

## I.1 Méthodes titrimétriques

### I.1.1 Introduction

Les méthodes titrimétriques constituent un groupe important de procédures analytiques quantitatives efficaces basées sur la mesure de la quantité d'un réactif de concentration connue (réactif standard ou étalon) qui est consommée par l'analyte :

- **Titrage volumétrique** : on mesure le volume d'une solution de concentration connue nécessaire pour que la réaction avec l'analyte soit complète.
- **Titrage gravimétrique** : on mesure la masse de réactif au lieu de son volume.
- **Titrage coulométrique** : le réactif est un courant électrique continu d'intensité constante et connue qui consomme l'analyte. Pour ce titrage on mesure le temps nécessaire (et donc la charge totale) pour mener à terme la réaction électrochimique.

### I.1.2 Titrage volumétrique

Lors de titrage, on introduit progressivement la solution titrante dans un volume connu V de solution titrée.

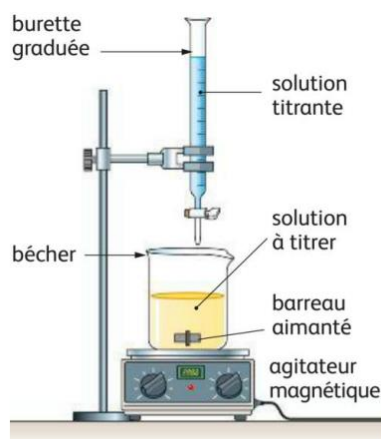
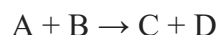


Fig. 1 : Schéma du montage expérimental d'un titrage

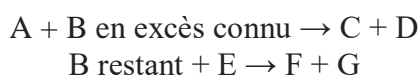
Il existe plusieurs modalités de titrage. Sont distingués :

❖ **Les titrages directs** : l'analyte A réagit directement avec le réactif titrant B :



❖ **Les titrages indirect** : l'analyte A réagit dans une première réaction chimique et l'équivalence est déterminée avec une autre réaction chimique :

**Titrage en retour** : l'analyte A réagit en premier lieu avec B en excès connu, on titre ensuite l'excès restant de B par un nouveau réactif E.





**Titrage par déplacement** : l'analyte A réagit en premier lieu avec B en excès inconnu, ensuite le produit C formé par cette réaction est titré par un nouveau réactif E.



Ces titrages sont réalisés lorsque le composé A est difficile à titrer pour des raisons théoriques (absence de réactif par exemple) ou pratique (absence d'indication du point équivalent).

Les titrages volumétriques sont classés par type d'objet à analyser:

- Titrage acido-basique ;
- Titrage par oxydoréduction ;
- Titrage par complexation ;
- Titrage par précipitation ;

### I.1.2.1 Titrages acide-base:

Basés sur la réaction de neutralisation entre l'analyte et une solution de référence d'acide ou de base. Ilya plusieurs type de titrages acido-basiques :

- Dosage d'acide fort par une base forte ou l'inverse.
- Dosage d'acide faible par une base forte.
- Dosage d'une base faible par un acide fort.

Dans tous les types, on doit avoir une méthode pour déterminer le point d'équivalence :

méthode colorimétrique	méthode conductimétrique	méthode pH-métrique
Par changement de couleur du mélange réactionnel ou de l'indicateur coloré, très utilisé pour les titrages d'oxydoréduction.	Par changement brutal de la pente de la courbe suivant la conductivité du mélange réactionnel au cours du dosage.	Par variation brutale de la valeur du pH du mélange réactionnel : méthode utilisée pour les titrages acido-basiques.

#### a) Solutions et indicateurs employés dans les titrages acido-basiques

##### ❖ Solution étalons

Les solutions étalons utilisé dans le titrage s acido-basique sont des acides forts ou bases fortes, car leur réactions avec les analytes sont plus complètes.

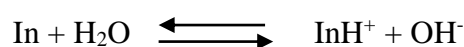
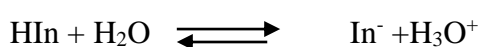
Ils sont préparées par dilution d'acides concentrés (H Cl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , HClO<sub>4</sub>) ou des bases (NaOH, KOH)

##### ❖ Indicateurs (pour méthode colorimétrique)

Un indicateur acido-basique (HIn) est un acide (ou une base) faible organique dont la forme non dissociée a une couleur différente de sa forme basique (ou acide) conjuguée.

Indicateur acide

Indicateur basique



Couleur basique

couleur acide

les importants :

Couleur acide

couleur basique

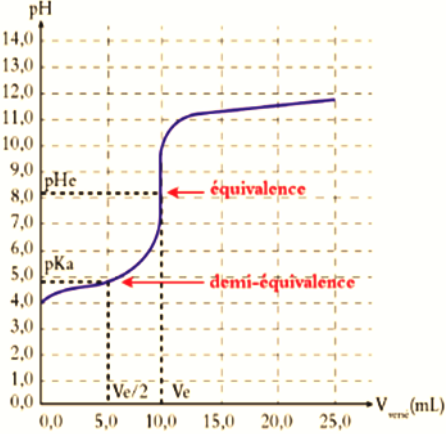
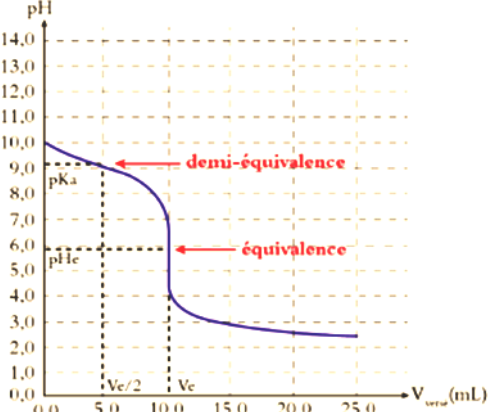


