en fonction du temps d'agitation (t_{ag})

D'après les résultats obtenus et représentés dans les figures (3.14 et 3.15) on constate qu'il y a une amélioration de rendement d'extraction ainsi que le coefficient de distribution de l'acide salicylique jusqu'au temps d'agitation de 20min dans la quel le R et le D atteignent les valeurs maximales (R=54% et D=1.17) après si on augmente le temps d'agitation t_{ag} plus que 20 min on distingue que le rendement R et le coefficient de distribution ceux diminuent. Alors le rendement optimal est obtenu au de temps d'agitation égal à 20min.

III.5.2.4. Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag})

Nous avons varié la vitesse d'agitation (V_{ag}) de 100 tr/m à 300 tr/min, les autres paramètres sont maintenus constants :

- La concentration initiale de l'acide est C_0 (acide) = 1mg/l ;
- La température $T = 20$ °C ;
- Le temps d'agitation est $t_{ag} = 20$ min ;
- Le potentiel hydrique de l'acide est pH = 5.80 ;
- Le taux d'extractant (O/A) de (TBP) = 70%.

Le Tableau (3.13) suivant récapitule les valeurs obtenues de coefficient de distribution physique « D » ainsi que le rendement « R% » dû aux différentes valeurs de la vitesse d'agitation (V_{ag})

Tableau 3.13. Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag}) :

Vitesse d'agitation (V_{ag})	100	150	175	200	250
Coefficient de distribution physique « D »	0.06	0.13	0.61	0.75	1.22
Rendement « R% »	6	12	38	43	55
Concentration de l'acide salicylique dans la phase organique (C_{org})	0.06	0.12	0.38	0.43	0.55
Concentration de l'acide salicylique dans la phase aqueuse (C_{aq})	0.94	0.88	0.62	0.57	0.45

Les résultats d'équilibre illustrant dans le tableau (3.13) sont représentés dans les figures (3.16 et 3.17) suivantes.

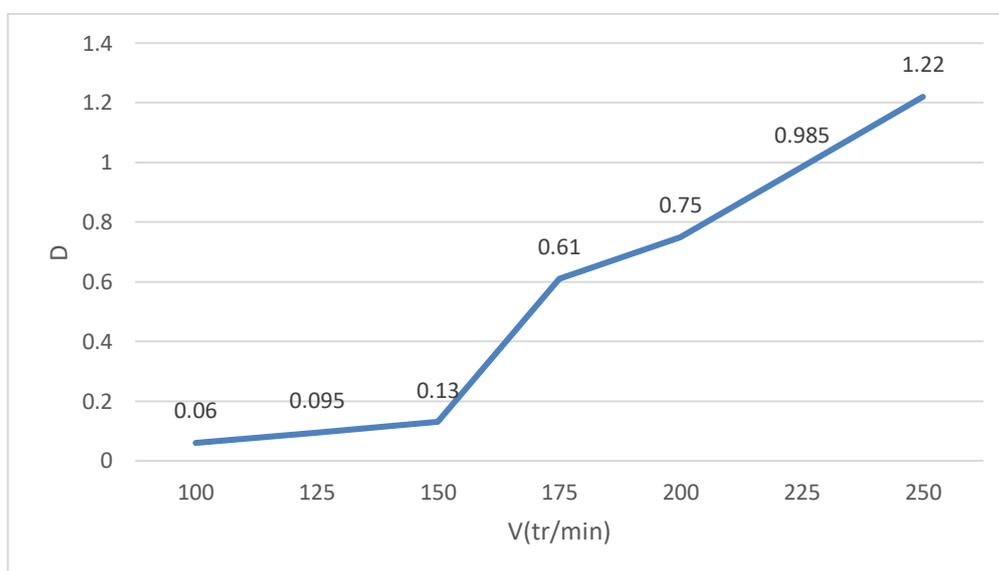


Figure 3.16. La variation de coefficient de distribution « D » en fonction de la vitesse d'agitation (V_{ag})

