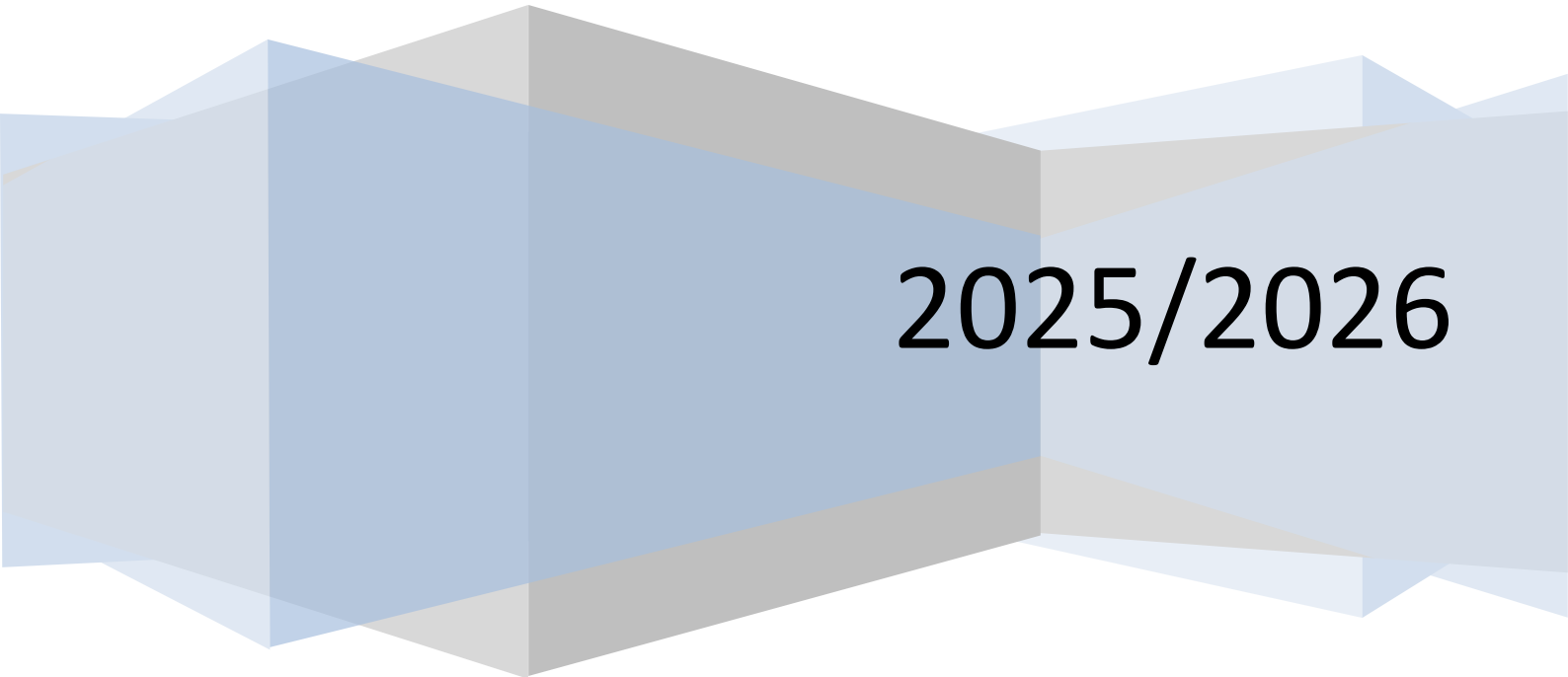


Chapitre III. Méthodes Extractives

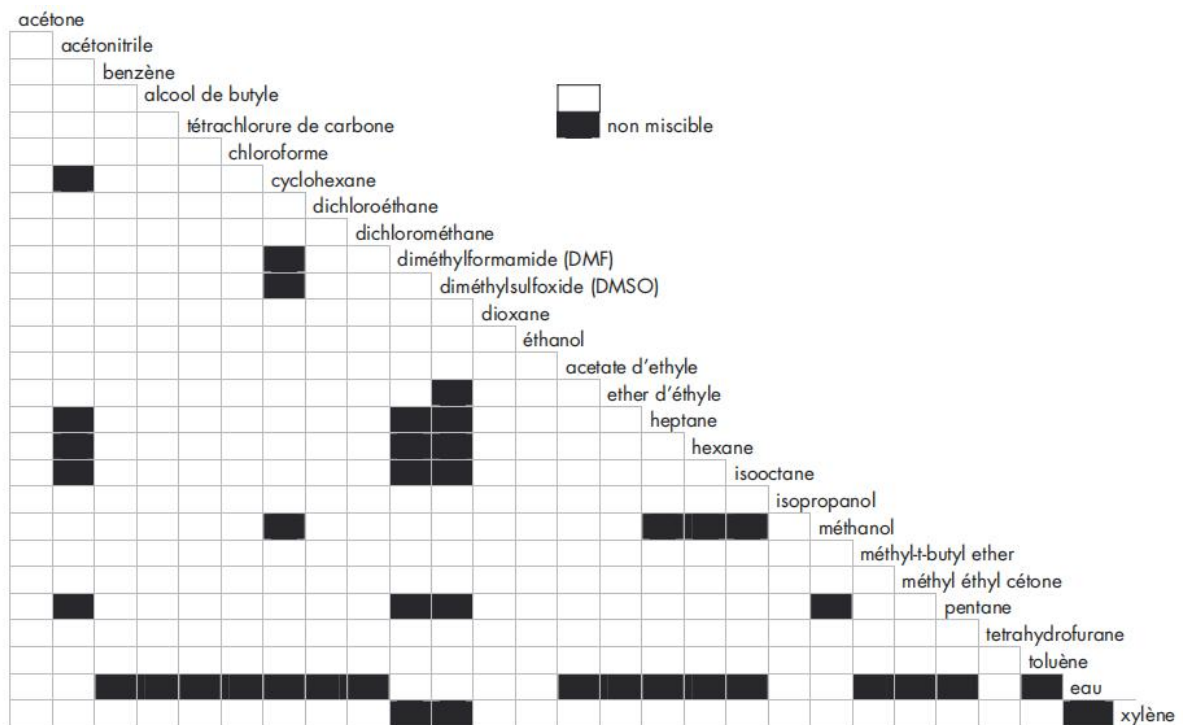
Extraction liquide-liquide

Pr. AYAD R.



2025/2026

Tableau 1. Tableau de miscibilité des solvants



L'extraction liquide/liquide est l'opération unitaire de séparation qui consiste à extraire un (ou plusieurs) constituant(s) [appelé(s) soluté(s)] initialement dissous dans un diluant et formant avec lui la solution (ou liquide à raffiner) par dissolution du (des) soluté(s) dans un solvant (ou liquide d'extraction) dans lequel il(s) est (sont) plus soluble(s).

Le solvant ajouté à la solution doit provoquer l'apparition d'une nouvelle phase, de densité nettement différente de la solution initiale, pour permettre leur séparation mécanique (le plus souvent par décantation).

On récupère alors : d'une part l'extract, qui contient l'essentiel du solvant, une grande partie du soluté et éventuellement un peu de diluant ; d'autre part le raffinat, qui contient l'essentiel du diluant, le reste de soluté et éventuellement un peu de solvant.



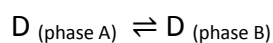
Figure 1. Ampoule à décanter

On distingue deux types d'extraction liquide-liquide:

- **L'extraction par échange d'ions:** la phase d'alimentation s'enrichit d'une espèce contenue dans le solvant pendant que le soluté passe dans le solvant. Elle repose sur une réaction chimique et l'échange de cations et anions.
- **L'extraction non-compensée:** simple transfert de molécules ou d'agrégats d'ions globalement neutres. L'extraction peut être faite avec un réactif solvant, permettant un transfert résultant d'interactions chimiques fortes, ou non solvant.

II.2. Coefficient de partage

Considérons deux solvants A et B non miscibles, et D le composé que l'on cherche à extraire. L'équilibre mis en jeu est :



La constante d'équilibre associée est :

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

Avec : C_A : concentration molaire en composé D dans le solvant A

C_B : concentration molaire en composé D dans le solvant B

K est une constante thermodynamique d'équilibre qui ne dépend que de la température. Elle est aussi appelée coefficient de partage.

II.3. Rendement d'extraction : rapport entre la quantité de matière n_B de D passée dans le solvant B et la quantité de matière initiale n_0 de D dans le solvant A.

$$R = \frac{n_B}{n_0}$$

Avec : n_B : quantité de matière de D passée dans le solvant B

n_0 : quantité de matière initiale de D

Pour un solvant d'extraction donné, le rendement d'extraction dépend du nombre d'extractions successives : n extractions avec des volumes (V / n) de solvant sont plus efficaces qu'une seule extraction avec un volume V de solvant.