Nom usuel	Zone de virage /pH	Changement de couleur
Bleu de thymol	1,2–2,8	rouge à jaune
Jaune de méthyle	8,0–9,6	jaune à bleu
Méthylorange ou hélianthine	2,9–4,0	rouge à jaune
Vert de bromocrésol	3,1–4,4	rouge à jaune
Rouge de méthyle	3,8–5,4	jaune à bleu
Pourpre de bromocrésol	4,2–6,3	rouge à jaune
Bleu de bromothymol	5,2–6,8	jaune à pourpre
Rouge de phénol	6,2–7,6	jaune à bleu
Pourpre de crésol	6,8–8,4	jaune à rouge
Phénolphtaléine	7,6–9,2	jaune à pourpre
Thymolphtaléine	8,3–10,0	incoloré à fuschia
Jaune d'alizarine	9,3–10,5	incoloré à bleu
	10–12	jaune à rouge

b) Les courbes de dosage acido-basique (méthode pH métrique)

Type de titrage et équation	Allure de la courbe	Commentaire
<p>• Acide fort (HCl) par une base forte (NaOH).</p> $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		<p>à l'équivalence</p> $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}}$ $C_a V_a = C_b V_b$ <p>pH=7</p>
<p>• Base forte (NaOH) par un Acide fort (HCl).</p> $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		<p>à l'équivalence</p> $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}}$ $C_a V_a = C_b V_b$ <p>pH=7</p>



<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Acide faible (du couple HA/A<sup>-</sup>) Par une base forte</b></li> </ul> $\text{HA} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$		<p><u>A l'équivalence</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- (V=Ve) : pH &gt; 7.</li> <li>- La solution est une solution de base faible A<sup>-</sup>.</li> </ul> <p><u>A la demi-équivalence</u></p> <p>(V=Ve/2) et pH= pK<sub>a</sub> donc [A<sup>-</sup>] = [AH]</p> <p>La solution est une solution tampon.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>une base faible (du couple HA/A<sup>-</sup>) Par Acide forte</b></li> </ul> $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$		<p><u>A l'équivalence</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- (V=Ve) : pH &lt; 7.</li> <li>- La solution est une solution de acide faible HA.</li> </ul> <p><u>A la demi-équivalence</u></p> <p>(V=Ve/2) et pH= pK<sub>a</sub> donc [AH] = [A<sup>-</sup>].</p> <p>La solution est une solution tampon.</p>

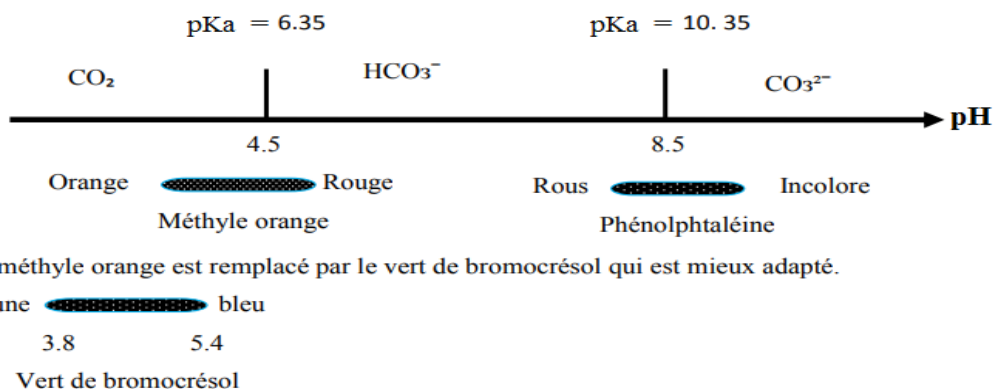
### ❖ Solution tampon

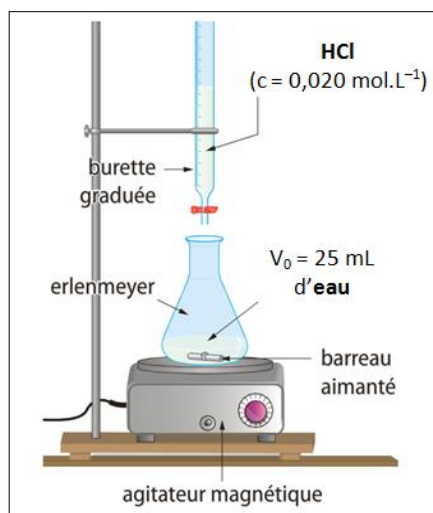
Une solution est dite tampon lorsqu'une addition modérée d'acide ou de base, ou une dilution modérée, n'entraîne qu'une faible variation de pH de la solution.

### Exemple : détermination de l'alcalinité de l'eau par dosage acido- basique

**Alcalinité :** L'alcalinité d'une eau correspond à la présence d'espèces basiques telles que les ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>), les ions carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et les ions hydrogénocarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

$$\text{PKa} (\text{CO}_2 \text{ dissous} / \text{HCO}_3^-) = 6.35 ; \text{PKa} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10.35$$





**Principe** : il s'agit de réaliser un dosage colorimétrique afin de déterminer l'alcalinité d'une eau c'est-à-dire sa capacité à réagir avec les ions ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

**Titre alcalimétrique** : (noté T.A.)

► Quand la phénolphtaléine vire du rose à l'incolore, tous les ions carbonate ont été dosés : on est à la première équivalence.

**Titre alcalimétrique complet** : (noté T.A.C.)

► Quand le vert de bromocrésol vire du bleu au jaune, tous les ions carbonate et hydrogencarbonate ont été dosés : on est à la seconde équivalence.

### I.1.2.2 Titrage par oxydoréduction

Basés sur la réaction d'oxydoréduction entre l'analyte et un oxydant de référence ou une solution réductrice. Pour déterminer le point final, on utilise un potentiomètre ou un indicateur redox, bien que parfois la substance à analyser ou la solution standard a une couleur suffisamment intense pour qu'un indicateur supplémentaire ne soit pas nécessaire, on distingue par exemple:

- **La permanganometrie ou mangamétrie** : basé sur le couple ( $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ), le permanganate est un puissant oxydant. généralement associé à de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Les solutions de permanganate étant fortement colorées (violet)
- **La chromatométrie ou chromimétrie** : basé sur le couple ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ ) présente le grand avantage de conduire à des solutions stables.