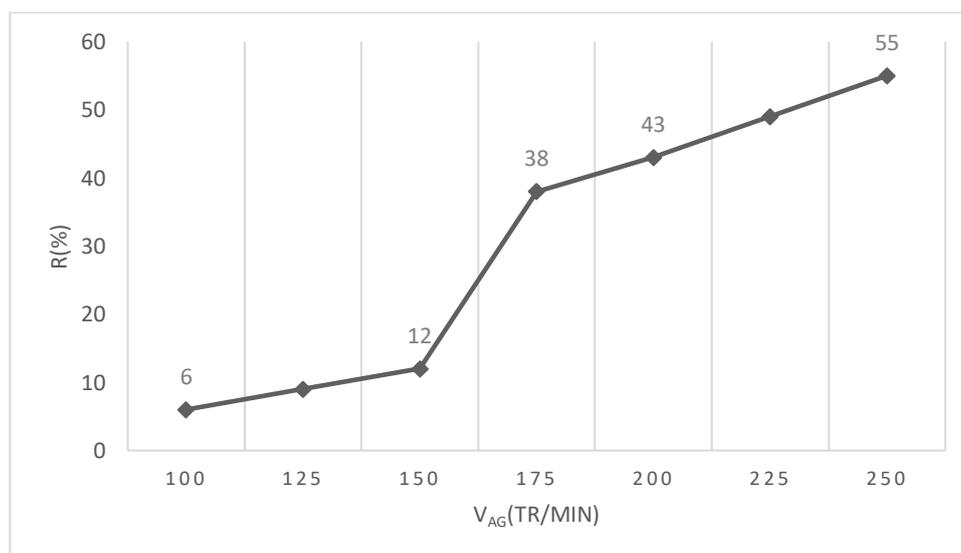


Figure 3.17. La variation de rendement « R% » en fonction de la vitesse d'agitation (V_{ag})

D'après les résultats obtenus et représentés dans les figures (3.16 et 3.17) on constate qu'il y a une amélioration de rendement d'extraction ainsi que le coefficient de distribution de l'acide salicylique jusqu'à la vitesse d'agitation de 250 (tr/min) dans la quel le R et le D atteignent les valeurs maximales (R=55% et D=1.22). Alors le rendement optimal est obtenu au de temps d'agitation égal à 250(tr/min).

III.5.2.5. Effet de pH

La variation du pH de la phase aqueuse a été réalisée en ajoutant des quantités adéquates d'acide chlorhydrique (pour abaisser le pH) ou d'hydroxyde de sodium (pour augmenter le pH) en eau distillée (à la solution aqueuse en Acide salicylique). L'influence de PH a été réalisée à pH=2,4, 7 et 8 en gardant les autres paramètres fixés :

- La concentration initiale de l'acide est C_0 (acide) = 1 mg/l ;
- Taux d'extractant) (O/A) = 2 ;
- La vitesse d'agitation (optimisée) est $V_g = 250$ tr/min ;
- Le potentiel hydraulique de l'acide est pH = 5.80 ;
- La concentration de l'extractant (TBP) = 70%.

Les valeurs de D et R (%) obtenues avec les trois différentes valeurs du pH choisissiez sont regroupées dans le tableau (3.14) et représentés sur les Figures (3.18 et 3.19) suivantes :

Tableau 3.14. Influence de pH :

pH	4	6	7
Coefficient de distribution physique « D »	0.56	1.17	0.96
Rendement « R% »	36	54	49
Concentration de l'acide salicylique dans la phase organique (C_{org})	0.36	0.54	0.49
Concentration de l'acide salicylique dans la phase aqueuse (C_{aq})	0.64	0.46	0.51