II.4. Le choix de solvant

Le solvant d'extraction doit avoir les caractéristiques suivantes :

- ✓ Peut miscible avec le diluant ;
- ✓ De masse volumique différente de celle de diluant ;
- ✓ Chimiquement inerte et stable vis à vis des autres composants et des parois des installations;
- ✓ Non inflammable, non toxique et bon marché.

II.5. Méthodes de l'extraction liquide-liquide

○ Extraction discontinue

L'extraction liquide-liquide discontinue s'effectue par l'agitation vigoureuse du solvant et de la solution à extraire dans une ampoule à décanter.

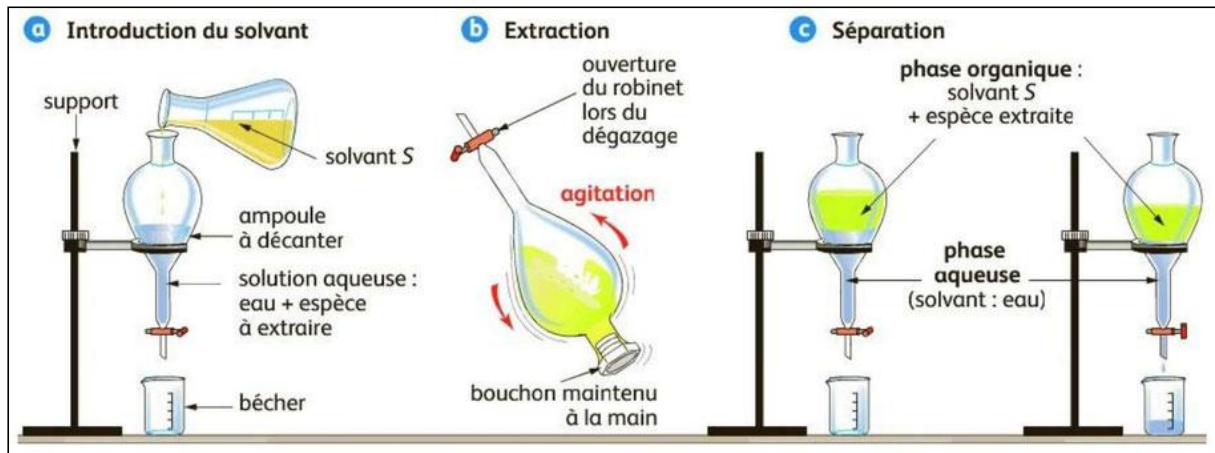


Figure 2. Processus de l'extraction liquide-liquide par décantation

○ Extraction continue

Pour l'extraction continue, la solution à extraire est alimentée par un solvant pur recyclé en continue par distillation.

II.4. Lavage d'une phase organique

Le lavage d'une phase organique consiste à éliminer les impuretés provenant du mélange réactionnel :

- Un lavage à l'eau permet l'élimination des impuretés solubles dans l'eau telles que les ions (minéraux ou organiques) et les composés polaires de faible masse molaire.
- Un lavage avec une solution acide ou basique permet respectivement l'élimination de base ou d'acide résiduels.
- L'utilisation de solutions diluées minimise les élévations de températures de ces réactions exothermiques.

Les lavages s'effectuent selon le protocole suivant :

- ✓ Lavage préalable à l'eau afin d'éviter une réaction brutale des impuretés avec la solution de lavage
- ✓ Lavage principal avec le réactif approprié
- ✓ Lavage(s) à l'eau Contrôle de la fin des lavages à l'aide de papier pH ou par des tests chimiques.

II.5. Relargage

Le relargage est une méthode destinée à améliorer la séparation entre une phase aqueuse et une phase organique lorsque la solubilité du produit organique dans l'eau n'est pas négligeable. Elle consiste à saturer la phase aqueuse avec un électrolyte indifférent (très souvent le chlorure de sodium). Cette addition augmente le pouvoir ionique de la phase aqueuse et diminue d'autant la solubilité des composés organiques dans celle-ci.

II.6. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

II.6.1. Avantages

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

- Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.
- La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 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.
- 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 matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode electrospray.
- 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 allant au-delà des nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique . . .).

II.6.2. Inconvénients et solutions

- La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui

épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.

– La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.

– Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part 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.

– 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 demandant cependant un investissement supplémentaire en matériel.