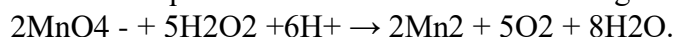
Exemple :

La solution aqueuse de permanganate de potassium :  $\text{KMnO}_4$  réagit avec le peroxyde d'hydrogène, les ions permanganates sont réduits, en milieu acide, selon les demi-réactions:

$$\times 2(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}) \quad \text{couples redox : } (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$$

$$\times 5(\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-) \quad (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$$

Par réaction avec les ions permanganate, le peroxyde d'hydrogène est oxydé, en milieu acide, selon la L'équation bilan de la réaction de dosage:



- Les ions permanganate violets ajoutés réagissent et se transforment en ions manganèse incolores.
- Le liquide du bécher reste donc incolore tant qu'il contient des molécules de peroxyde d'hydrogène.
- Lorsque le liquide prend une teinte rose violacé, c'est qu'il ne reste plus de peroxyde d'hydrogène : les ions permanganate ne peuvent pas réagir. On a atteint l'équivalence.

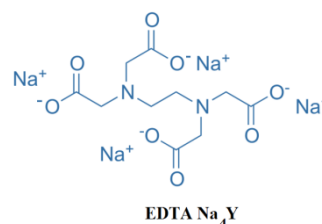
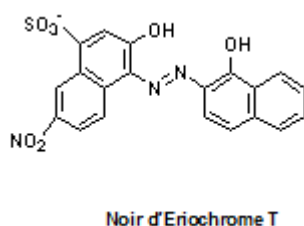
### I.1.2.3 Titrage complexométriques

Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques faisant intervenir des réactions de formation de complexes pour doser les cations; il s'agit principalement de composés organiques comportant des groupes donneurs d'électrons qui forment des liaisons covalentes avec l'ion métallique.

**Exemple :** Dosage des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  par l'EDTA en présence de l'indicateur « noir d'Eriochrome T » symbolisé par  $\text{HNet}^{2-}$

- Le noir d'Eriochrome T existe sous plusieurs formes acido-basiques diversement colorées :  $\text{HNet}^{2-}$  est bleu alors que  $\text{H}_2\text{Net}^-$  est rouge et que  $\text{H}_3\text{Net}$  est orange.
- On introduit initialement dans l'eau à doser quelques gouttes d'une solution assez concentrée de noir d'Eriochrome T (qui a une couleur bleu en absence d'ion calcium et rouge en présence d'ion calcium). Le dosage s'effectue en milieu tamponné à  $\text{pH} = 10$ .  

$$\text{HNet}^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaNet}^- + \text{H}^+$$
- La **solution titrante** est une solution d'ions d'E.D.T.A. (anion éthylène diamine tétra acétate tétravalent et symbolisé par  $\text{Y}^{4-}$ ), c'est à dire une solution de sel de sodium d'E.D.T.A.,  $\text{Na}_4\text{Y}$  totalement dissocié en  $4 \text{Na}^+$  et  $\text{Y}^{4-}$ .
- En présence de EDTA ( $\text{Y}^{4-}$ ) les ions  $\text{Ca}^{2+}$  a réagi avec  $\text{Y}^{4-}$  et le complexe  $\text{CaY}^{2-}$  soit plus stable que le complexe  $\text{CaNet}^-$  à  $\text{pH}=10$ .



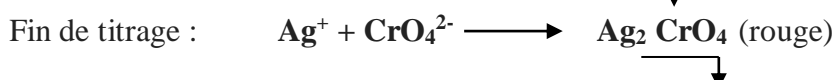
#### I.1.2.4 Titrage par précipitation

Dans les titrages par précipitation, on dose une solution de concentration inconnue par un réactif qui produit la précipitation. La détermination de l'équivalence se fait par les techniques classiques par exemple :

- Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr (méthode colorimétrique) ;
- Dosage par argentimétrie d'un mélange d'halogénures (méthode potentiométrique) ;
- Dosage d'une solution d'ions sulfates (méthode conductimétrique) ;

**Exemple :** Titrage selon Mohr des ions  $\text{Cl}^-$  par colorimétrie

Dans le titrage selon Mohr,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  est tiré avec  $\text{Ag}^+$  en présence de  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



$\text{CrO}_4^{2-}$  : joue le rôle d'un indicateur coloré.



### I.1.3 Titrage gravimétrique

La gravimétrie est une technique d'analyse utilisée dans les laboratoires, permettant la détermination pondérale et de la concentration d'un corps en moyen d'une variation de la masse, elle permet la détermination des masses atomiques, avec une haute précision et serve à étalonner de nombreux instruments. On distingue deux catégories basées sur la modification de l'analyte dans le mélange par précipitation ou par volatilisation.

#### I.1.3.1 Gravimétrie Par Volatilisation

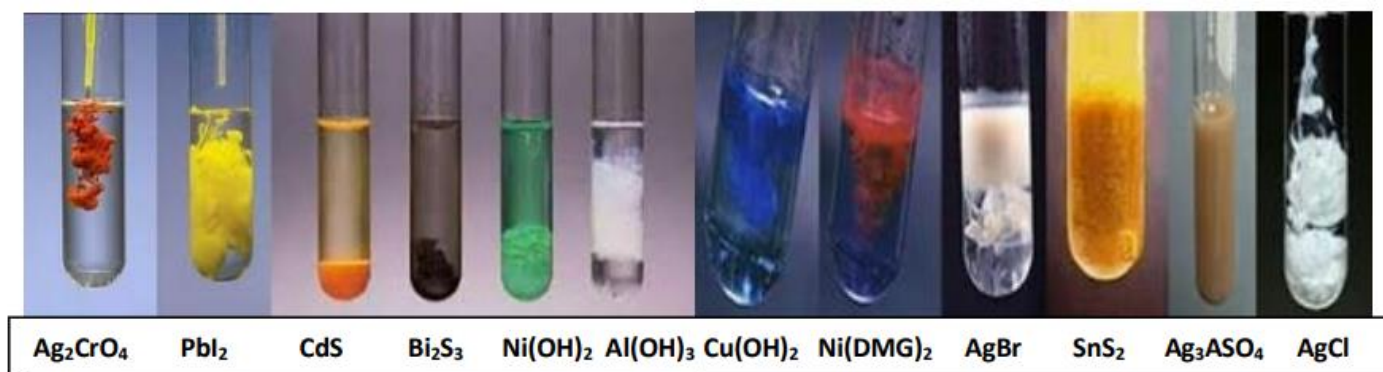
Cette technique consiste à faire une séparation des composants d'un mélange par la chaleur en fonction des températures appropriées de vaporisation ou par décomposition chimique de l'échantillon. Ceci permet de chasser les corps volatils et conduit à une perte de masse consécutive mesurable au dégagement d'un composé, soit le composé volatil est isolé puis analysé, soit la perte de masse est déterminée. La volatilisation appelée parfois évaporation est traduit par un changement naturel et instantané de la forme liquide vers la forme vapeur alors que la vaporisation en utilisant un moyen de chauffage. Les corps volatils sont principalement faciles à s'évaporer.

