

Pertraction continue de tylosine dans un contacteur a films tournants

L. Boyadzhiev^a, S. Alexandrova^{b,*}, N. Kirilova^a, A. Saboni^b

^a Institut de Génie Chimique, Académie Bulgare des Sciences, Bât. 103, rue Acad. G. Bontchev, 1113 Sofia, Bulgaria

^b Groupe Ecoulements, Transferts de Matière et de Chaleur, LTP, Département Génie Chimique, Génie des Procédés, Université de Caen, I.U.T. de Caen, Bd. Maréchal Juin, 14 032 Caen Cedex, France

Accepted 29 January 2003

Abstract

Pertraction or extraction by liquid membranes is a new, prospective separation method for recovery and concentration of antibiotics from their dilute aqueous solutions. Mixture separation by pertraction is a combination of two, widely used and consecutively applied operations: extraction of solute from the feed solution and stripping of the enriched organic phase by another solution. In pertraction processes solute extraction from the feed and its stripping from the extract are combined in a way to provide a maximum yield with minimum extractant losses and energy consumption.

The purpose of the present work was the study of continuous tylosin removal from its aqueous solutions in a multistage rotating disc pertractor, applying a counter-current flow. *n*-Décanol and *n*-octanol were used as membrane liquids. The effect of the feed solution residence time on pertraction efficiency was studied. A mathematical model describing the process was used for the evaluation of the stage efficiency.

La pertraction (séparation par membranes liquides) est une nouvelle technique de séparation et de concentration des antibiotiques de leurs solutions aqueuses. Cette technique assure une force motrice maximale tout au long de la pertraction avec une consommation minimale de solvant et d'énergie.

L'objectif de ce travail est l'étude de la récupération de tylosine d'une solution aqueuse, dans un pertracteur à disques alternatifs tournants en régime continu. Les membranes liquides (solvants) utilisées sont le *n*-octanol et le *n*-décanol. L'influence du temps de séjour de la phase à raffiner sur l'efficacité de pertraction est mise en évidence. Le modèle proposé permet d'estimer le nombre d'étages théoriques nécessaire pour un taux d'extraction souhaité, et de déterminer les compositions des trois phases dans chaque étage.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Pertraction; Liquid membranes; Tylosin; Modelling

1. Introduction

La tylosine (C₄₆H₇₇NO₁₇), antibiotique du groupe des macrolides, trouve une large application dans la médecine vétérinaire comme antibactérien [1] et comme agent permettant une meilleure assimilation de la nourriture et l'accélération de la prise de poids. La tylosine est une substance solide incolore lamellaire, peu soluble dans l'eau (5 g/l à 25 °C), mais soluble dans des solvants organiques tels que les cétones, les alcools, l'éther et le benzène [2,6,7]. Initialement extrait des cultures de *Sreptomycetes fradiae* [2,3], elle est aujourd'hui produite industriellement [4,5]. La production biotechnologique est suivie par une extrac-

tion permettant la séparation de l'antibiotique du milieu réactionnel.

La pertraction (séparation par membranes liquides) est une nouvelle technique de séparation et de concentration de la tylosine de ses solutions aqueuses.

Les principaux intérêts de cette nouvelle technique de séparation résident d'une part, dans la régénération en continu du solvant (membrane liquide) au cours du transfert, permettant d'utiliser des solvants de faibles capacités, et, d'autre part, dans la récupération et la concentration du soluté simultanément, dans un même appareil. Cette combinaison assure une force motrice maximale tout au long de la pertraction avec une consommation minimale de solvant et d'énergie permettant de réaliser des économies pouvant atteindre 40% [8].

Le contacteur à disques alternatifs tournants (Rotating Film Pertractor) fait partie des membranes *liquides* volumiques. Malgré la faible surface spécifique d'échange (de

* Corresponding author. Present address: Tel.: +33-2-31-56-71-48;

fax: +33-2-31-56-71-85.

E-mail address: alexandrova@iutcaen.unicaen.fr (S. Alexandrova).

