

I. Introduction

L'extraction est une technique de séparation en génie chimique, elle utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de ces propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction doit être non ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire doit posséder plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange. Suivant la manière et le moyen utilisé, on a plusieurs techniques

I.1. Extraction liquide-liquide

I.1.1. Introduction

Elle est basée sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non miscible. Dans le cas où l'un des solvants est constitué par l'eau, le second doit être un liquide de faible constante diélectrique, solvant organique inerte de préférence, comme le tétrachlorure de carbone, le benzène, le cyclohexane ou le chloroforme.

Soit "A" une substance soluble à la fois dans l'eau et un autre solvant, à l'équilibre hétérogène de partage de A entre les phases liquides.



On définit la constante d'équilibre D, coefficient de partage de la substance A entre le solvant et la phase aqueuse [52].

$$D = [A]_{\text{eau}}/[A]_{\text{solvant}} \quad (2)$$

L'extraction liquide-liquide est une méthode de choix pour la séparation de liquide lorsque la distillation ou la cristallisation ne sont pas possible ou trop difficiles. Deux opérations distinctes doivent être effectuées pour réaliser une extraction liquide-liquide:

- Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation),
- La séparation des deux phases par décantation.

La durée d'agitation est régit par la cinétique de transfert de soluté vers la phase organique pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscible.

I.1.2. Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide

Selon les propriétés chimiques de l'extractant, son mode d'action et la nature des interactions entre le soluté et l'extractant, on distingue quatre types de phénomènes lors d'une extraction [53]:

Extraction par solvation	—————>	extractant neutre.
Extraction par échange de cations	—————>	extractant acide.
Extraction par échange d'anions	—————>	extractant basique.
Extraction par chélation	—————>	agent chélatant.

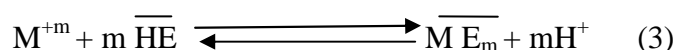
a- Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO).

b- Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



c- Extraction par échange d'anions

Certains sels organiques (sels d'ammonium, ...), soluble dans une phase non miscible avec l'eau, échangent leur contre ion (chlorure, sulfate, ...) contre des anions à extraire de la phase aqueuse.

d- Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublet électronique d'autre part [54].

L'Hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges, le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

II. Extraction liquide - solide

L'extraction en phase solide (Solid Phase Extraction, SPE) est une autre approche qui offre un certain nombre d'avantages importants. Elle réduit l'utilisation de solvants et l'exposition, diminue les coûts et le temps d'extraction, elle peut être plus sélective par le large choix des phases solides (résines), d'extractant et de solvants, comme elle permet la régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat [55].

Le principe de cette méthode et leurs applications seront plus détaillés dans le paragraphe qui suit.

D'autres techniques de séparation peuvent être utilisées, ci-dessous un tableau qui les résume:

Tableau.9: Classification des techniques de séparation [56]

Technique	Système de Phase
Chromatographie gazeuse	gaz – liquide gaz – solide
Chromatographie liquide	liquide – liquide liquide – solide
Chromatographie couche mince	liquide – solide
Echange d'ions	liquide – solide
Chromatographie d'exclusion	liquide – liquide
Chromatographie à fluide supercritique	liquide supercritique – liquide liquide supercritique – solide
Électrophorèse	liquide
Électrochromatographie capillaire	liquide – solide

II.1. principe

Le principe de l'extraction liquide - solide est similaire à celle de l'extraction liquide - liquide, sauf, au lieu de deux phases liquides non miscibles, il y a une phase liquide (dans laquelle se trouve l'échantillon) et l'autre solide (adsorbant et/ou support pour extractants).

L'approche de base consiste à mettre un échantillon liquide en contact intime avec un composé solide par lequel le composé est retenu sélectivement. L'échantillon retenu par le sorbant est ensuite récupéré par un lavage approprié [57,58].