#### Exemples d'application :

- Dosage des bicarbonates de sodium dans les tablettes pharmaceutiques.
- Détermination du  $\text{Ca}^{2+}$  dans les eaux naturelles.
- Détermination de la pureté.

#### I.1.3.2 Gravimétrie Par Précipitation.

la gravimétrie par précipitation est une technique analytique qui consiste à faire séparer les ions d'une solution grâce à une réaction de précipitation, à l'aide d'une substance chimique appelée précipitant ou réactif de précipitation . Cette étape est suivie par une filtration pour isoler le précipité solide





Elle se divise en trois étapes : la précipitation, le séchage et la détermination de fraction massique (le pourcentage de l'ion dans le composé initial). Ce calcul se fait en utilisant la relation suivante :

$$\Delta M = M_{\text{préc}} - M_{\text{dos}}$$

Avec :  $M_{\text{préc}}$  et  $M_{\text{dos}}$  sont les masses moléculaires du précipité pondéral et du composé à doser respectivement. On peut écrire aussi :

$$x = a \cdot F$$

Où,  $a$  est la masse du précipité et  $F$  est le facteur d'analyse, donné par la relation suivante :

$$F = M_{\text{dos}} / M_{\text{préc}}$$

La quantité de l'élément à dosé noté,  $x$ , s'écrit :

$$x(\%) = a \cdot F \cdot 100 / A$$

Où  $A$  : masse de l'échantillon.

### Facteur gravimétrique.

Lors des mesures de la masse (échantillon et produit final), il est recommandé d'utiliser le facteur gravimétrique ( $F_G$ ) qui permet de corréler la quantité du produit final et la quantité de l'échantillon.  $F_G$  est donné comme le rapport des masses molaires fois l'inverse des rapports stoechiométriques selon la relation suivante :

$$F_G = a \cdot M_w(\text{inconnue}) / b M_w(\text{isolé})$$

$M_w$  masses molaires.  $a$  et  $b$  sont les coefficients stoechiométriques de la réaction bilan.

### Exemple :

*Un mélange de 341 mg contenant  $K_2SO_4$  et  $KCl$  donnent 284 mg d' $AgCl$ . Quel est le % de  $KCl$  dans le mélange initial :*

$$F_G = \frac{0,284}{0,341} \cdot \frac{75,54}{143,32} = 0,434 \text{ soit } 43,4 \%$$

### I.1.4 Titrage coulométrique

La coulométrie est une méthode de l'analyse quantitative. Elle est fondée sur la mesure de la quantité d'électricité nécessaire pour réaliser totalement une réaction électrochimique ou pour préparer un réactif titrant.





Lors d'un dosage coulométrique, la composition de la solution est modifiée par une électrolyse exhaustive.

La coulométrie n'est pas une méthode indicatrice de fin de réaction de titrage.

On distingue :

**La coulométrie directe:** où la quantité d'électricité est utilisée pour oxyder ou réduire le corps à doser à l'électrode de travail.

**La coulométrie indirecte (ou titrages coulométriques):** où la quantité d'électricité sert à préparer par électrolyse le titrant qui réagit par voie chimique avec le composé à doser.

## Chapitre 02 : techniques d'extractions

### 1) Rappel

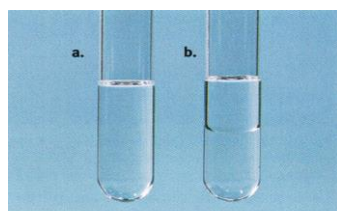
#### ❖ La solubilité :

La **solubilité** d'une espèce chimique dans un solvant est la masse maximale de cette espèce chimique que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant, à une température donnée. Elle se note **s** et s'exprime en **gramme par litre** (symbole : **g.L<sup>-1</sup>**). La solution ainsi obtenue est alors **saturée**.

Remarque : la solubilité dépend de la température.

#### ❖ La miscibilité

Deux liquides sont **miscibles** s'ils forment, lorsqu'on les mélange, un **mélange homogène**. S'ils forment un **mélange hétérogène** (avec deux phases distinctes) alors les liquides sont dits **non miscibles**.



Mélange de solvants

a : l'eau et l'éthanol sont miscibles (le mélange formé est homogène)

b : l'eau et le cyclohexane ne sont pas miscibles (le mélange formé est hétérogène)

#### ❖ La masse volumique

La **masse volumique** d'une espèce chimique est le quotient de la masse **m** d'un échantillon de cette espèce chimique par son volume **V**. Elle se note **ρ** (ou **μ**) et s'exprime en **kilogramme par mètre cube** (symbole : **kg.m<sup>-3</sup>**) :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

m = masse de l'échantillon (en kg)

V = volume de l'échantillon (en m<sup>3</sup>)

ρ = masse volumique de l'espèce chimique (en kg.m<sup>-3</sup>)

#### ❖ La densité

La **densité** d'une espèce chimique (solide ou liquide) est le quotient de la masse volumique **ρ** de l'espèce chimique par la masse volumique **ρ<sub>eau</sub>** de l'eau. Elle se note **d** et n'a pas d'unité :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

ρ = masse volumique de l'espèce chimique (en kg.m<sup>-3</sup>)

ρ<sub>eau</sub> = masse volumique de l'eau (= 1000 kg.m<sup>-3</sup>)

d = densité (sans unité)

## 2) TECHNIQUES D'EXTRACTION

L'extraction est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques.

