

## Les Méthodes de Séparation basées sur l'extraction

### I. Introduction :

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisés en analyse immédiate. Elles permettent de réaliser le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase solide ou liquide, vers un solvant miscible ou non au premier milieu.

Dans le cas où l'on extrait ainsi une solution par un solvant on parle d'extraction liquide-liquide. Le principe en est fondé sur la distribution d'un soluté donné entre les deux solvants en fonction de sa solubilité dans chacun d'entre eux.

### 1. L'extraction d'espèces chimiques :

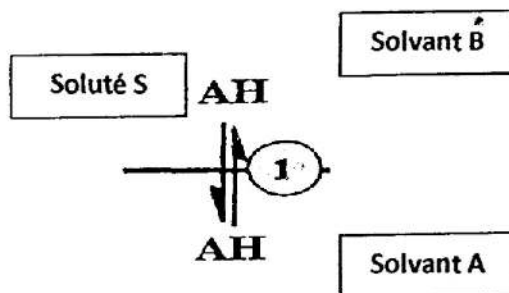
L'extraction consiste à extraire une ou plusieurs espèces chimiques présentes dans un mélange.

Plusieurs méthodes simples existent :

- Pressage: on exerce une pression pour faire sortir un produit.
- Décoction: on place dans de l'eau froide des végétaux, et on les porte à ébullition. On récupère alors les espèces par évaporation.
- Infusion: on trempe des végétaux dans de l'eau bouillante.
- Macération: consiste à faire séjourner à froid une substance dans un liquide.
- Enfleurage: on dispose sur de la graisse des végétaux et on recueille sur celle-ci des arômes.
- Décantation solide/liquide ou filtration:

### 2. Extraction par un solvant non miscible :

- Transfert d'un soluté S d'un solvant A vers un solvant B
- les deux solvants sont non miscibles
- il y a distribution du soluté S entre les deux solvants A et B
- Utilisation très générale, simple, rapide et de mise en œuvre facile
- s'applique à de très nombreuses substances
- La séparation peut être plus sélective par :
  - Ajustement du pH
  - Formation de chélates
  - Formation de paires d'ions



### Remarque :

Solvant A =  $\Phi_{aq}$  (phase aqueuse)

Solvant B =  $\Phi_{org}$  (phase organique)

**Tableau N°1 : Quelques solvants utilisés en extraction**

Solvant	Densité	Point d'ébullition (°C)
Ether diéthylique	0.71	35
Dichlorométhane	1.34	40
Pentane	0.63	36
Cyclohexane	0.78	81
Toluène	0.87	111
Acétate d'éthyle	0.90	77

Dans une extraction :

- **La phase aqueuse** : le mélange à résoudre.
- **La phase organique** : le solvant extracteur.

### 3. Coefficient de partage (K ou $K_D$ ) :

Le coefficient de partage concerne les fractions molaires :  $K = \frac{N_b}{N_a}$

$N_b$  : fraction molaire du soluté S dans le solvant B (solvant extractif)

$N_a$  : fraction molaire du soluté S dans le solvant A (solvant initial)

C'est un coefficient de partage thermodynamique

Ce coefficient concerne des conditions idéales :

- Aucune interaction
- Non miscibilité absolue
- Aucune liaison soluté solvant
- Soluté S dans le même état physique dans les deux phases A et B.

A conditions idéales, et a température constante :

$$K = \frac{C_B}{C_A}$$

$C_B$  : Concentration du soluté S dans le solvant B (Solvant extractif)

$C_A$  : Concentration du soluté S dans le solvant A (Solvant initial)

On peut écrire aussi :

$$K = \frac{S_B}{S_A}$$

$S_B$  : Solubilité du soluté S dans le solvant B (Solvant extractif)

$S_A$  : Solubilité du soluté S dans le solvant A (Solvant initial)

### 4. Taux de distribution (D) :

Dans le cas où la substance S se trouve sous plusieurs formes dans chaque phase, on exprime le partage non pas par le coefficient de partage K, mais par le Taux de distribution D

$$D = \frac{\sum C_B}{\sum C_A}$$

Avec :  $\sum C_A = [\text{Forme Initiale}]_A + [\text{Forme Modifiée}]_A$   
 $\sum C_B = [\text{Forme Initiale}]_B + [\text{Forme Modifiée}]_B$