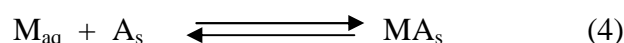
II.2. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide

La récupération d'ions métalliques dans une extraction liquide-solide peut se faire par l'un ou une combinaison des mécanismes suivants:

- Adsorption,
- Partage,
- Echange d'ion,
- Complexation.

a- Séparation par adsorption

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixe a la surface d'une autre substance, ce qui revient a dire qu'ils se concentrent a l'interface (surface de séparation de deux phases). L'adsorption par un solide est donc un phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Tout phénomène d'adsorption entraine une diminution de l'énergie libre du système et il est exothermique. Lorsque cette énergie est faible, on a une adsorption physique et dans le cas ou la variation de l'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques, on a affaire au phénomène d'adsorption chimique [59].



L'adsorption est une réaction d'équilibre et l'énergie d'adsorption est donnée par la relation de Vant'Hoff :

$$\partial(\ln K)/d(1/T) = \Delta H/R \quad (5)$$

K: constante d'équilibre de la transformation, ΔH : variation de l'enthalpie, R: constante des gazes parfaits et T: température en kelvin.

Plusieurs modèles mathématiques sont proposés pour expliquer le mécanisme d'adsorption. Les deux plus importants sont:

❖ Modèle de Langmuir

Pour de faible concentration, Langmuir a proposé la relation ci-dessous qui donne la masse (en gramme) de substance adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat dissout dans la phase liquide.

$$\frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

x/m : la masse de l'adsorbat par gramme d'adsorbant ;

K_L et q_m : sont des constantes relatives à la capacité maximum d'adsorption de l'adsorbant et à l'énergie d'adsorption, C_e : concentration de la substance dissoute dans la solution. Ce modèle n'est pas linéaire et suggère qu'il y a une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène (sites homogènes) et pas d'interaction entre les molécules ou atomes adsorbés.

❖ Modèle de Freundlich

Pour de faible concentration, Freundlich a proposé la relation ci-dessous qui donne le nombre de gramme de substance adsorbée par gramme de l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat dissout dans la phase liquide.

$$\frac{X}{m} = K_F C_t^{1/n} \quad (7)$$

x: nombre de gramme de substance adsorbée, m: nombre de gramme de l'adsorbant,

C: concentration de la substance dissoute dans la solution, K_F et n sont des constantes.

Dans ce modèle, on suppose que les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant sont hétérogènes et qu'il y a des interactions entre les molécules ou atomes d'adsorbat.

Cette équation peut être linéarisée pour donner la relation suivante:

$$\text{Log} \frac{X}{m} = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C \quad (8)$$

❖ La vitesse d'adsorption

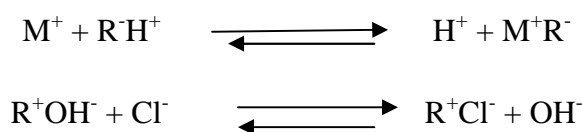
L'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, la viscosité doit être un facteur agissant sur la vitesse de l'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, en accroît la vitesse [59].

❖ La nature de l'adsorbant

Une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendre cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires [59].

b- Séparation par échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [56].



L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide insoluble dans l'eau. Hydraté. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50% de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur. L'échangeur d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales:

❖ **Substitution**

Un ion important ou cher (par exemple l'Europium) présent dans une solution est récupéré sur l'échangeur d'ion et on libère l'ion de l'échangeur sans valeur. De façon analogue, un ion nocif (par exemple cyanure) est retiré de la solution et est remplacé par un autre inoffensif.

❖ **Séparation**

Une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , tous sous formes de chlorures) est passée au travers d'une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine.

❖ **Élimination**

En utilisant une combinaison de résine échangeuse de cations (sous forme H^+) et de résine échangeuse d'anions (sous forme OH^-), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau (H^+OH^-). La solution est ainsi déminéralisée. Ceci est en réalité une variante particulière de la substitution [7].