Dans ce chapitre on va étudier les techniques suivantes :

- L'enfleurage
- La décoction
- L'infusion
- La macération
- L'extraction par solvant
- L'entraînement à la vapeur ou l'hydro distillation

### 2-1- L'enfleurage

- Est une forme d'extraction utilisée en parfumerie. Il repose sur le pouvoir d'absorption d'une huile essentielle par les corps gras.
- Par exemple, les fleurs fragiles sont posées sur des cadres enduits de graisse animale très pure et inodore qui absorbe le parfum des fleurs au contact; en fin de séchage, les graisses sont imprégnées de substances odorantes.



### 2-2- La décoction

Cette méthode est très ancienne. Elle consiste à chauffer la racine ou l'écorce d'une plante avec de l'eau; jusqu'à ce que cette dernière soit bouillante et les constituants se dissolvent.



### 2-3- L'infusion

Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur des plantes (les feuilles ou les fleurs) finement broyées puis les laisser tremper pour dissoudre leurs principes actifs.



### 2-4 La macération



### 2-5-1 le solvant

- 
- Diagramme de miscibilité pour le tétrahydrofur (THF) avec divers solvants organiques. Le diagramme est basé sur une échelle de 0 à 100 pour chaque solvant, où 0 représente le THF pur et 100 représente le solvant pur. Les cases noires indiquent une miscibilité, tandis que les cases blanches indiquent une non-miscibilité.
- Les solvants testés (en ordre décroissant de solubilité dans le THF) sont :
- acétonitrile
  - benzène
  - alcool de butyle
  - tétrachlorure de carbone
  - chloroforme
  - cyclohexane
  - dichloroéthane
  - dichlorométhane
  - diméthylformamide (DMF)
  - diméthylsulfoxyde (DMSO)
  - dioxane
  - éthanol
  - acetate d'éthyle
  - ether d'éthyle
  - heptane
  - hexane
  - isooctane
  - isopropanol
  - méthanol
  - méthyl-t-butyl ether
  - méthyl éthyl cétone
  - pentane
  - tetrahydrofurane
  - toluène
  - eau
  - xylène
- Le diagramme illustre que le THF est miscible avec la plupart des solvants organiques polaires et apolaires, y compris l'eau, mais qu'il présente une non-miscibilité avec certains solvants comme le tétrachlorure de carbone et le benzène à certaines proportions.



## Les types des Solvants d'Extraction

### ❖ SOLVANTS POLAIRES

- Tous les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent, sont définis comme étant des solvants polaires.
- Les solvants polaires sont considérés comme des solvants ayant un caractère hydrophile (compatible avec l'eau).
- Exemples de solvants très polaires et très hydrophiles :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RCOOH}$ ,  $\text{RNH}_2$ .....
- Par contre, les esters et les éthers oxydes sont moyennement polaires.

#### Leur Action

- Les solvants polaires et dissociant, dissolvent les composés ioniques ou polaires hydrophiles.

### ❖ Solvants Apolaires

- Tous les solvants qui ne présentent pas de moment dipolaire permanent, sont définis comme étant des solvants apolaires. Les solvants apolaires sont considérés comme des solvants ayant un caractère hydrophobe (incompatible avec l'eau)

- Exemples de solvants apolaires et hydrophobes:

Les hydrocarbures aliphatiques.

Les hydrocarbures alicycliques.

Par contre, les hydrocarbures aromatiques, halogénés, nitrés,  $\text{CS}_2$  et  $\text{CCl}_4$  sont peu polaires.

#### Leur Action:

Les solvants apolaires et peu dissociant, dissolvent les molécules et les composés hydrophobes.

### Solvants Protiques:

Ce sont tous les solvants qui possèdent un hydrogène mobile lié directement à un atome porteur d'un ou deux doublets non liants

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{RCOOH}$ ,  $\text{R-CONH}_2$

### Solvants Aprotiques:

Les solvants aprotiques polaires:

- Esters.
- DMF.
- Nitriles.



- Dérivés nitrés.

- Sulfones.

- Les solvants aprotiques apolaires:

- Les hydrocarbures et leurs dérivés.

Son influence sur  $K_c$

Le coefficient de distribution ou de partage, augmente pour les solvants organiques:

- qui ont le plus de groupements  $\text{CH}_2$  ; moins de O et N ; plus linéaires et plus saturés.

<b><u>Solvants</u></b>	<b><u>Densité</u></b>	<b><u>Température d'ébullition °c</u></b>
<b><u>Éther diéthylique</u></b>	<b><u>0,71</u></b>	<b><u>35</u></b>
<b><u>Dichloro méthane</u></b>	<b><u>1,34</u></b>	<b><u>40</u></b>
<b><u>Pentane</u></b>	<b><u>0,63</u></b>	<b><u>36</u></b>
<b><u>Cyclohexane</u></b>	<b><u>0,78</u></b>	<b><u>81</u></b>
<b><u>Toluène</u></b>	<b><u>0,87</u></b>	<b><u>111</u></b>
<b><u>Acétate d'éthyle</u></b>	<b><u>0,90</u></b>	<b><u>77</u></b>

### 2-5-2 Extraction liquide – liquide (LLE)

C'est un transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. Cette opération se fait sans transfert de chaleur.

❖ Le but recherché dans une extraction liquide liquide :

C'est de faire passer une espèce chimique d'un solvant où elle est difficilement extractible à un autre solvant, plus volatil et non miscible, dont elle est facilement isolable.

Ce solvant est appelé solvant d'extraction.

❖ Le Principe:

Il est basé sur la distribution du soluté entre les deux phases liquides, en fonction de son affinité pour chacune d'elles. Il s'établit alors un équilibre de partage ou de distribution représenté par le coefficient de partage ou de distribution  $K_c$ .