Nomenclature

a	surface d'échange (m ²)
E	taux d'extraction
J	flux molaire (mol/s)
k	coefficient de transfert de matière (m/s)
K	constante de dissociation (mol/m ³)
m	coefficient de partage
Ty	tylosine
Q	débit volumique (m ³ /s)

Indices

F	alimentation
i	numéro d'étage
R	phase receptrice
S	membrane liquide
W	phase aqueuse

l'ordre de 500 m²/m³ [9–11]) cette technique assure un régime de fonctionnement stable, évitant la dispersion et le mélange des phases [12], aussi bien en batch qu'en régime continu [9].

L'objectif de ce travail est l'étude de la récupération de tylosine d'une solution aqueuse, dans un pertracteur à disques alternatifs tournants en régime continu. Les membranes liquides (solvants) utilisées sont le *n*-octanol et le *n*-décanol, substances peu solubles dans l'eau. L'influence du temps de séjour de la phase à raffiner sur l'efficacité de pertraction est mise en évidence. Le modèle proposé permet d'estimer le nombre d'étages théoriques nécessaire pour un taux d'extraction souhaité, et de déterminer les compositions des trois phases dans chaque étage.

2. Mécanisme de pertraction

En milieu aqueux la tylosine existe sous forme moléculaire et ionique en équilibre:



où la constante de dissociation [13]:

$$K = \frac{[\text{Ty}][\text{H}^+]}{[\text{TyH}^+]} = 10^{-7.1} \text{ mol/m}^3. \quad (2)$$

A pH > 8, elle est pratiquement sous forme moléculaire, soluble dans la membrane organique. Dans des solutions acides, elle existe sous sa forme ionique—TyH⁺. Cet ion n'est pas soluble dans la phase organique. L'équilibre entre les deux formes permet l'extraction de la tylosine d'une solution alcaline et sa concentration dans une solution à faible pH, en utilisant comme membrane liquide une phase organique adéquate.

Chaque étage du pertracteur est alimenté en continu, en phases à raffiner et d'extraction. L'écoulement de ces deux

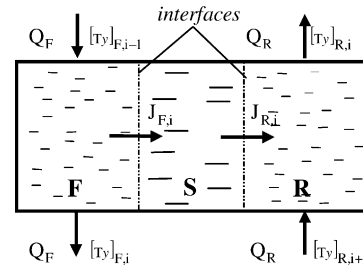


Fig. 1. Schéma d'étage "i" de pertraction.

phases est à contre-courant, alors que la phase organique est représentée par un volume permanent non renouvelé au cours de l'opération (Fig. 1).

Le bilan partiel en régime stationnaire, permet d'établir les expressions donnant les concentrations des phases.

- dans la phase à raffiner:

$$Q_F[\text{Ty}]_{F,i-1} \text{ (mol/s)} = J_{F,i} + Q_F[\text{Ty}]_{F,i} \quad (3)$$

- dans la phase d'extraction:

$$Q_R[\text{Ty}]_{R,i} \text{ (mol/s)} = J_{R,i} + Q_R[\text{Ty}]_{R,i+1} \quad (4)$$

$J_{F,i}$ et $J_{R,i}$ sont les flux à travers les interfaces F/S et S/R:

$$J_{F,i} \text{ (mol/s)} = a \frac{k_F k_S m_F}{k_S m_F + k_F} \left([\text{Ty}]_{F,i} - \frac{[\text{Ty}]_{S,i}}{m_F} \right) \quad (5)$$

$$J_{R,i} \text{ (mol/s)} = a \frac{k_R k_S m_R}{k_S m_R + k_R} \left(\frac{[\text{Ty}]_{S,i}}{m_R} - [\text{Ty}]_{R,i} \right). \quad (6)$$

En régime permanent la concentration de tylosine dans la membrane liquide reste constante à chaque étage. De telle façon $J_{F,i} = J_{R,i}$.

Les volumes des trois phases peuvent être considérés constant tout au long de la pertraction à cause des faibles concentrations de soluté ($V_F = V_R = \text{const.}$ and $V_S = \text{const.}$).

