



Séminaire Eau et Environnement (SEE2011)

Contribution à l'étude d'extraction et récupération des acides formique, acétique, propionique dans les effluents industriels

Labbaci Abdallah.

Faculté de Technologie, Département de génie des procédés, laboratoire Eau-Environnement, Université Hassiba Benbouali, B.P.151, Chlef 02000, Algérie

E- Mail ablabbaci@yahoo.fr

Résumé: Les industries chimiques, pharmaceutiques, alimentaires génèrent des effluents aqueux résiduels chargés en produits organiques polluants qu'il est essentiel d'éliminer avant leur rejet dans l'environnement. Parmi ces effluents, certains contiennent principalement des acides carboxyliques comme les acides formique, acétique et propionique en quantité suffisante pour justifier leur valorisation. La mise au point d'un procédé d'extraction liquide-liquide pour la récupération de ces trois acides à partir de solutions aqueuses synthétiques en utilisant comme solvant le Tributylphosphate (TBP) + Dodécane. Ainsi, la récupération de ces acides de la phase organique par les sels : bicarbonate de sodium (NaHCO_3), carbonate de sodium (Na_2CO_3), bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3), carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), chlorure de sodium (NaCl).

Concentration initiale des acides formique, acétique et propionique est de 0.1 mol/l. Les concentrations optimales des sels pour la récupération de ces acides sont successivement de l'ordre: Bicarbonate de sodium (NaHCO_3): 7.3g/l. Carbonate de sodium (Na_2CO_3): 4.8g/l. Bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3): 7.5g/l. Carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$): 4g/l. Chlorure de sodium (NaCl): 5.5 g/l.

Mots clés : environnement, effluents, extraction liquide-liquide, acide formique, acide acétique, acide propionique, composés organophosphorés, diluants, bicarbonate de sodium, carbonate de sodium, bicarbonate d'ammonium, carbonate d'ammonium, chlorure de sodium.

1. Introduction

Les acides carboxyliques sont très largement utilisés dans l'industrie chimique, alimentaire, pharmaceutique et biotechnologique. Leur marché annuel est évalué à 18 millions de tonnes en Europe et à 5 milliards aux Etats-Unis. Leur fabrication est assurée essentiellement par des procédés de fermentation extractive ou par

synthèse chimique. De plus, ils sont présents dans les effluents des industries chimiques et agroalimentaires, telles que les industries vinicoles, laitière, papetière, etc.

Ces industries génèrent des volumes importants d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques (substances organiques, métaux lourds...etc.) dans l'environnement est de plus en plus contrôlé et réglementé. Ces effluents contiennent aussi de nombreux acides carboxyliques dans des proportions très diverses

suivant la nature et la provenance des matières premières utilisées. Qu'il est nécessaire de traiter avant rejet afin de limiter leurs effets polluants pour l'environnement et le milieu naturel, pour cela, de nombreuses techniques de purification (coagulation et floculation, précipitation, filtration et procédés biologiques) sont utilisées.

Néanmoins, la présence de substances organiques comme les acides carboxyliques peuvent perturber le fonctionnement des procédés de traitement biologiques. Il est donc important les éliminer préalablement et éventuellement de des valoriser si on les obtient avec une bonne pureté.

La demande de production d'acides carboxyliques dans différents domaines augmente et par conséquent la recherche de voies de récupérations qui doivent répondre à certains critères à la fois sur le plan technologiques et économique.

La récupération des acides carboxyliques contenus dans des solutions aqueuses diluées provenant notamment d'agro-industries par une méthode d'extraction liquide-liquide au moyen de solvants organiques insolubles dans l'eau C'est pourquoi nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide comme une technique alternative qui s'avère intéressante par rapport aux autres procédés en terme de productivité et de pureté.