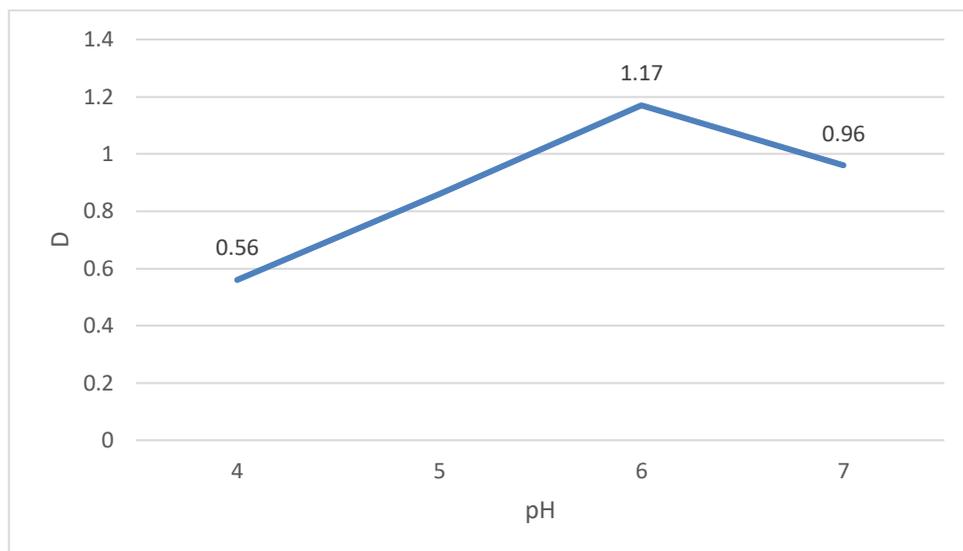


Figure 3.18. La variation de coefficient de distribution « D » en fonction de PH

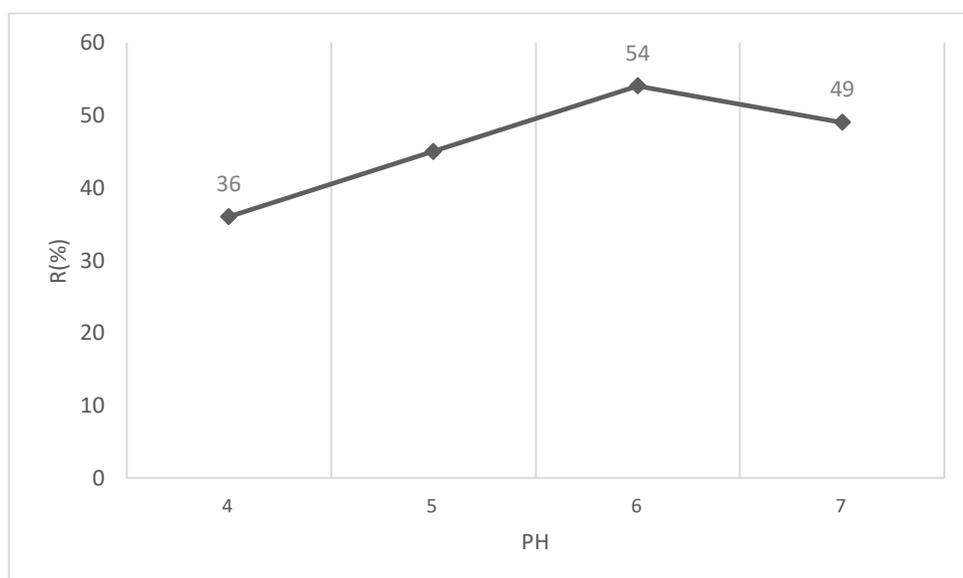


Figure 3.19. La variation de rendement en fonction de PH

D'après les résultats obtenus et représentés dans les figures (3.18 et 3.19) on constate qu'il y'a une amélioration de rendement d'extraction ainsi que le coefficient de distribution de l'acide salicylique jusqu'au pH de 6 dans la quel le R et le D atteignent les valeurs maximales (R=54% et D=1.2) après si on augmente le pH tag plus que 6 on distingue que le rendement R et le coefficient de distribution ceux diminués. Alors le rendement optimal est obtenu au de pH égal à 6.

II.5.2.6 Etude de l'effet de sel sur l'extraction liquide-liquide de l'acide salicylique

Des mélanges binaires de solvant (eau) et de soluté (acide) avec des concentrations différentes sont préparés et bien agités dans des ampoules à décantation. Des quantités de sel bien déterminées

sont ajoutées aux mélanges de telle façon à obtenir des systèmes ternaires de pourcentages massiques différents. Toutes les pesées sont faites à l'aide d'une balance analytique. L'évolution de la concentration de sel sur le rendement de l'extraction est déterminée à partir des conditions opératoires ci-dessous :

- C (acide) = 1mg/l
- tg = 20 min
- Vg = 250tr/min
- (TBP) = 70%
- O/A =2

Tableau 3.15. Influence de Sel KCl :

Concentration du Sel (KCl) (1mg/10ml)	1	1.14	2.4	2.7
Coefficient de distribution physique « D »	2.84	2	0.2	0.02
Rendement « R% »	74	67	18	2
Concentration de l'acide salicylique dans la phase organique (C_{org})	0.74	0.67	0.18	0.02
Concentration de l'acide salicylique dans la phase aqueuse (C_{aq})	0.26	0.33	0.88	0.98