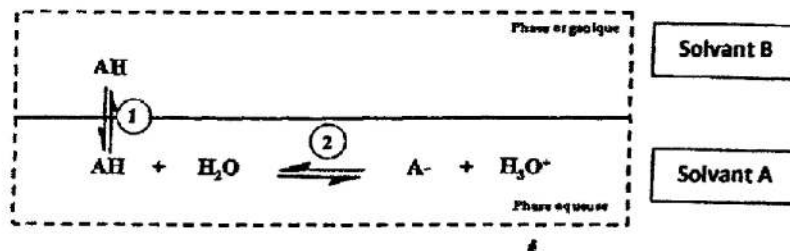
D est également appelé coefficient de partage apparent

$$D = \frac{C_B}{C_A}$$

$D \gg 1 \Rightarrow$  le soluté est dans la phase B

$D \ll 1 \Rightarrow$  le soluté est dans la phase A

**Exemple :**



$$K = \frac{[AH]_{org}}{[AH]_{aq}} \quad \text{et} \quad D = \frac{\sum C_B}{\sum C_A} = \frac{[AH]_{org}}{[AH]_{aq} + [A^-]_{aq}} \quad \text{et} \quad [A^-]_{aq} = \frac{Ka}{[H_3O^+]_{aq}} [AH]_{aq}$$

$$D = \frac{[AH]_{org}}{[AH]_{aq} \left(1 + \frac{Ka}{[H_3O^+]_{aq}}\right)} = \frac{K}{\left(1 + \frac{Ka}{[H_3O^+]_{aq}}\right)}$$

**Remarque :**

Dans le cas idéal où le soluté se trouve sous la même forme dans les deux solvants :

$$D = K$$

Le taux de distribution est utilisé notamment lorsque le soluté peut exister sous plusieurs formes chimiques suite à des phénomènes d'association ou de dissociation : par exemple la substance se trouvera alors sous forme acide dans un des solvants et sous forme acide et sous forme basique dans l'autre. On aura alors :

$$D = \frac{[R-COOH]_B}{[R-COOH]_A + [R-COO^-]_A}$$

## 5. Relations relatives aux quantités

### a- Coefficient de partage relatif aux quantités ( $\alpha$ ) :

$$\alpha = \frac{Q_B}{Q_A}$$

Relation entre  $\alpha$  et  $K$  :

$$\alpha = \frac{Q_B}{Q_A} = \frac{C_B V_B}{C_A V_A} = K \frac{V_B}{V_A}$$

Remarque :  $\alpha$  n'est pas une constante, elle dépend des volumes des deux phases A et B

### b- Rendement d'une extraction :

$$\rho = \frac{\sum Q_B}{\sum Q_A}$$

$\sum Q_B$  : Somme de toutes les quantités  $Q_B$  extraite lors de chaque équilibre

$\sum Q_A$  : Quantité totale de soluté

## II. Extraction :

L'extraction a pour principal but d'extraire la plus grande quantité de soluté possible, pour cela on retrouve 3 types d'extraction

- Extraction simple
- Extraction répétée
- Extraction a contre courant

Le choix du solvant réponde à deux critères :

- Grand pouvoir dissolvant (extraire le plus de substances avec le plus petit volume possible)
- Volatilité du solvant (éviter le risque de toxicité et cristallisation)

### 1. Principales méthodes d'extraction :

#### 1.1. L'extraction simple :

Elle consiste à extraire en une seule opération un maximum de soluté S par le solvant B.

La phase correspondant au solvant B qui a dissout une partie du soluté S est appelée couche extraite ou extrait. La phase correspondant au solvant A, appauvrie en substance S est appelée couche raffinée ou raffinée.

#### 1.2. Principe :

- La phase initiale est une solution contenant une substance S dans un solvant A.
- On se propose d'extraire S par un solvant B qui est choisi aussi peu miscible que possible à A et dissolvant très bien S.

### 1.3. Définition :

- Extraction qui se déroule en une seule opération.
  - Elle englobe 2 opérations : l'agitation et la décantation
  - On parle d'une extraction à un seul étage
- Après agitation énergique puis repos des deux phases (décantation) on obtient :
- Une phase A appauvrie en substance S, appelée raffiné
  - Une phase B enrichie en substance S, appelée extrait
- L'ensemble des deux opérations (agitation + décantation) s'appelle un Etage
  - Si l'équilibre de partage est parfait, l'étage est dit théorique.