Notre étude est basée sur deux facteurs, le premier est d'optimiser les conditions opératoires pour extraire l'acide formique et l'acide acétique, l'acide propionique de phase aqueuse par solvant tels que le tributylphosphate+ dodécane, le seconde est non seulement de récupérer les trois acides de la phase organique par les sels : bicarbonate de sodium (NaHCO_3), Le carbonate de soude (Na_2CO_3), bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3), Carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), chlorure de sodium (NaCl) mais aussi de trouver la concentration optimale de sel pour extraire toute la quantité d'acide (formique, acétique, propionique) et aussi faire la comparaison entre eux.

2. Processus expérimental

Dans une ampoule à décanter de 250 cm^3 , un volume de 20 cm^3 de solution aqueuse et un volume identique de la phase organique (extractant + diluant) sont mélangés soit un taux de solvant égal à 1. Le mélange est agité par un secoueur, du type Gerhardt, avec une fréquence de 280 tr/min.

Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide des monoacides carboxyliques avec un système de Tributylphosphate + Dodécane (TBP+dodécane) a été déterminé et il est à 20 min [1]. Après décantation, les deux phases sont séparées et les volumes correspondants à chaque sont mesurés moyennant des éprouvettes ($25 \text{ cm}^3 \pm 0.2 \text{ cm}^3$). Le pH des solutions aqueuses est mesuré à l'aide d'un pH-mètre avant et après l'extraction. La concentration initiale en acide et à l'équilibre dans phase aqueuse est déterminée par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC). Nous avons préparé tout d'abord les solutions aqueuses de l'acide formique (0,1 mol/l) et de l'acide acétique (0,1 mol/l) et l'acide propionique (0,106 mol/l) par simple dilution. L'extraction des trois acides de la phase aqueuse est effectuée par le solvant 70%(v/v) TBP - 30%(v/v) dodécane. On mélange les deux phases dans une ampoule à décanter de volume 500 cm^3 et on suit le même protocole expérimental qu'auparavant. Un schéma tout à fait identique est adopté pour la réextraction des trois acides par les sels : bicarbonate de sodium (NaHCO_3), Le carbonate de soude (Na_2CO_3), bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3), Carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), chlorure de sodium (NaCl). La détermination de la quantité d'acide ré extraite est obtenue par dosage par titrimétrie.

3. Mécanisme de l'extraction

Pour expliquer les mécanismes de l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques par solvants, on a fait appel aux théories de la loi d'action de masse, de la constante d'équilibre et à l'effet du pH en solution qui ont affectent certainement les liaisons chimiques. Outre ces aspects, nous avons introduit les facteurs structuraux et les forces intermoléculaires, notamment les forces électrostatiques, qui s'exercent entre les molécules du mélange. Sur la base de cette approche, on peut distinguer généralement deux modes d'extraction:

- Extraction physique (interactions soumises aux forces de Van Der Waals) qui dépend de la différence de solubilité sélective du soluté entre les phases aqueuse et organique. Elle est affectée par la concentration en extractant [1,2]. On note que dans la phase organique les

acides sont sous forme de monomères et les liaisons hydrogènes s'établissent préférentiellement avec les molécules de l'eau [4-6].

La dissociation de l'acide en phase aqueuse :



avec une constante de dissociation :

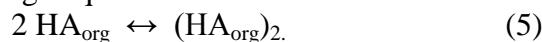
$$K_a = [H^+] \cdot [A^-] / [HA] \quad (2)$$

Par ailleurs, les molécules non dissociées dans la phase aqueuse vont se dissoudre dans la phase organique $HA \leftrightarrow HA_{org}$ (3)

avec une constante d'extraction du monomère :

$$K_M = [HA_{org}] / [HA] \quad (4)$$

La formation de dimères de l'acide dans la phase organique :



avec une constante de dimérisation :

$$K_D = [(HA_{org})_2] / [HA_{org}]^2 \quad (6)$$

La concentration totale en acide dans la phase aqueuse est égale à :

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] \quad (7)$$

et en phase organique :

$$(C_{HA})_{org} = [HA_{org}] + 2 [(HA_{org})_2] \quad (8)$$

Le coefficient de distribution d'un mono acide extrait par extraction physique devient :

$$m = K_M + 2 \cdot K_M \cdot K_D \cdot [HA] / (1 + K_a/[H^+]) \quad (9)$$

- Extraction chimique ou par solvation met en jeu un doublet électronique de l'atome d'oxygène dans une liaison de coordination avec les protons. Ce caractère implique la solvation de l'acide par des liaisons de type donneur-accepteur [3-5]. Ainsi, lorsqu'un acide mono carboxylique est extrait par un extractant fortement solvantant E, la première étape inclut la dissociation de l'acide en phase aqueuse d'après l'équation (1).