Les échangeurs d'ions sont regroupés dans deux grands groupes :

➤ **Les échangeurs d'anions**

Ils sont sulfoniques ou carboxyliques fortement acide. Les billes chimiques inertes de polystyrène sont traitées par de l'acide sulfurique ou sulfonique concentré. On obtient alors un sulfonâtes de polystyrène réticulé. Ce produit est la résine échangeuse de cations la plus courante.

➤ **Les échangeurs de cations**

Une variété d'échangeurs d'ions basique, dont la basicité peut être choisie sur mesure en raison du grand nombre d'amines disponibles. Les échangeurs d'anions sont classés par ordre de basicité décroissante. Les résines ayant des groupes ammonium quaternaire sont toutes fortement basiques. Par convention, on appelle:

- Type 1, les groupes benzyltriméthylammonium, les plus fortement basiques,
- Type 2, les benzyldiméthyléthanolammonium, dont la basicité est légèrement plus faible.

Les résines de type 1 sont utilisées la ou l'élimination totale de toutes les anions, même ceux d'acides faibles (silice), est indispensable ; celle de type 2, de basicité légèrement plus faible, sont toutefois assez basiques pour éliminer tous les anions et se régénèrent plus facilement a la soude caustique ; elles donnent donc une capacité d'échange élevée avec un meilleur rendement de régénération (en contrepartie, elles sont moins stables chimiquement et produisent une fuite en silice plus élevée que les résines de type 1). On appelle généralement faiblement basiques les résines dont le groupe actif est une amine. Cependant, leur basicité peut varier considérablement. Les amines tertiaires sont parfois appelées moyennement basiques, alors que les amines primaires, d'ailleurs rarement utilisées, ont une basicité faible.

➤ **Autres types d'échangeurs d'ions**

En utilisant les techniques de polymérisation et d'activation, on peut greffer sur un polymère donné une grande variété de groupes fonctionnels, parmi lesquels ceux qui permettent la fixation sélective des métaux.

- Le groupe thiol, qui forme des liaisons très stables avec certains métaux, en particulier le mercure,

- Les groupes iminodiacétiques, aminophosphonique et amidoxime qui forment avec les métaux des complexes dont la stabilité dépend notamment du pH de la solution, en faisant varier celui-ci, on peut donc fixer sélectivement certains métaux (on les appelle résines chélatantes ou complexantes).

➤ **Résines adsorbantes**

Bien que ces résines ne soient pas à proprement parler des échangeurs d'ions, elles s'y apparentent de si près qu'il est indispensable de les mentionner ici. On peut les classer par polarité décroissante:

- Adsorbant ionisés, échangeurs fortement basiques utilisés sous la forme de chlorures, par exemple: Amberlite IRA-900,

- Adsorbant phénoliques, à la fonction phénol (faiblement basiques), par exemple: Duolite, XAD-761,

- Adsorbants inertes, copolymères macroporeux de styrène et de DVB à très haute réticulation et forte porosité, par exemple: Amberlite XAD-4, XAD-16 [58].

- **Propriétés des échangeurs d'ions**

✓ **Réticulation et affinité**

En augmentant le taux de réticulation (pourcentage de DVB dans le monomère, en masse), on obtient une résine de plus en plus dure, donc de moins en moins élastique. Plus grande est la mobilité des ions dans la structure, moins la résine aura tendance à privilégier une espèce ionique

par rapport à une autre de même charge. Lorsqu'on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine [58].

✓ **Capacité**

La capacité totale d'échange d'une résine, exprimé en équivalent gramme d'élément échangé par unité de masse (ou de volume) d'échangeurs, représente le nombre de sites actifs disponibles. La capacité est exprimée en équivalent gramme/Kg de résine sèche (capacité massique C_p) ou en éq-gr/L de résine humide (capacité volumique C_v).

La capacité utile est la partie de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions. La capacité utile peut représenter une partie plus ou moins grande de la capacité totale, elle est fonction d'un grand nombre de paramètres:

- Concentration et type d'ion à fixer,
- Température,
- Hauteur du lit de résine,
- Type, concentration et dosage du régénérant [58].