### 1.4. Etude Quantitative :

#### 2. Relations relatives aux quantités :

##### 2.1. Rapport de quantité :

Le but de l'extraction est d'extraire la plus grande quantité « Q » possible de substance à l'aide d'un volume donné de solvant extractif. On considère alors le rendement d'extraction, qui est le rapport de la quantité extraite à la quantité contenue dans la solution initiale. Pour le calculer il faut connaître la quantité de S extraite par le solvant B.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (V: \text{volume donné}) \quad \text{donc} \quad Q = C.V$$

Pour calculer le rendement il faut connaître la quantité extraite par le solvant B «  $Q_B$  », à partir d'une quantité initiale  $Q_{A0}$

On détermine le rapport de quantité «  $\alpha$  » :

→  $\alpha$  dépend donc des volumes de solvants A et B mis en oeuvre.

#### Equation de partage :

$$K = \frac{C_{B1}}{C_{A1}}, \quad \alpha = \frac{Q_{B1}}{Q_{A1}} = K \frac{V_B}{V_A}$$

#### Equation de conservation de matière :

$$Q_{A0} = Q_{A1} + Q_{B1}$$

$$Q_{A0} = Q_{A1} + \alpha Q_{A1} = (1 + \alpha) Q_{A1}$$

On obtient :

$$Q_{A1} = \frac{1}{1 + \alpha} Q_{A0}$$

$$Q_{B1} = \frac{1}{1 + \alpha} Q_{A0}$$

$$C_{A1} = \frac{1}{1 + \alpha} C_{A0}$$

$$C_{B1} = K C_{A1} = K \frac{1}{1 + \alpha} C_{A0}$$

### 3. Rendement d'extraction :

Le rendement d'extraction « R » est le rapport entre la quantité maximale de substance extraite par le solvant B ( $Q_B$ ) et la quantité initiale en solution dans le solvant A ( $Q_{A0}$ ).

$$R = \frac{Q_B}{Q_{A0}} \quad \text{Avec} \quad Q_{A0} = Q_A + Q_B$$

Avec  $Q_A$  : quantité restante dans le solvant A à la fin de l'extraction.

$Q_{A1}$  et  $Q_{B1}$  ne sont pas connues, il faut faire intervenir le rapport de quantité «  $\alpha$  » :

$$\rho = \frac{Q_{B1}}{Q_{A0}} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = 1 - \frac{\alpha}{1+\alpha} = 1 - \frac{1}{1+K \frac{V_B}{V_A}}$$

Donc :

- Choisir un solvant extractif d'un grand pouvoir dissolvant de la substance S ( $k \uparrow$ ).
- Le rendement d'une extraction n'est jamais égal à 1 (100 %).
- Augmenter le rapport  $\frac{V_B}{V_A}$  : une amélioration du rendement n'est alors obtenue qu'au prix d'une dépense plus grande de solvant extractif

#### Remarque :

Dans le cas d'une distribution régulière entre des solutions non idéales (le soluté ne se trouvant pas dans le même état physique dans le solvant A et B) : on procède au remplacement de  $k$  par  $D$

$$R = \frac{Q_{B1}}{Q_{A0}} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = 1 - \frac{1}{1+\alpha} = 1 - \frac{1}{1+D \frac{V_B}{V_A}}$$

### III- Extraction Répétée (Extraction Multiple) :

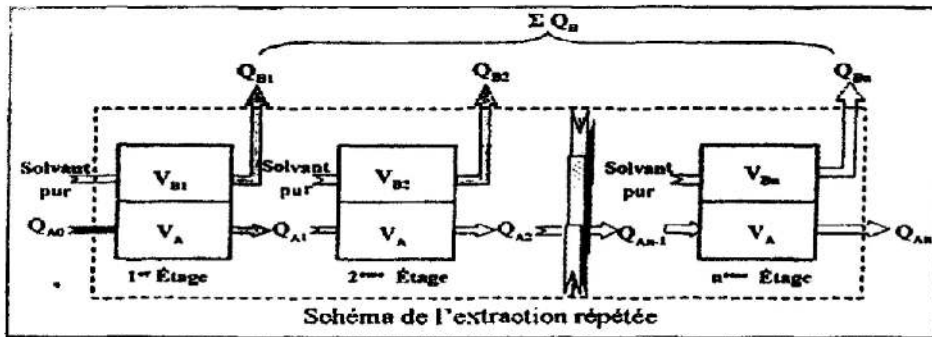
#### 1- Définition :

L'extraction simple n'offre généralement pas un rendement satisfaisant. C'est pourquoi on réalise une ou plusieurs extractions sur le raffiné, jusqu'à obtention d'un rendement suffisant pour considérer que  $Q_A$  finale est négligeable par rapport à  $Q_B$  finale.