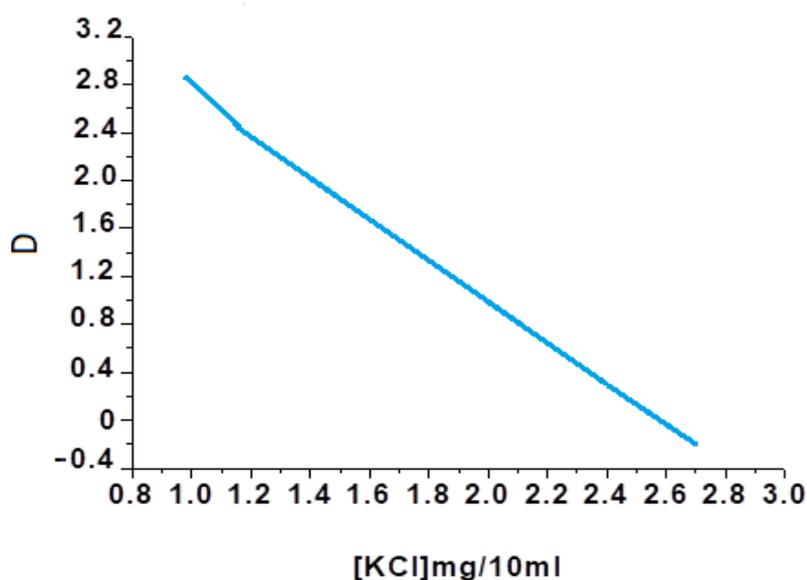


Figure 3.20. La variation de coefficient de distribution « D » en fonction de concentration de KCl

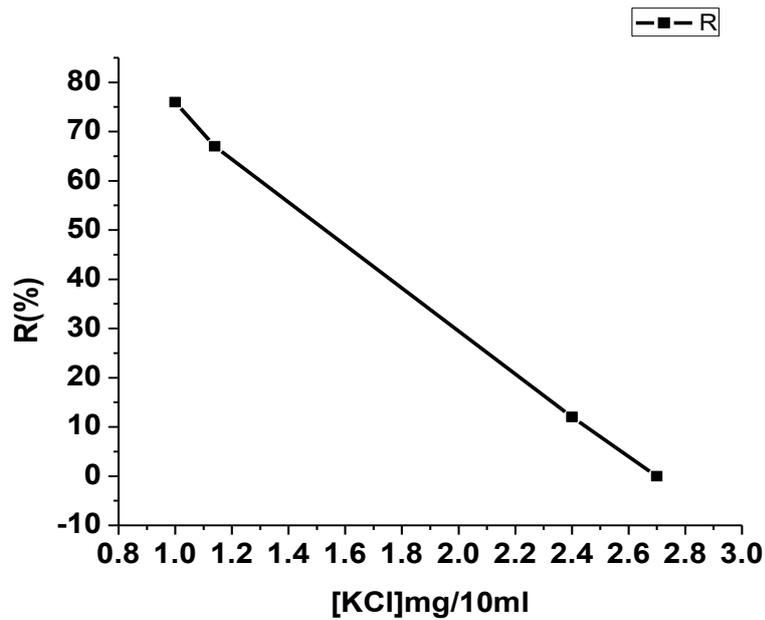


Figure 3.21. La variation de rendement en fonction de concentration de KCl

D'après les résultats obtenus, on constate que le rendement et le coefficient de distribution de l'acide salicylique augmentent en présence du sel (KCl) ($R=74\%$ et $D= 2.84$) sont obtenus pour une concentration de sel 1mg/10ml de KCl.

Avec l'augmentation de la concentration du sel ajouté le rendement et le coefficient d'extraction ceux démunies. Ces résultats montrent que l'addition du KCl avec des concentrations faibles (1mg/10ml) provoque l'extraction de l'acide salicylique avec le TBP.

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 satisfaisants 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 le 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 coûteuse (consomme peu d'énergie), et peut remplacer les techniques classiques comme la distillation et la cristallisation d'où l'intérêt d'utiliser cette technique.

L'extraction liquide-liquide de l'acide salicylique par tributyl de phosphate donne un rendement élevé 67% dans les conditions suivantes :

- C (acide) = 1 mg/l
- tg = 20 min
- Vg = 250 tr/min
- (TBP) = 70%
- O/A = 2
- pH = 5.80.

L'addition de sel (KCl) améliore le rendement d'extraction (R=74%) dans les conditions suivantes :

- C (acide) = 1 mg/l
- tg = 20 min
- Vg = 250 tr/min
- (TBP) = 70%
- O/A = 2
- pH = 5.80.

- [KCl]=1mg/10

Mais l'augmentation de la concentration de sel (KCl) ne provoque pas l'extraction liquide-liquide de l'acide salicylique par le tributyl de phosphate (TBP), le rendement d'extraction se diminue avec l'augmentation de la concentration de sel (KCl) ajouté.