La géométrie de l'appareil est telle que des volumes des phases aqueuses, égaux et invariables, assurent des surfaces d'échange constantes et égales:

$$a_F = a_R = a_W. \quad (7)$$

La nature des phases en contact et les conditions hydrodynamiques dans les compartiments nous permettent d'assumer l'égalité entre les coefficients partiels de transfert de matière k_F et k_R :

$$k_F = k_R = k_W. \quad (8)$$

Les corrélations finales donnant l'évolution des concentrations dans l'alimentation et la membrane liquide sont:

- pour la phase à raffiner:

$$[\text{Ty}]_{F,i} = [\text{Ty}]_{F,0} \left(1 + \frac{a}{Q_F} \frac{k_W k_S m_F}{2k_W + k_S m_F} \right)^{-i} \quad (9)$$

- pour la phase organique:

$$[\text{Ty}]_{S,i} = \frac{k_{WMF}}{2k_W + k_{SMF}} [\text{Ty}]_{F,i} \quad (10)$$

Le modèle de transfert de matière proposé permet de calculer les compositions de chaque phase à chaque étage, ainsi que le nombre d'étages théoriques nécessaire pour une concentration en tylosine souhaitée dans l'alimentation ou dans la phase réceptrice pour des débits des phases aqueuses imposés.

3. Resultats experimentaux

3.1. Réactifs et méthodes d'analyse

La phase à raffiner est une solution aqueuse de tylosine de concentration 0.08 g/l et pH = 8. Le pH est obtenu et maintenu constant à l'aide d'une solution de NaOH (0.1N).

La phase réceptrice est 0.001 M HCl.

Du *n*-octanol (pur, Reachim®) et du *n*-décanol (pour synthèse, >97%, Merck®) sont utilisés comme phases membranaires. Les solubilités (dans l'eau à 20 °C) des phases organiques utilisées sont: 0.006 g/l pour le *n*-octanol; 0.0005 g/l pour le *n*-décanol [14].

La concentration totale de tylosine dans les solutions aqueuses est déterminée par spectrophotométrie dans la région UV (longueur d'onde $\lambda = 270$ nm) sur SPECORD UV-Vis spectrophotomètre (PYE UNICAM®).

3.2. Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé pour la pertraction de tylosine est schématisé sur la Fig. 2. Les phases aqueuses F_0 et R_0 sont transportées à l'aide de pompes péristaltiques des réservoirs (1) à travers des rotamètres dans le pertracteur à

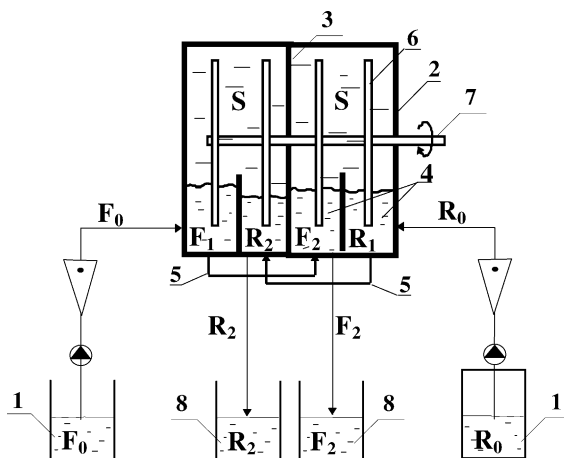


Fig. 2. Pertracteur à disques alternatifs tournants: (1) bacs d'alimentation; (2) pertracteur; (3) paroi de séparation; (4) cellules; (5) canaux intercellulaires; (6) disques; (7) axe de rotation; (8) bacs de récupération.

films tournant (2) de volume $2.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Le contacteur est constitué de deux compartiments identiques, séparés par la paroi (3). La partie inférieure de chaque compartiment est divisée en deux cellules identiques (4) de volume 0.35 l, une pour la phase à raffiner et une pour la phase réceptrice. Les cellules remplies de solutions identiques sont reliées entre elles par des canaux (5 et 5'). La partie supérieure des deux compartiments est remplie par la membrane organique S.

Chaque cellule est équipée d'un disque, dont les surfaces sont totalement hydrophiles, de 18 cm de diamètre et d'un millimètre d'épaisseur (6). L'ensemble des disques tourne autour d'un même axe (7) et dans le même sens. La rotation des disques est assurée par un moteur équipé d'un stabilisateur de vitesse. La partie inférieure de chaque disque est immergée dans la solution aqueuse de la cellule correspondante. La partie supérieure baigne dans la phase organique.