#### 2- Etude Quantitative :

L'ensemble des opérations peut être représenté comme le montre la figure, chaque étage étant numéroté. Il faut noter en particulier que :

- Le raffiné d'un étage alimente l'étage suivant (pour la solution à extraire)
- Par contre, c'est du solvant pur qui alimente chaque étage (pour le solvant extractif)
- Après chaque étage, l'extrait est réservé.
- l'ensemble des extraits réunis est désigné par la notation  $\sum Q_B$



Le coefficient de partage est une constante donc on peut écrire :

$$K = \frac{C_{B1}}{C_{A1}} = \frac{C_{B2}}{C_{A2}} = \frac{C_{Bn}}{C_{An}}$$

Avec n = nombre d'extractions ou « étages »

Pour le 1er étage :  $Q_{A0} = Q_{A1} + Q_{B1}$

Pour le 2ème étage :  $Q_{A1} = Q_{A2} + Q_{B2}$

Pour le nième étage :  $Q_{An-1} = Q_{An} + Q_{Bn}$

On a :  $Q_{A0} = \sum Q_{Bn} + Q_{An}$       et  $\sum Q_{Bn} = Q_{A0} - Q_{An}$

On a  $Q_{Bn} = Q_{A0} - Q_{An}$       et  $\alpha = \frac{Q_{B1}}{Q_{A1}} = \frac{Q_{B2}}{Q_{A2}} = \frac{Q_{Bn}}{Q_{An}}$

Calcul de  $Q_{An}$  :

- 1<sup>er</sup> étage :  $Q_{A1} = Q_{A0} / (1 + \alpha_1)$
- 2<sup>ème</sup> étage :  $Q_{A2} = Q_{A1} / (1 + \alpha_2) = Q_{A0} / (1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2)$
- 3<sup>ème</sup> étage :  $Q_{A3} = Q_{A2} / (1 + \alpha_3) = Q_{A0} / (1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2)(1 + \alpha_3)$

Donc  $Q_{An} = Q_{A0} / (1 + \alpha)^n$       et  $\sum Q_{Bn} = Q_{A0} \cdot (1 - (1 + \alpha)^{-n})$

Le rendement est d'autant meilleur que n est grand :

$Q_{An}$  : Quantité de substance restant dans le dernier raffiné (et donc non extraite)

$\sum Q_B$  : Quantité totale de substance extraite (somme de tous les extraits puisque tous réunis)

### 3- Détermination du rendement (ρ) :

Le rendement est donné par la formule suivante

$$\rho = \frac{\text{Quantité de substance extraite}}{\text{Quantité initiale}} = \frac{\sum Q_B}{Q_{A0}}$$

Afin de développer cette équation nous allons d'abord commencer par calculer  $Q_{An}$

**Si les volumes extractifs (V<sub>B</sub>) ne sont pas égaux :**

$$Q_{A0} = \sum Q_B + Q_{An} \Rightarrow \sum Q_B = Q_{A0} - Q_{An}$$

Pour connaître la somme  $\sum Q_B$  il faut calculer le terme  $Q_{An}$

a- Calcul de  $Q_{An}$  :

- Pour le premier étage :

$$\alpha_1 = \frac{Q_{B1}}{Q_{A1}} \Rightarrow Q_{B1} = \alpha_1 Q_{A1}$$

$$Q_{A0} = Q_{A1} + Q_{B1} = Q_{A1} + \alpha_1 Q_{A1} = (1 + \alpha_1) Q_{A1}$$

$$Q_{A1} = \frac{Q_{A0}}{1 + \alpha_1}$$

- Pour le deuxième étage :

$$\alpha_2 = \frac{Q_{B2}}{Q_{A2}} \Rightarrow Q_{B2} = \alpha_2 \cdot Q_{A2}$$

$$Q_{A1} = Q_{A2} + Q_{B2} = Q_{A2} + \alpha_2 Q_{A2} = (1 + \alpha_2) Q_{A2}$$

$$Q_{A2} = \frac{Q_{A1}}{(1 + \alpha_2)} = \frac{Q_{A0}}{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2)}$$

- Pour le troisième étage :

$$Q_{A3} = \frac{Q_{A2}}{(1 + \alpha_3)} = \frac{Q_{A0}}{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2)(1 + \alpha_3)}$$