Références bibliographiques

- [1] Guerhazi.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 bioenzymatique à 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 instream sediments: Implications for use as wastewater indicators» *Journal Article, Environmental 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 systemicacquired resistance is preceded by a transient increase in phenylalanine ammonia-lyase activityin 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 pollutant », Edition Masson, Paris,1999.
- [30][CUSACK RW. Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction. Chem Eng Prog 1996; April: 56-63., CUSACK RW, GLATZ DJ. Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems. Chem Eng 1996; July: 94-103., AIRES BARROS MR, CARBAL JMS. Liquid-Liquid Extraction. Recovery Process for Biological Materials. Ed John Wiley & Sons, 1993; 223-246.]
- [31] JORDAN S. et ALL. Automation of Liquid-liquid extraction using phase boundary detection. JALA 7(1) : 74–77. 2002..
- [32] KIRSCH T and MAURER G. Distribution of Citric, Acetic and Oxalic Acid between Water and Organic Solutions of Tri-n-Octylamine. Fluid Phase Equilibria 1998; 142: 235-266. – SABOLOVA E, SCHLOSSER S, MARTAK J. Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water + Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant. J Chem Eng Data 2001; 46: 735-745.
- [33] AIRES BARROS MR, CARBAL JMS. Liquid-Liquid Extraction. Recovery Process for Biological Materials. Ed John Wiley & Sons, 1993; 223-246.,
DONG HH, YEON KH, WON HH. Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping. Korean journal of chemical engineering 1998; (17)5: 528-533., SENOL A. Extraction Equilibria of Nicotinic Acid Using Alamine 336 and Conventional Solvents: Effect of Diluent. Chem Eng Journal 2001 ; 83 : 155-163.
- [34] LO TC, BAIRD MH, HANSON C. Handbook of Solvent Extraction. Ed. Wiley Interscience, 1983; NewYork.

- [35] KERTES AS, KING CJ. Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids. Biotechnol Bioeng 1986 ; 28 : 269-282.
- [36] FLORES MORALES A. Extraction Liquide-Liquide d'Acides Polycarboxyliques. Influence de l'Extractant (TBP et TOA) et des diluants actif et inerte. Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse 2003.
- MARINOVA DAFINOVA M. Nouvelles Méthodes d'Extraction des Acides Carboxyliques. Séparation des Acides Lactique et Tartrique. Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse 2003., ACHOUR M Contribution à l'Etude du Traitement d'Effluents Agro-Industriels par Extraction Liquide-Liquide. Mise au Point d'un Procédé Continu de Séparation des Acides Tartrique et Lactique. Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse 1994.
- [37] FIFILD F. et KEALEY D. Principles and Practice of Analytical Chemistry, Fifth Edition, Blackwell Science Ltd, United Kingdom, Cambridge, 2000.
- [38] ABE E. et COLL Annales de Toxicologie Analytique 2010 ; 22(2) : 51-59.
- [39] TREYBAL RE. Liquide Extraction. 2nd Ed. New York: Mc Graw-Hill, 1963.
- [40] CUSACK RW, GLATZ DJ. Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems. Chem Eng 1996; July: 94-103.
- [41] FLORES MORALES A. Extraction Liquide Liquide d'Acides Polycarboxyliques. Influence de l'Extractant (TBP et TOA) et des diluants actif et inerte. Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique de Toulouse 2003.
- [42] A. BOURAQADI IDRISI. EXTRACTION PAR SOLVANT : ÉTUDE ET MODELISATION DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE – ACIDES MONOCARBOXYLIQUES. Thèse doctorat 2006 ; TOULOUSE.

Annexe

Les résultants des expériences :

Influence de la concentration de l'extraction (TBP) :

TBP%	10	30	50	60	70	80	90
A _{aq}	0.092	0.083	0.065	0.051	0.041	0.054	0.128
C _{aq}	0.94	0.83	0.62	0.45	0.33	0.49	0.49
C _{or}	0.06	0.17	0.38	0.55	0.66	0.51	0.51
R%	6	17	38	55	66	51	51

Exemple après exploitation sur la courbe d'étalonnage ou bien appliqué l'équation de la courbe d'étalonnage

$$X = \frac{Y - 0.0127}{0.0839}$$

Y : absorbance de la phase aqueuse (A_{aq})

X : concentration dans la phase aqueuse (C_{aq})