Au cours de la deuxième étape, un produit (acido-solvant) est formé dans la phase organique :



avec une constante de solvation :

$$K_E = [HAE_{norg}] / [HA] \cdot [E^-]^n \quad (11)$$

Ce mécanisme d'extraction est une caractéristique des composés où l'oxygène est lié à un atome de carbone, de phosphore ou de soufre. C'est les cas des éthers, des cétones, des esters, des alcools et des composés organophosphorés.

4. Résultats et discussions

4.1 Extraction des acides formique, acétique, propionique par le solvant (TBP-dodécane)

Les résultats d'extraction de ces acides carboxyliques par le solvant (TBP-dodécane) sont regroupés dans le tableau 1

	C _{aq} mol/l	C _{Org} mol/l	pH	m	E%
A.F	0,0384	0,0696	2,16	1,82	64,5390
A.AC	0,0447	0,0633	2,82	1,42	58,6776
A.P	0,0164	0,0866	3,25	5,2804	84,0774

Tableau .1: Les résultats d'extraction de ces acides carboxyliques par le solvant (TBP-dodécane)

D'après ces résultats, on conclut que l'acide propionique est mieux extrait que l'acide formique ainsi que l'acide acétique (AP>AF>A.A).

4.2. Influence de la concentration de sel de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) sur le coefficient de distribution (m):

On procède à la réextraction de ces acides de la phase organique par le sel bicarbonate de sodium à différente concentration.

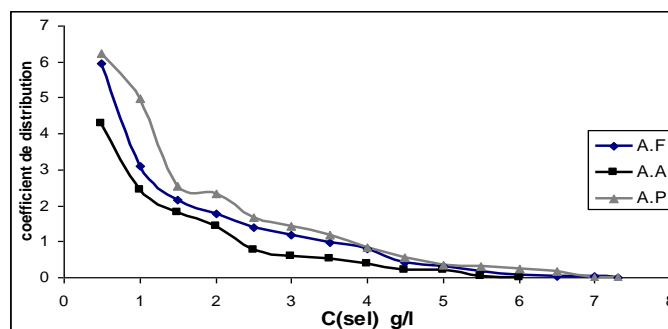


Figure.1. Influence de différentes concentrations du sel NaHCO₃ sur le coefficient de distribution (m) des trois acides

D'après la figure .1, on observe que pour les trois acides en même tendance de variation du coefficient de distribution (m) en fonction de la concentration du sel.

Pour des concentrations faible en sels le coefficient (m) est élevé ; lorsque en augmentant la concentration en sel ce coefficient devient faible, se qui traduit par une récupération maximal de l'acide.

D'après ces résultats en conclut que :

L'acide formique est récupéré à une concentration de sel de bicarbonate de sodium est de l'ordre 7g/l

L'acide acétique est récupéré à une concentration de sel de bicarbonate de sodium est de l'ordre 6 g/l.

L'acide propionique est récupéré à une concentration de sel de bicarbonate de sodium est de l'ordre 7,5 g/l.

4.3. Influence de la concentration de sel de carbonate de sodium (Na_2CO_3) sur le coefficient de distribution (m):

On a procédé de la même façon pour la récupération de ces trois acides (formique, acétique, propionique) par le sel Na_2CO_3 des concentrations compris entre 0,22 et 4,8 g/l, afin d'être comparés entre eux.