❖ Coefficient de Partage ou de Distribution ( $K_c$ ):

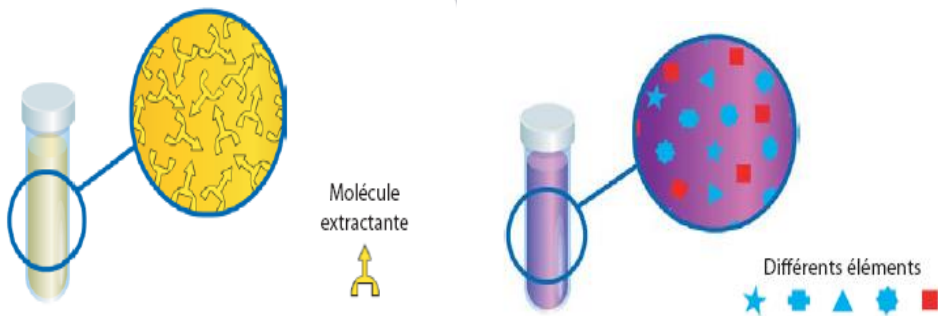
Cette grandeur est définie comme étant le rapport des teneurs respectives en soluté dans l'extrait et la phase résiduelle épuisée en soluté.



$$K_c = \frac{\text{concentration du soluté dans l'extrait}}{\text{concentration du soluté dans la phase résiduelle}}$$

Plus la constante d'équilibre  $K_c$  est grande plus l'extraction est meilleur

### Le principe de séparation par extraction liquide / liquide



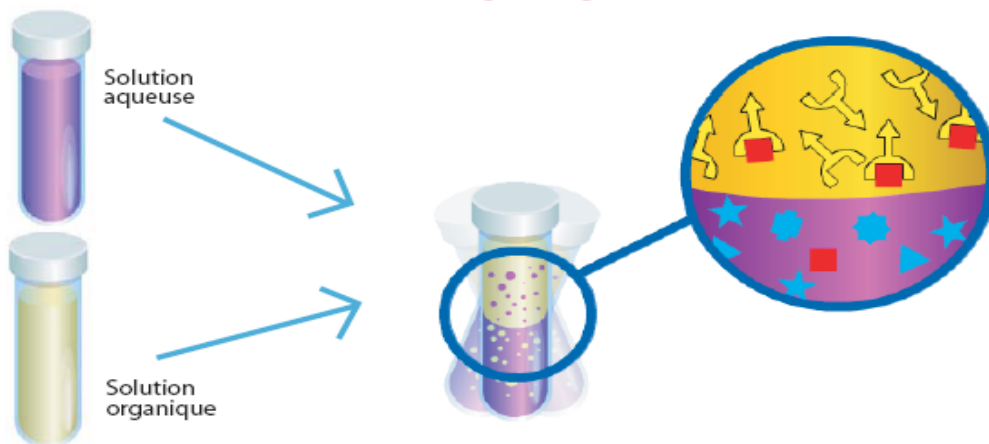
Molécule extractante

Différents éléments

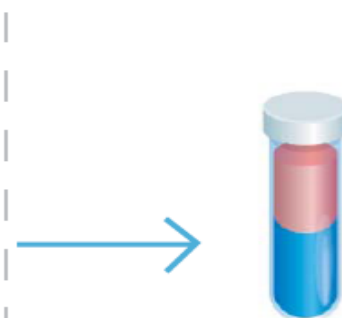
Nous disposons pour cela d'une solution organique (à base d'huile) contenant des molécules extractantes spécifiques des éléments rouges.

Une solution aqueuse (à base d'eau) contient des éléments bleus et des éléments rouges.  
Comment extraire uniquement un seul type d'éléments, par exemple les rouges ?

#### A - Mélange et agitation



#### B - Décantation



- 1 - Les deux solutions sont mélangées et agitées. On obtient une émulsion (vinaigrette).  
Au cours de l'agitation, les molécules extractantes piègent les éléments rouges au niveau de l'interface entre les 2 solutions, et les entraînent dans la solution organique.
- 3 - Après décantation, la solution aqueuse est complètement débarrassée de ses éléments rouges, qui sont piégés dans la solution organique.

#### ❖ Les conditions à réunir pour que l'opération extraction soit réalisable:

- Le soluté doit avoir plus d'affinité pour le solvant d'extraction que pour le diluant.
- Les deux phases doivent avoir de faibles viscosité.



- Les deux phases doivent être non miscibles.
- les masses volumiques doivent être différentes.
- Pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

#### ❖ Comment opérer le choix d'un solvant d'extraction?

- Le solvant d'extraction doit avoir une grande affinité pour les solutés.
- Une grande solubilité entre le solvant d'extraction et l'espèce à extraire: le soluté.
- Le solvant d'extraction doit présenter une bonne tension de vapeur.
- Le solvant d'extraction doit être le moins cher.
- Le solvant d'extraction doit être le moins toxique possible.
- Le solvant d'extraction doit être recyclable.

#### ❖ Processus d'extraction

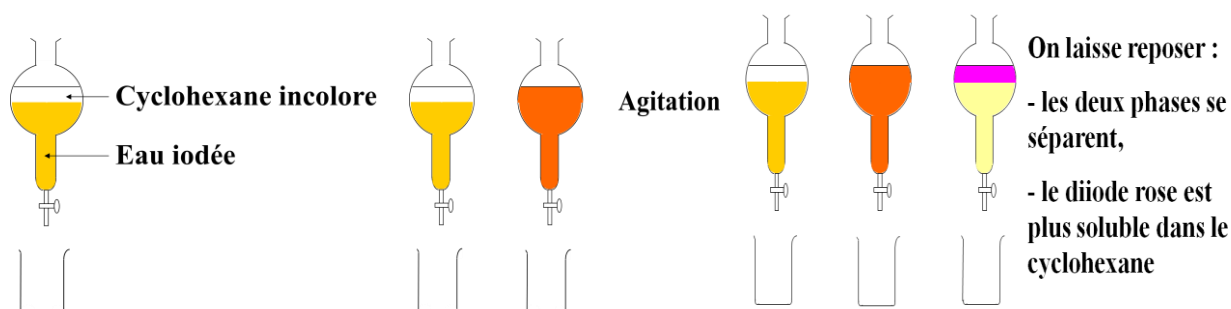
L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant d'extraction avec la solution dans des appareils destinés à mélanger les deux phases