Et pour avoir la concentration organique C_{or} on utilise l'équation suivante

$$C_{or} = C_0 - C_{aq}$$

On va finir par le rendement R%

$$R\% = \frac{c_0 - c_{aq}}{c_0} 100$$

Effet de rapport de solvant O/A :

O/A	1	2	3	4
A_{aq}	0.052	0.04	0.045	0.043
C_{aq}	0.45	0.32	0.38	0.36
C_{or}	0.55	0.68	0.62	0.64
R%	55	68	62	64

Exemple après exploitation sur la courbe d'étalonnage ou bien appliqué l'équation de la courbe d'étalonnage

$$X = \frac{Y - 0.0127}{0.0839}$$

Y : absorbance de la phase aqueuse (A_{aq})

X : concentration dans la phase aqueuse (C_{aq})

Et pour avoir la concentration organique C_{or} on utilise l'équation suivante

$$C_{or} = C_0 - C_{aq}$$

On va finir par le rendement R%

$$R\% = \frac{c_0 - c_{aq}}{c_0} 100$$

Influence du temps d'agitation (t_{ag}) :

t(min)	5	10	15	20	25	30
A_{aq}	0.096	0.089	0.082	0.052	0.058	0.055
C_{aq}	0.99	0.9	0.82	0.46	0.53	0.5
C_{or}	0.01	0.1	0.18	0.54	0.47	0.5
R%	1	10	18	54	47	50

Exemple après exploitation sur la courbe d'étalonnage ou bien appliqué l'équation de la courbe d'étalonnage

$$X = \frac{Y - 0.0127}{0.0839}$$

Y : absorbance de la phase aqueuse (A_{aq})

X : concentration dans la phase aqueuse (C_{aq})

Et pour avoir la concentration organique C_{or} on utilise l'équation suivante

$$C_{or} = C_0 - C_{aq}$$

On va finir par le rendement R%

$$R\% = \frac{c_0 - c_{aq}}{c_0} 100$$

Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag}) :

$V(\text{tr}/\text{min})$	100	150	175	200	250
A_{aq}	0.092	0.087	0.065	0.061	0.051
C_{aq}	0.94	0.88	0.62	0.57	0.45
C_{or}	0.06	0.12	0.38	0.43	0.55
R%	6	12	38	43	55

Exemple après exploitation sur la courbe d'étalonnage ou bien appliqué l'équation de la courbe d'étalonnage

$$X = \frac{Y - 0.0127}{0.0839}$$

Y : absorbance de la phase aqueuse (A_{aq})

X : concentration dans la phase aqueuse (C_{aq})

Et pour avoir la concentration organique C_{or} on utilise l'équation suivante

$$C_{or} = C_0 - C_{aq}$$

On va finir par le rendement R%

$$R\% = \frac{c_0 - c_{aq}}{c_0} 100$$

Effet de pH

PH	4	6	7
A _{aq}	0.067	0.052	0.055
C _{aq}	0.64	0.46	0.51
C _{or}	0.36	0.54	0.49
R%	36	54	49

Exemple après exploitation sur la courbe d'étalonnage ou bien appliqué l'équation de la courbe d'étalonnage

$$X = \frac{Y - 0.0127}{0.0839}$$

Y : absorbance de la phase aqueuse (A_{aq})

X : concentration dans la phase aqueuse (C_{aq})

Et pour avoir la concentration organique C_{or} on utilise l'équation suivante

$$C_{or} = C_0 - C_{aq}$$

On va finir par le rendement R%

$$R\% = \frac{c_0 - c_{aq}}{c_0} 100$$

Etude de l'effet de sel sur l'extraction liquide liquide de l'acide salicylique :

KCl(mg)	1	1.14	2.4	2.7
A_{aq}	0.035	0.041	0.087	0.095
C_{aq}	0.26	0.33	0.88	0.98
C_{or}	0.74	0.67	0.18	0.02
R%	74	67	18	2

Exemple après exploitation sur la courbe d'étalonnage ou bien appliqué l'équation de la courbe d'étalonnage

$$X = \frac{Y - 0.0127}{0.0839}$$

Y : absorbance de la phase aqueuse (A_{aq})

X : concentration dans la phase aqueuse (C_{aq})

Et pour avoir la concentration organique C_{or} on utilise l'équation suivante

$$C_{or} = C_0 - C_{aq}$$

On va finir par le rendement R%

$$R\% = \frac{c_0 - c_{aq}}{c_0} 100$$