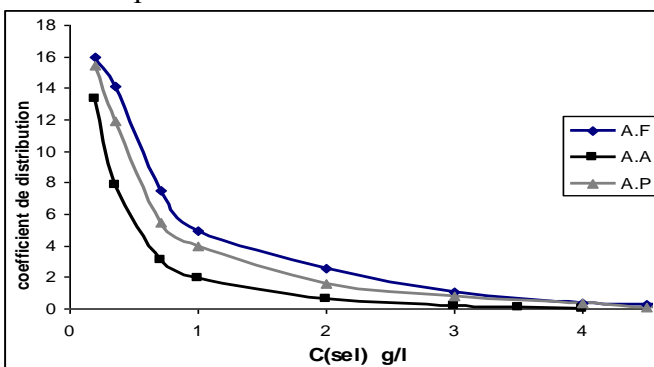


Figure 2. Influence de différentes concentrations du sel Na_2CO_3 sur le coefficient de distribution (m) des trois acides

On n'observe que les trois courbes ont la même allure, le coefficient de distribution d'acide formique est plus élevé que le coefficient de distribution d'autres acides, on voit d'après ces résultats de la récupération des acides par le sel de carbonate de sodium (Na_2CO_3) que :

L'acide acétique est récupéré à une concentration de sel est de l'ordre de 4 g/l

L'acide formique est récupéré à une concentration à une concentration de sel est de l'ordre 4,8g/l

L'acide propionique est récupéré à une concentration à une concentration de sel est de l'ordre 4,8g/l

4.4. Influence de la concentration de sel de bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) sur le coefficient de distribution (m):

Pour des valeurs de concentration de sel (NH_4HCO_3) compris entre 0,22 et 7,5 g/l, le coefficient de distribution est élevé pour une faible valeur de concentration de sel, puis on a une

diminution rapide du coefficient de distribution pour une concentration de 1g/l, à la fin pour les grand concentration de sel on obtient une faible quantité de l'acide dans la phase organique.

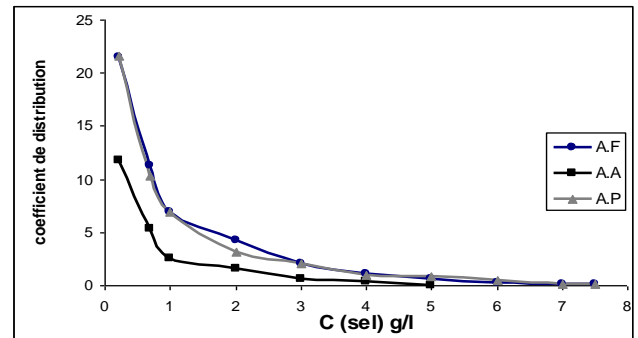


Figure 3. Influence de différentes concentrations du sel NH_4HCO_3 sur le coefficient de distribution (m) des trois acides

D'après la figure 3, on conclut que le sel bicarbonate d'ammonium extrait mieux l'acide formique et propionique que l'acide acétique.

L'acide formique est récupéré à une concentration de sel est de l'ordre de 7,5g/l

L'acide acétique est récupéré à une concentration de sels est de l'ordre de 5g/l

L'acide propionique est récupéré à une concentration de sel de 7 est de l'ordre de 5g/l

4.5. Influence de la concentration de sel de carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) sur le coefficient de distribution (m):

On a procédé de la même façon pour la récupération de ces trois acides (formique, acétique, propionique) par le sel $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, afin d'être comparés entre eux.

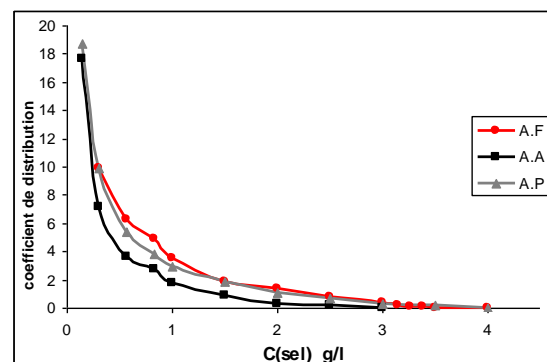


Figure 4. Influence de différentes concentrations du sel $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sur le coefficient de distribution (m) des trois acides

D'après les résultats expérimentaux (figure.4), on conclue que le sel carbonate d'ammonium extrait mieux l'acide propionique et acétique que l'acide formique.