- Un raisonnement par récurrence permet de conclure que pour n étages :

$$Q_{An} = \frac{Q_{A0}}{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2) \dots (1 + \alpha_n)}$$

b- Calcul de  $\sum Q_B$

$$\boxed{\sum Q_B = Q_{A0} - Q_{An} = Q_{A0} \left( 1 - \frac{Q_{A0}}{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2) \dots (1 + \alpha_n)} \right)}$$

**Calcul de rendement (ρ) :**

$$\rho = \frac{\sum Q_B}{Q_{A0}}$$



$$\rho = \frac{\sum Q_B}{Q_{A0}} = 1 - \frac{1}{(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)\dots\dots\dots(1+\alpha_n)}$$

**Si les volumes extractifs (V<sub>B</sub>) sont égaux :**

On a :

$$V_{B1} = V_{B2} = V_{B3} = \dots\dots\dots = V_{Bn} = V_B$$

Et :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \dots\dots\dots = \alpha_n = \alpha$$

Le rendement (ρ) devient alors :

$$\rho = 1 - \frac{1}{(1+\alpha)^n}$$

Le rapport de quantité α peut être remplacé par sa valeur et le rendement est alors exprimé en fonction du rapport  $\frac{V_B}{V_A}$  et le coefficient de partage (ou le taux de distribution):

$$\rho = 1 - \frac{1}{(1+k \frac{V_B}{V_A})^n}$$

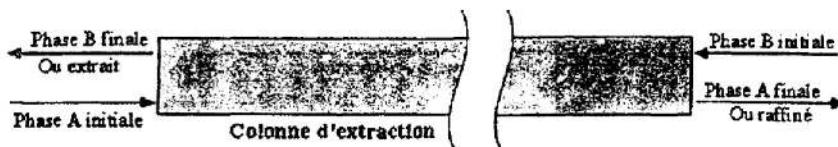
Où

$$\rho = 1 - \frac{1}{(1+D \frac{V_B}{V_A})^n}$$

**VI. Extraction A contre Courant :**

**1. Principe :**

La technique consiste à faire circuler dans une colonne la phase à extraire et le solvant extractif en sens inverse dans un dispositif qui assure une grande surface de contact entre les deux phases. Il y'a ainsi un brassage continu et prolongé entre les deux phases ce qui améliore les performances de l'extraction



Représentation schématique de l'extraction a contre courant

**2. Etude Analytique :**

Bien que le phénomène soit continu, on le compare à une suite discontinue d'opérations, la colonne est assimilée à un ensemble d'étages dans lesquels sont pratiquées des extractions répétées : Q<sub>A1</sub> , Q<sub>A2</sub>..... Ne sont pas au contact avec le solvant neuf mais avec un solvant ayant déjà dissous une certaine quantité de soluté

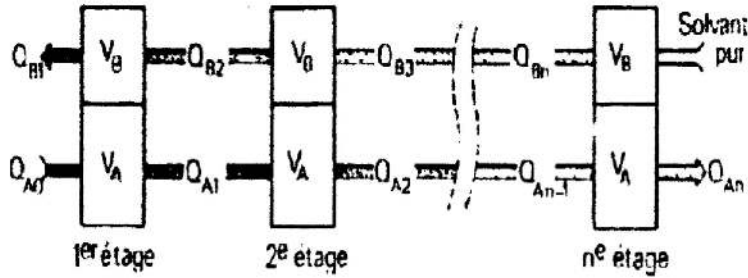


Schéma de l'extraction a contre courant

**3. Efficacité d'une colonne a HEET (Hauteur équivalente à un étage théorique):**

L'extraction à contre courant est réalisée dans des colonnes définies par leurs hauteurs, si \$L\$ : longueur de la colonne, \$\rho\$ rendement de l'extraction pratiquée dans cette colonne, le nombre d'étage théorique \$n\$ est celui qui permettra d'obtenir le même rendement, on dit que la colonne est équivalente à ce nombre d'étage, l'efficacité de la colonne est exprimée par \$L / n\$ ou HEET :

$$HEET = \frac{\text{Longueur de la colonne}}{\text{Nombre d'étage théorique}} = \frac{l}{n}$$

Calcul du rendement théorique :

$$Q_{A0} = Q_{A1} + Q_{B1}$$

$$\rho = \frac{Q_{B1}}{Q_{A0}} = 1 - \frac{(\alpha - 1)}{(\alpha^{n+1} - 1)}$$

Calcul du nombre d'étages théoriques :

$$n = \frac{\log(\alpha - \rho) - \log(1 - \rho) - \log \alpha}{\log \alpha}$$

**4. Mise en œuvre pratique :**

C'est une méthode essentiellement industrielle mais il existe de petits appareils de laboratoire