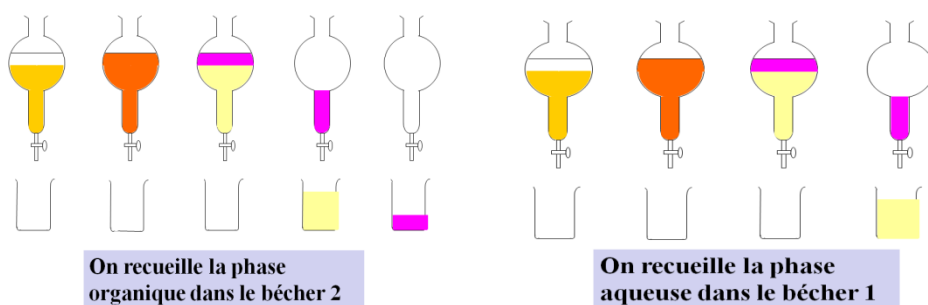
- ampoules à décanter.
- colonnes.
- mélangeurs.

La séparation des phases s'obtient par:

- décantation gravimétrique
- centrifugation

#### ❖ PROCESSUS D'EXTRACTION PAR UN SOLVANT:





### 2-5-3 Extraction solide-liquide

Les techniques d'extraction reposent sur la nature des interactions moléculaires, qui dépendent principalement des polarités différentes des constituants d'un mélange.

L'extraction solide/liquide est une opération de transfert de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction. Elle permet d'extraire rapidement et efficacement les matières organiques des matrices solides.

L'extraction solide/liquide est réalisée par contact intime entre le solide et le solvant. L'opération comprend trois stades :

- la dissolution du soluté au sein des particules de solvant.
- la diffusion de la solution de l'intérieur du solide vers l'extérieur.
- le transfert ou diffusion du soluté contenu dans la solution près du solide vers la masse restante du solvant.

Ces trois étapes définissent la vitesse globale d'extraction solide/liquide.

#### ❖ Facteurs intervenant dans l'extraction solide/liquide :

**1-Nature du solide :** La nature et la taille des particules ont une influence directe sur la vitesse d'extraction.

**2-Nature du solvant :** Le choix du solvant obéit à certains critères

#### ❖ Critères pour le choix du solvant :

- ** tat physique du solvant :** le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- **Miscibilité du solvant :** le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.
- **Solubilité :** le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant.
- **Densité du solvant :** il est nécessaire de connaître ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au-dessus ou en dessous de la phase aqueuse (  éliminer) dans l'ampoule à décanter.

❖ **Les solvants les plus utilisés :** l'eau, l'éthanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'hexane et le dichloro méthane .

- les nouveaux solvants sont à base de fluor tels que les hydrofluoro thers (HFE).
- Les HFE sont très stables, inodores, incolores, non toxiques (au contact ou par ingestion) et ininflammables.

## Classement par polarité croissante de certains solvants

éther de pétrole ; cyclohexane , tétrachlorométhane , trichloréthène ; toluène, benzène  
dichlorométhane ; éther diéthylique ; trichlorométhane ; éthanoate d'éthyle ; pyridine  
propanone ; propan-1-ol ; éthanol ; méthanol ; eau , acide éthanoïque.

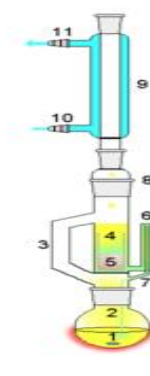
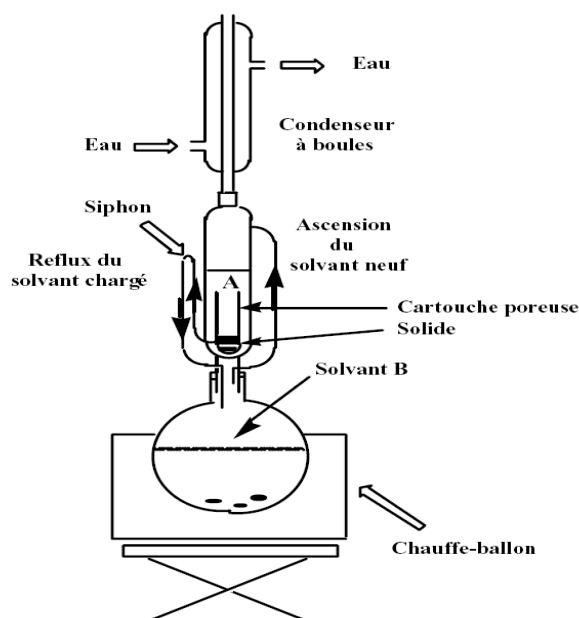
## 3-Température du milieu :

L'élévation de la température a une influence favorable car elle accroît la solubilité et la facilité de diffusion du soluté et elle diminue la viscosité du solvant.

Toutefois, une trop importante élévation de température peut faciliter également la dissolution de composés nuisibles ou bien une détérioration des composés extraits

### ❖ L'extracteur de Soxhlet

L'extracteur de Soxhlet est un appareil spécialement conçu pour l'extraction continue solide-liquide.



- 1 Agitateur magnétique
- 2 Ballon à col rodé
- 3 Retour de distillation (tube d'adduction)
- 4 Corps en verre
- 5 Filtre
- 6 Haut du siphon
- 7 Sortie du siphon
- 8 Adaptateur d'expansion
- 9 Condensateur
- 10 Entrée de l'eau de refroidissement
- 11 Sortie de l'eau de refroidissement

## Son principe de fonctionnement

Le solvant (5 à 10 fois la quantité de l'échantillon solide à extraire) est porté à ébullition, puis condensé avec le condensateur à boules, dans le réservoir à siphon, contenant le solide à extraire dans une cartouche de papier épais. Le contact entre le solvant et le produit à extraire dure pendant l'accumulation de solvant dans le réservoir, puis quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute. Ce cycle peut être répété plusieurs fois, selon la facilité avec laquelle le produit est obtenu

### Avantages/inconvénients

- Extraction en continu
- Manipulations simples
- Extractions longues (1 à 24 heures)
- Travail à température d'ébullition
- Grands volumes de solvants (100 à 1000 ml)

## Hydro-distillation (Entrainement à la vapeur d'eau)

L'hydro-distillation consiste à distiller un composé par entraînement à la vapeur d'eau. C'est une méthode très utilisée pour l'extraction des huiles essentielles.