Concernant la récupération de ces acides par le sel de carbonate d'ammonium est comme suit :

L'acide formique est récupéré à une concentration de sel est de l'ordre de 4g/l

L'acide acétique est récupéré à une concentration de sel est de l'ordre de 3g/l

L'acide propionique est récupéré à une concentration de sel est de l'ordre de 4 g/l.

4.6. Influence de la concentration de sel chlorure de sodium (NaCl) sur le coefficient de distribution (m):

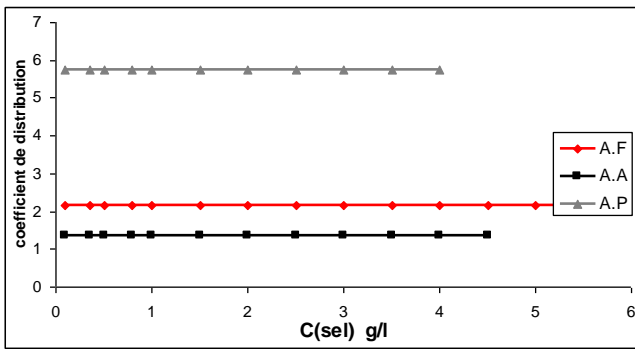


Figure 5. Influence de différentes concentrations du sel NaCl sur le coefficient de distribution (m) des trois acides

D'après les résultats expérimentaux, le sel du chlorure de sodium n'a pas une Influence pour la récupération des acides carboxyliques. car le cation Cl⁻ à un effet inductif attracteur.

Le coefficient de distribution de l'acide propionique est plus grand que l'acide acétique et formique et celle dû a le long de la chaine de carbone de cet acide (3 atomes de carbone).

Les résultats expérimentaux obtenus de la récupération des acides formique, acétique et propionique par les différents sels sont les suivants :

Sel de bicarbonate de sodium est de l'ordre de 6g/L

Sel de carbonate de sodium est de l'ordre de 4,8g/L

Sel de bicarbonate d'ammonium est de l'ordre de 7,5 g/L

Sel de carbonate d'ammonium est de l'ordre de 4 g/l.

5. Influence de différentes concentrations des sels sur la réextraction des acides:

Etude de l'influence de la concentration de différents sels sur la récupération des acides formique, acétique et propionique.

5.1. Influence de différentes concentrations des sels sur la réextraction d'acide formique

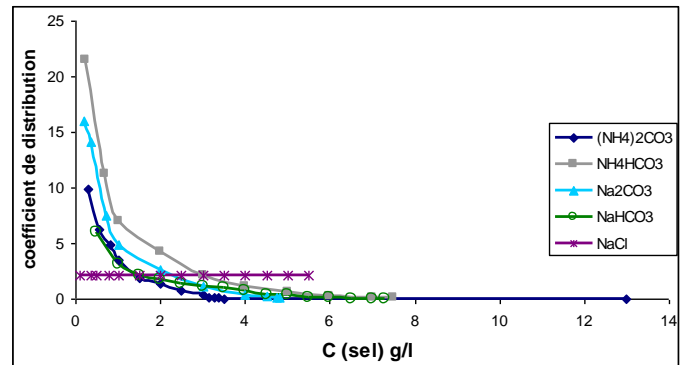


Figure. 6. Influence de différentes concentrations des sels sur le coefficient de distribution (m) de l'acide formique

D'après la figure 6, on observe que les courbes en même allure, à concentration faible de sel le coefficient de distribution est élevé, lorsque en augmente au fur et à mesure la concentration du sel ce coefficient (m) diminue.