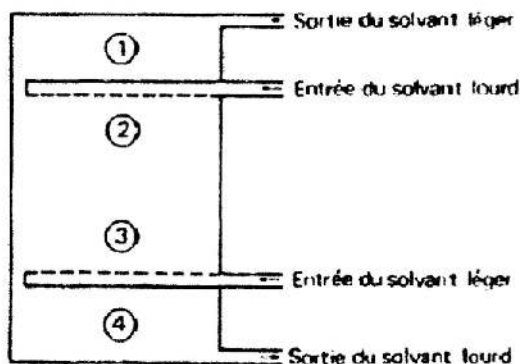


Schéma simplifié d'un extracteur à contre courant

## V. Applications de l'extraction liquide-liquide :

### 1-Introduction :

En générale l'extraction met en jeu deux phases : l'une organique et l'autre aqueuse  
Elle permet d'extraire plusieurs types d'analytes :

- Sels minéraux : solubles dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques
- Molécules organiques : solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau

On peut faire l'extraction de composés minéraux ioniques en solution aqueuse par un solvant organique du aux fortes liaisons électrostatiques (solvatation) et ou ils sont donc très intensément retenus.

Pour cela on agit sur :

- **Le pH** : transformer un ion de caractère acido-basique en molécule neutre
- **Formation de complexe** : formation de chélates organiques peu hydrophiles
- **Formation d'agrégats ioniques** : paires d'ions par association avec des ions de charge opposée formant ainsi une espèce non chargée hydrophobe.

### V.1. Extraction de molécules simples :

#### 1. Introduction :

La distribution dans ce cas est régulière et les molécules ne sont pas solvatés par aucun des deux solvants

Elle concerne :

- Un grand nombre de molécules organiques qui sont 10 fois plus solubles dans un solvant organique par rapport à un solvant aqueux.
- Des composés minéraux présentant des liaisons covalents ou semi-polaires ( $I_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $OSO_4$ )

#### 2. Influence de la structure sur le coefficient de partage :

- Dans chaque série homologue l'addition d'un  $-CH_2-$  augmente  $k$  d'environ 4 unités
- $k$  d'un composé ramifié  $<$   $k$  de son isomère linéaire
- $k$  d'un composé insaturé  $<$   $k$  de son isomère saturé
- $k$  composé a substituant phényle  $<$   $k$  de son isomère cyclohexyle
- La présence d'hétéroatome d'O ou d'N diminue  $k$  due à la formation de liaisons hydrogènes avec l'eau
- L'introduction d'un halogène (Cl, Br, F) augmente  $k$ .

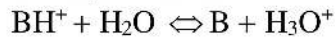
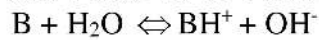
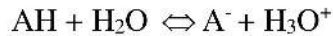
#### 3. Influence de l'association de molécules entre- elles ou avec le solvant :

- On travail avec le taux de distribution  $D$
- Il y a dimérisation ou formation d'association en phase organique qui augmente la valeur de  $D$
- Dans ce cas où il y a dimérisation en phase aqueuse il y aura diminution de  $D$

#### 4. Détermination de $D = f(pH)$ pour :

- Acide barbiturique (acide faible) avec  $pK_a$  de 7.4
- La quinoléine (base faible) avec un  $pK_a$  de 5.0

Rappelons que :



Pour une valeur de  $k$  ou  $k_D = 10$ .

$$\text{Acide faible : } D = \frac{K}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}}$$

$$\text{Base faible: } D = \frac{K}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

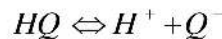
## V.2. Extractions des Métaux :

L'extraction des métaux est basée sur les étapes suivantes :

- On ajoute un ligand HQ (acide organique) dans la phase organique ( $\Phi_{org}$ ) avec une grande concentration

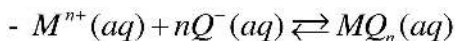
- HQ se partage entre la phase organique ( $\Phi_{org}$ ) et la phase aqueuse ( $\Phi_{aq}$ )

- les espèces de HQ du  $\Phi_{aq}$  vont dépendre de pH



HQ se dissout dans la  $\Phi_{aq}$

-  $Q^-$  va réagir avec  $M^{+n}$  (Métal)