Limites lorsque les molécules à extraire sont fragiles et ne résisteront pas au chauffage.

La vapeur d'eau produite va entraîner avec elle un composé donné selon un phénomène physique particulier: la création d'un azéotrope (mélange de deux liquides qui bout à température fixe et ne se distille pas en bouillant).

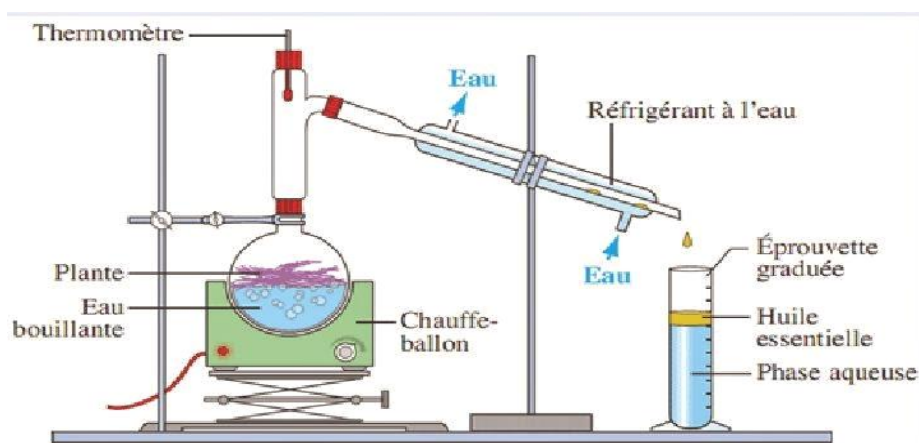
### 2-6-1 Principe

Il s'agit en fait d'un mélange de composés, non miscibles, (l'eau et une molécule odorante).

La vapeur d'eau chargée en molécules organiques est condensée puis récupérée.

Le liquide obtenu est appelé distillat. Il y a donc séparation de deux phases: l'une aqueuse et l'autre organique, cette dernière contenant le composé à extraire.

Pour récupérer l'huile essentielle, il faut procéder à une extraction liquide-liquide.



### 2-6-2 les étapes de la technique

La technique d'hydro distillation fait intervenir les quatre étapes suivantes :

- Entraînement à la vapeur
- Relargage.
- Décantation.
- Séchage et filtration.

#### 1- Entraînement à la vapeur

- ☐ En faisant bouillir le mélange eau et lavande, des vapeurs s'échappent, Au fur et à mesure, en entraînant les huiles essentielles contenues dans le produit brut (la lavande).
- ☐ Ces vapeurs sont liquéfiées grâce au réfrigérant et récupérées dans une éprouvette graduée ou un bécher : on obtient un distillat.
- ☐ Le distillat de lavande est constitué d'une phase organique: l'huile essentielle de lavande, et d'une phase aqueuse : l'eau (une infime quantité d'huile essentielle de lavande se trouve dans cette phase).

## 2- Relargage.

Consiste à rendre Les huiles essentielles moins solubles dans l'eau en ajoutant au distillat du chlorure de sodium (l'huile essentielle de lavande est presque insoluble dans l'eau salée).

## 3-décantation

après relargage, on met le mélange dans une ampoule à décanter. les deux phases se séparent en deux phases non miscibles : Une phase aqueuse, en général plus dense, se situe dans la partie inférieure et une phase organique, de densité plus faible et contenant les huiles essentielles se situe au-dessus. Enfin on procède à la séparation des deux phases.

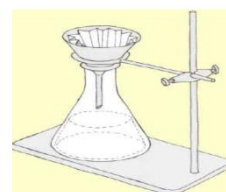
## 4-Séchage et filtration

Afin d'éliminer le peu d'eau susceptible d'avoir été retenue dans la phase organique, on fait agir un déshydratant comme le sulfate de sodium anhydre ou le sulfate de magnésium anhydre : C'est l'opération de séchage. On filtre ensuite pour ne recueillir que la phase organique exempte d'eau.

### Méthodes de filtration

#### 1- Filtration gravimétrique (filtration par gravité)

Dans cette méthode, l'entonnoir de laboratoire équipé d'un papier filtre est utilisé. La différence de pression est créée par la hauteur du liquide sur le filtre

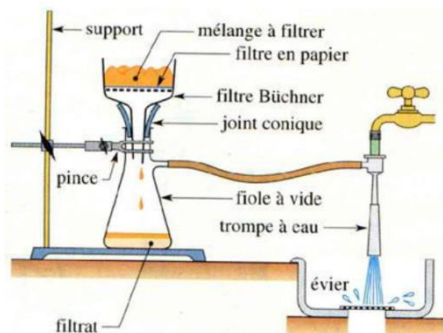


#### 2- Filtration sous vide

C'est le mode de filtration utilisé d'une manière courante pour les verres frittés et les membranes filtrantes.

Des entonnoirs spéciaux adaptés sur une fiole à succion, dans laquelle on crée une dépression, sont utilisés.

L'entonnoir est adapté sur la fiole par l'intermédiaire d'un cône en caoutchouc, qui collera à la fiole et l'entonnoir lorsque la dépression est établie.



#### 3- Filtration sous pression

Ce système de filtration sous pression avec membranes filtrantes existe également

sous forme de cartouches filtrantes (millipore) adaptable sur une seringue pratique pour la filtration des petits volumes de solution à filtrer.

## 4-Ultrafiltration

C'est une séparation de macromolécules en solution dans une phase dispersante.

Il s'agit d'une membrane avec une porosité très faible (25 nm) qui peut retenir les protéines et les acides nucléiques.







#### **4- Ultrafiltration**

-