Plus le coefficient de distribution tend vers zéro, donc on à une bonne récupération d'acide. D'après ces résultats en peut faire une comparaison entre les différents sels par rapport à l'acide formique, d'où en les classes dans l'ordre de priorité comme suit : (NH₄)₂ CO₃, Na₂CO₃, NaH CO₃, NH₄HCO₃

5.2. Influence de différentes concentrations des sels sur la réextraction d'acide acétique

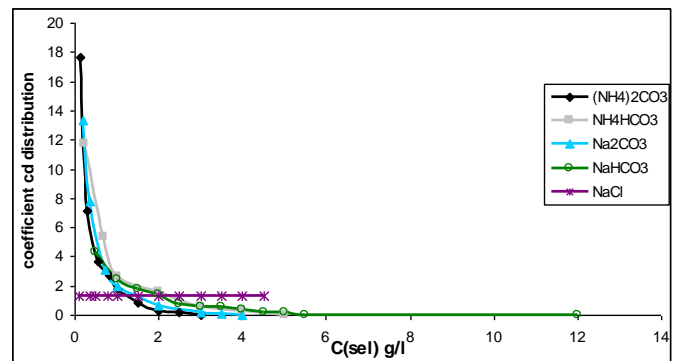


Figure 7- Influence de différentes concentrations des sels sur le coefficient de distribution (m) de l'acide acétique

D'après la figure 7, on observe que les courbes en même allure à concentration faible de sel le coefficient de distribution est élevé, lorsque en augmente au fur et à mesure la concentration du sel ce coefficient (m) diminue.

Plus le coefficient de distribution tend vers zéro, donc on a une bonne récupération d'acide. D'après ces résultats on peut faire une comparaison entre les différents sels par rapport à l'acide formique, d'où on les classe dans l'ordre de priorité comme suit : $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , NH_4HCO_3 , NaHCO_3 .

5.3. Influence de différentes concentrations des sels sur la réextraction d'acide propionique

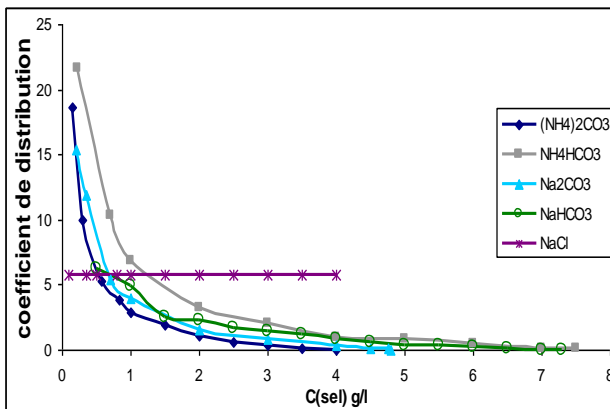


Figure 8- Influence de différentes concentrations des sels sur le coefficient de distribution (m) de l'acide propionique

D'après la figure 8, on observe que les courbes en même allure (à concentration faible de sel le coefficient de distribution est élevé, lorsque en augmente au fur et à mesure la concentration du sel, ce coefficient (m) diminue).

Plus le coefficient de distribution tend vers zéro, donc on a une bonne récupération d'acide. D'après ces résultats on peut faire une comparaison entre les différents sels par rapport à l'acide formique, d'où on les classe dans l'ordre de priorité comme suit : $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4HCO_3 .

D'après les figures 6, 7, 8 Qui représentent l'effet de récupération d'acide formique, acétique, propionique, par différents sels, on observe que les courbes ont la même tendance, pour la figure 6, il est apparent que le coefficient de distribution de bicarbonate de d'ammonium est plus élevé que les

autres sels ($m=22$). Par contre la concentration optimale de ce sel pour avoir récupérée l'acide est de l'ordre de 7,5 g/l. pour $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, a le moins petit coefficient de distribution comparant avec les autres sels, et sa récupération est maximal de l'ordre 4 g/l.