✓ **Gonflement et stabilité osmotique**

Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif de la résine se modifie. L'ion fixé n'a en générale, ni la même taille ni surtout la même couche d'hydratation que l'ion déplacé. La bille de résine peut donc gonfler ou se contracter considérablement au cours de la réaction (certains échangeurs carboxyliques doublent de volume entre la forme -COOH et la forme -COONa). Les tensions que subit la résine au moment de ces changements de volumes sont appelées forces osmotiques. Ces tensions sont extrêmement fortes et peuvent conduire localement à une pression de plusieurs dizaines de bars, voire plusieurs centaines, soit ni en plus que les forces purement mécaniques aux quelles les billes peuvent être soumises. Pour être utilisable industriellement, les résines doivent pouvoir résister à des centaines de cycles de saturation et de régénération [58].

- **Désorption**

L'extraction des substances fixées sur un adsorbant, processus inverse de l'adsorption, est appelée la désorption [57]. Ce phénomène est important dans la récupération des adsorbants et échangeurs d'ions.

Pour les adsorbants, en phase gazeuse, pour réaliser la désorption il faut travailler dans les conditions contraires à celle de l'adsorption (pression et température). En phase liquide, il faut trouver un solvant qui à l'effet inverse que de favoriser l'adsorption.

Pour les échangeurs d'ions, les échangeurs d'ions cationiques sont lavés avec des acides en générale pour éliminer les cations fixés et les remplacer par H^+ . Alors que pour les échangeurs d'anions, ils sont lavés soit par des solutions basiques ou salines.

c- Séparation par partage

Elle est basée sur l'utilisation de phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel la silice, le polystyrène, les polyméthanés ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile. Elle dépend donc des différences d'interactions des solutés avec les motifs organiques greffés.

Les phases greffées peuvent être polaires ou apolaires. Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principal de rétention des corps organiques est dû aux interactions de type Van Der-Waals.

d- Séparation par complexation

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et ou covalentes.

II.3. Les différentes étapes d'extraction liquide-solide

L'opération de l'extraction peut se faire en quatre étapes, chaque étapes est caractérisé par la nature et le type de solvant utilisé, qui est de son tour dépendant des caractéristiques du sorbant et du soluté.

Les quatre étapes sont les suivantes [58]:

- ❖ mouillage et conditionnement du sorbant. Cette opération assure le bon contact entre le soluté et le sorbant,
- ❖ solubilisation du soluté. Cette opération assure une meilleure percolation du soluté à travers l'adsorbant solide,
- ❖ rinçage ou lavage du sorbant. Cette opération est effectuée avec un solvant approprié, ayant une faible force d'élution, pour éliminer les composants (impuretés) de la matrice qui ont été retenus, avec le soluté, par l'adsorbant sans déplacer les solutés,
- ❖ Elution du soluté cette opération est réalisée par un éluant (solvant) adéquat, ayant une forte force d'élution, pour récupérer le soluté retenu sur le sorbant.

II.4. Facteurs influençant sur l'extraction liquide-solide

L'extraction liquide - solide dépend de certains facteurs, qui sont [60]:

- Le choix de la phase solide: on prend en considération le nombre des sites disponibles pour la fixation des solutés,
- Le temps de contact: c'est le temps nécessaire pour que la phase solide sorbe le maximum de composés d'intérêt présents dans la phase aqueuse.

II.5. Les applications d'une extraction

La principale application des extractions est dans la purification des échantillons pour l'analyse quantitative où l'analyte doit être exempt de toutes impuretés interférentes dans l'analyse, dans la pré-concentration des analytes dans une matrice, pour qu'ils deviennent détectables ou quantifiables. Des exemples spécifiques incluent la détermination de pesticides et herbicides dans des sols, détermination des hydrocarbures polycycliques aromatiques dans l'eau potable, polluants gazeux industriels et urbains et les drogues dans les fluides biologiques.