La rotation des disques assure la formation de films aqueux sur la surface des disques à travers lesquels se fait le transfert de masse du soluté du raffinat vers la membrane liquide et de la membrane liquide vers le film de phase réceptrice. Seule la partie du film en contact avec la membrane liquide participe au transfert interfacial.

Dans le pertracteur existent deux zones: la zone de renouvellement des films aqueux (zone occupée par les solutions aqueuses) et la zone de contact (les films immergés dans la membrane liquide), dans laquelle se fait le transfert de matière entre les trois phases.

Les solutions sortant du pertracteur sont récupérées dans des bacs (8).

3.3. Equilibre

Les postulats de la théorie du double film nous permettent d'exprimer les équilibres à chaque interface:

$$m = \frac{[\text{Ty}]_s}{[\text{Ty}]_w} \quad (11)$$

Il faut souligner que la concentration mesurée dans les phases aqueuses est la concentration totale de tylosine (Ty et TyH^+). De ce fait, le coefficient de partage déterminé expérimentalement est un coefficient apparent m_a :

$$m_a = \frac{[\text{Ty}]_s}{[\text{Ty}]_w + [\text{TyH}^+]_w} \quad (12)$$

et le coefficient de distribution de tylosine sous forme moléculaire est:

$$m = m_a \left(1 + \frac{[\text{H}^+]_w}{K} \right) \quad (13)$$

Les coefficients de distribution ne dépendent pas de la concentration initiale de tylosine et ils sont constants pour la plage de concentrations utilisée (de 0 à 0.1 g/l). Les valeurs sont respectivement [13]:

- pour le *n*-octanol: $m = 17$,
- pour le *n*-décanol: $m = 9$.

3.4. Résultats et discussion

L'objectif recherché étant d'étudier l'influence du temps de séjour des phases aqueuses sur l'efficacité d'extraction, les expériences ont été menées à une température constante de 20 °C et à une vitesse périphérique des disques $u = 0.23$ m/s. Les débits de raffinat (Q_F) ont été de 1.33×10^{-7} , 2×10^{-7} , 4×10^{-7} m³/s et le rapport des débits des phases aqueuses (Q_F/Q_R) est maintenu à 10.

Les valeurs des coefficients de transfert partiels k_W et k_S ont été extraites d'une étude expérimentale préalable et déterminées d'après le modèle proposé pour la pertraction de tylosine en régime batch à $u = 0.23$ m/s (25 tours/min) [13]:

- pour le *n*-octanol: $k_W = 5 \times 10^{-6}$ m/s; $k_S = 2 \times 10^{-6}$ m/s,
- pour le *n*-décanol: $k_W = 5.3 \times 10^{-6}$ m/s; $k_S = 1.4 \times 10^{-6}$ m/s.

Les Fig. 3 et 4 montrent les résultats expérimentaux et calculés par le modèle proposé pour les deux membranes liquides: *n*-octanol (Fig. 3) et *n*-décanol (Fig. 4). Le taux d'extraction de tylosine $E = (c_F^0 - c_F^n)100/c_F^0$ est inversement proportionnel au débit de la phase à raffiner; plus le débit est faible, plus le temps de séjour est important et plus le taux d'extraction est élevé. L'effet de l'augmentation du temps de séjour des phases aqueuses dans l'appareil et l'effet de renouvellement en continu des interfaces permettant de multiples mises en contact entre les phases, favorisent les transferts interfaciaux et augmentent le taux d'extraction.

La comparaison des résultats obtenus pour les deux membranes montre que la pertraction de tylosine en utilisant le *n*-octanol comme phase membranaire est meilleure par rapport à celle utilisant le *n*-décanol.

Les différences entre les résultats expérimentaux et calculés peuvent venir du fait que le modèle a été développé pour des étages d'échange idéaux.