On va choisir le pH qui permet la stabilisation du complexe  $MQ_n$

$MQ_n$  espèce non chargée se partage entre la  $\Phi_{aq}$  et  $\Phi_{org}$

## VI. Application de l'extraction :

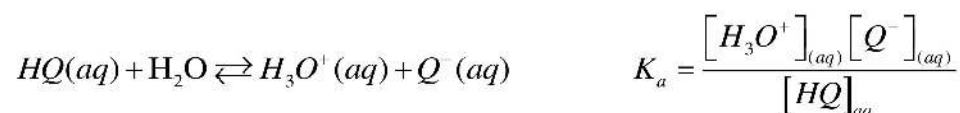
Effet du pH et de concentration du réactif sur le rapport de distribution

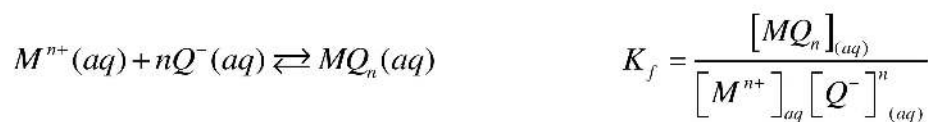
HQ (hydroxy-8-quinoléine) ou oxine

### 1. La séparation extractive d'ions métalliques sous forme de chélates :

HQ ligand non dissocié et sa base conjuguée  $Q^-$

Les principes équilibres :





$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{[MQ_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} + [MQ_n]_{aq}} \approx \frac{[MQ_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}}$$

$$[HQ_n]_{aq} \ll [M^{n+}]_{aq}$$

$$C_Q = [HQ]_{org} + [HQ]_{aq} + [Q^{-}]_{aq} + n[MQ_n]_{aq} + n[MQ_n]_{org}$$

$C_Q$  est la concentration molaire de HQ dans la phase organique  $\Phi_{org}$

$$C_Q \approx [HQ]_{org}$$

$$[MQ_n]_{org} = K_f \cdot K_{D2} [M^{n+}]_{aq} [Q^{-}]_{aq}^n$$

$$[Q^{-}]_{aq} = \frac{K_a [HQ]_{org}}{K_{D1} [H_3O^+]_{aq}}$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{K_a K_{D2} K_a^n}{K_{D1}^n} \cdot \frac{C_Q^n}{[H_3O^+]_{aq}^n}$$

$$\boxed{D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{K_{ex} C_Q^n}{[H_3O^+]_{aq}^n}}$$

$K_{ex}$  : constante d'extraction

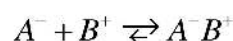
## VII. Extraction de paires d'ions :

### 1. Introduction :

Extraction de cations ou d'anions organiques ayant un pôle hydrophobe assez important mais qui ne permet pas de les transformer en acides ou en bases extractibles quantitativement  
Masquer leur charge pour permettre leur extraction

### 2. Mécanisme de l'extraction :

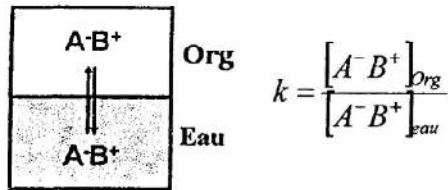
Soit une solution aqueuse d'un soluté  $B^+$ , l'addition d'un réactif  $A^-$  entraîne la formation de paire d'ions  $A^-B^+$  selon l'équilibre :



$$K_d = \frac{[A^-][B^+]}{[A^-B^+]}$$

$K_d$  : constante de dissociation de la paire d'ions

En contact d'un solvant organique (non dissociant) un équilibre de partage de la paire d'ions s'établit entre les deux phases :



La paire d'ions est plus soluble dans le solvant organique que le solvant aqueux ( $k$  élevée)  $\Rightarrow$  passage de la paire d'ions dans le solvant organique

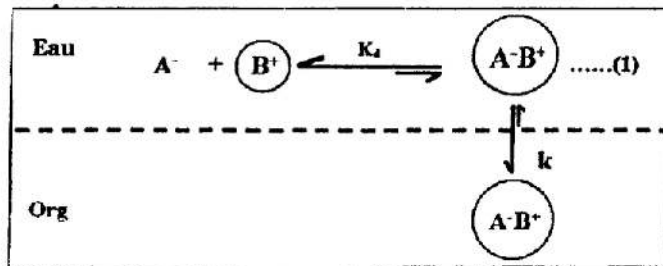


Schéma du mécanisme d'une paire d'ions

L'équilibre (1) est déplacé dans le sens du passage de la paire d'ions dans le solvant organique.