Le carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ est le meilleur sel pour la récupération de ces acides est la concentration de la récupération est comme suite : L'acide formique est récupéré à une concentration de sels de 3,5g/l., L'acide acétique est récupéré à une concentration de sels de 3g/l et L'acide propionique est récupéré à une concentration de sels de 4 g/l.

7. Conclusion

Le travail réalisé a un double objectif très important, d'une part protéger l'environnement et éviter une pollution importante qu'engendre le rejet d'effluents agro-industriels chargés en acides organiques tels que les acides formique, acétique et propionique et d'autre part la récupération de ces acides à partir des solutions diluées peut être envisagée par l'extraction liquide-liquide, un procédé qui possède plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes de séparation physico-chimique.

Pour une meilleure compréhension de l'équilibre entre deux phases dans le but d'optimiser le procédé, il est important de connaître les paramètres qui gouvernent l'extraction.

Nous avons, dans le premier temps, réalisée l'extraction liquide-liquide des acides formique, acétique et propionique par un solvant TPB+dodécane avec un pourcentage volumique assure une bonne extraction des acides et une bonne d'décantation pour cela on prend 70%(V/V) tributylphosphate (TBP)-30%(V/V) dodécane et avec un taux de solvant égal à 1.

L'ordre d'extraction de ces trois acides carboxyliques par le système TBP- dodécane d'après les résultats obtenus, on a trouvé que l'acide propionique est mieux extrait que l'acide formique et l'acide acétique de concentration optimal de 0,0866 mol/l pour l'acide propionique et 0,0696 mol/l pour l'acide formique et en fin 0,0633 mol/l pour l'acide acétique (AP>AF>A.AC).

Notre objectif est de trouver la concentration optimale des sels (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NaCl) pour récupérer la majorité ou bien la quantité totale d'acide de la phase organique.

On a trouvé que :

pour le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) la concentration optimale de la récupération des trois acides est d'environ de 6g/l

pour le carbonate de sodium Na_2CO_3 , la concentration optimale de la récupération des trois acides est d'environ de 4,8g/l

pour le bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3), la concentration optimale de la récupération des trois acides est d'environ de 7,5g/l

pour le carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, la concentration optimale de la récupération des trois acides est d'environ de 4g/l

lorsque en fait une comparaison entre les sels utilisés on a trouvé que le sel carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ est le meilleur sel pour la récupération des acides formique, acétique, et propionique.

References Bibliographiques

1. Kertes .A.S,King.C.J, «Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids».Biotechnol Bioeng, 1986, 28, pp. 269-282.
2. Malmaly. G, Albet. J, Putranto. A, Hanine. H, Molinier. J. « Recovery of aconitic and lactic acids from simulated aqueous effluents of the sugar-cane industry through liquid- liquid extraction». J.Chem. Technol.Biotechnol., 2000, 75,pp.1169-1173.
3. Yankov. D, Molinier. J, Kyuchokov.G, « Extraction of tarttric acid by trioctylamine», Bulg. Chem. Commun, 1999, 31,pp. 446-456.
4. Malmaly. G.H. Albet .J.C, Molinier. J. R, « Recovery of aconitic acid from diluteaqueous effluents of sugar cane industry through liquid-liquid extraction», Bulg. Chem. Com., 2000, 32, pp. 445-454.
5. Yankov.D, Molinier. J, Albet. J, Malmaly.G , Kyuchoukov. G, « Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane»,Bioch.Eng.J, 2004, 21, pp.63-71.
6. Labbaci .A, Albet .J, Malmaly. G, Achour .D, Molinier; J,«Recovery of lactic and malic acids from simulated aqueous effluents of wine distilleries through liquid-liquid extraction», Bug. Chem. Ind , 2005,76, pp.3-43.
- 7.Kyuchoukov.G, Labbaci .A, Albet.J, Molinier.J, « Simultaneous influence of active and “inert” diluents on the extraction of lactic acid by means of tri-n-octylamine (TOA) and Triisooctylamine (TIOA) », Ind.Eng.Chem.Res, 2006, 45, pp. 503-510.