Donc : La substance  $B^+$  est extraite dans le solvant organique par formation d'une paire d'ions avec le réactif  $A^-$ .

### 3. Exigence d'une extraction quantitative d'une paire d'ions :

Pour une extraction quantitative d'une paire d'ions, il est recommandé qu'au moins l'un des deux ions susceptibles de s'associer sous forme d'une paire d'ions soit :

- Volumineux
- Poids moléculaire élevé
- Possède un nombre suffisant de groupements hydrophobes

### 4. Stabilité d'une paire d'ions :

Soit l'équilibre (1)



$$K_d = \frac{[A^-][B^+]}{[A^-B^+]}$$

Une relation établie par Bjerrum puis simplifiée par Denison et Ramsay :

$$PK_d = -\log K_d = A + \frac{C}{\varepsilon}$$

A et C sont des constantes qui dépendent de la nature des ions et de leurs charges,  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du solvant organique.

Cette relation montre qu'une paire d'ions est d'autant plus stable lorsque  $K_d$  est faible ( $PK_d$  élevée) et ceci lorsque le solvant organique est peu dissociant ( $\varepsilon$  est faible).

### VIII. Extraction solide - liquide :

#### 1- Introduction :

Le but de cette extraction est de dissoudre sélectivement un ou plusieurs composés contenus dans une phase solide initiale par un solvant adéquat.

On peut utiliser successivement des liquides dont le pouvoir solvant vis-à-vis des constituants de la phase solide est différents = dissolution fractionnée.

En pratique on ne peut pas dissoudre un seul composé, on entraîne nécessairement avec lui d'autres constituants de la phase solide, quelque soit le solvant utilisé.

#### 2- Les techniques de dissolution :

Il faut avant tout réduire le prélèvement en fines particules : favorise l'action du solvant en augmentant la surface de contact.

On peut procéder en continu ou effectuer des phases successives d'extractions suivies de filtration ou de centrifugation.

Les principes des techniques de dissolution sont les suivants :

##### • Variation du pouvoir solvant :

###### - Dissolution fractionnée :

Utilisation initiale de liquides à faible pouvoir solvant puis augmentation progressive de la capacité de dissolution en employant des solvants de plus en plus actifs

###### - Gradient de dissolution :

Utilisation de mélanges de solvants → les diverses parties de la solution sont séparées grâce à un collecteur de fractions.

##### • Limitation du volume de solvant :

Pour éviter l'utilisation de volumes trop importants de solvants, on peut réaliser l'extraction et la concentration dans le même appareil.

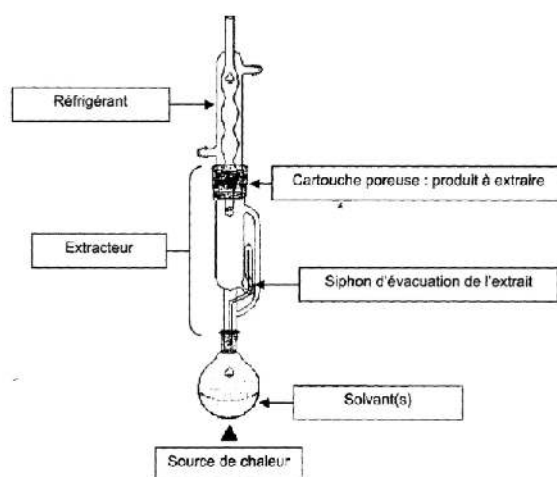


Schéma d'un Extracteur de Soxhlet

### **Avantages l'extraction liquide-liquide :**

Cette méthode de séparation présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs.
- La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant.
- La purification : l'utilisation d'un solvant organique permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes.
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.
- La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique...etc.).

### **Inconvénients de l'extraction liquide-liquide:**

- 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.
- La toxicité des solvants.
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques).
- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel.

### **Applications de l'extraction liquide-liquide :**

L'extraction est le plus souvent utilisée lorsque les constituants à traiter sont thermosensibles (antibiotiques) ou que les points d'ébullition sont proches (séparations d'aromatiques). Ce procédé permet la concentration et la purification de ;

- 1- Principes actifs pharmaceutiques d'origine synthétique ou naturelle.
- 2- Plusieurs autres molécules (pesticides, stéroïdes, lipides, vitamines, métaux. . .etc).
- 3- Les échantillons (biochimiques, pharmacologiques ou toxicologiques) préalablement à une analyse par méthode chromatographique. C'est le cas notamment l'extraction de stéroïdes urinaires et des antidépresseurs sérotoninergiques.