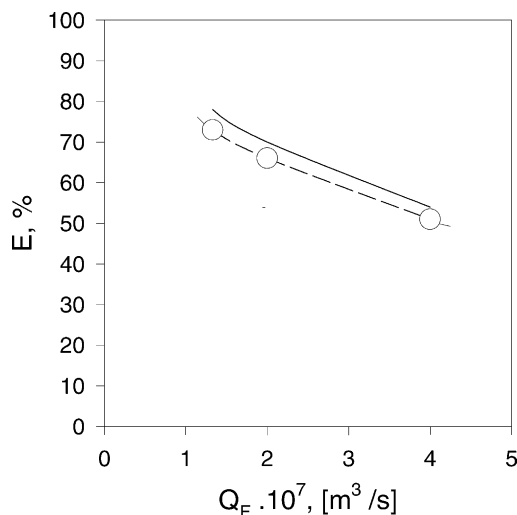


Fig. 3. Taux d'extraction de tylosine en fonction du débit de l'alimentation (*n*-octanol).

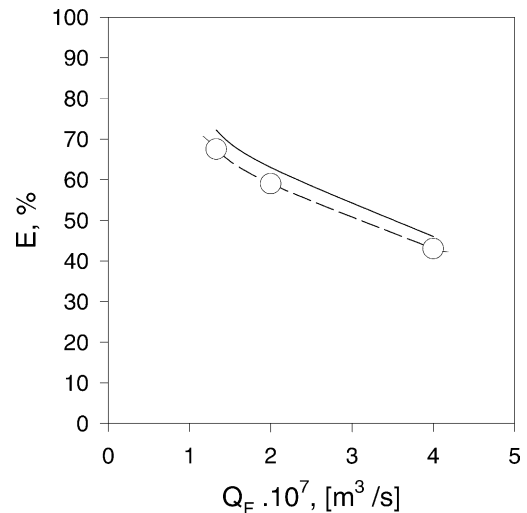


Fig. 4. Taux d'extraction de tylosine en fonction du débit de l'alimentation (*n*-décanol).

Table 1

Taux d'extraction théorique pour des pertracteurs multiétagés

Nombre d'étages	Taux d'extraction (%) (<i>n</i> -octanol)	Taux d'extraction (%) (<i>n</i> -décanol)
2	66	59
3	88	83.2
4	95.6	93.1
5	98.5	97.2
6	99.5	98.9

A partir de ces résultats on trouve que l'efficacité d'un étage réel égale à 0.94. L'accord des résultats obtenus, expérimentaux et calculés, nous semble assez bon pour pouvoir utiliser le modèle pour le calcul du taux d'extraction de tylosine dans un pertracteur multiétagé. La Table 1 regroupe les résultats calculés pour des pertracteurs de 2 à 6 étages à 20 °C et des débits des solutions aqueuses $Q_F = 2.10^{-7}$ m³/s et $Q_R = 2.10^{-8}$ m³/s.

4. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que la pertraction est une technique efficace de récupération et de concentration de tylosine de ses solutions aqueuses diluées. Cette technique présente l'avantage d'utiliser des solvants à relativement faibles coefficients de partage.

L'utilisation de phases membranaires de faible solubilité dans l'eau (inférieures à 0.01 g/l) permet d'éviter la contamination en solvant du raffinat et de l'extrait obtenus et parallèlement d'obtenir une concentration importante de l'extrait, dix fois plus concentré en tylosine que l'alimentation.

Le temps de séjour des phases aqueuses et en particulier celui du raffinat s'est avéré jouer un rôle très important sur l'efficacité de la pertraction. Les résultats obtenus montrent

que le taux d'extraction $E = (c_F^0 - c_F^n)100/c_F^0$ est inversement proportionnel au débit de cette phase.

La nature de la phase membranaire utilisée joue aussi un rôle non négligeable sur l'efficacité de la pertraction. La pertraction de la tylosine avec le *n*-octanol comme phase membranaire est plus efficace que celle utilisant le *n*-décanol. Par contre le *n*-décanol est 12 fois moins soluble dans l'eau que le *n*-octanol, donc les pertes de solvant et la pollution des effluents en solvant seront diminuées. Le choix de solvant doit se faire aussi bien en fonction de l'efficacité de pertraction qu'en fonction des pertes de solvant et des tolérances de pollution secondaire, c'est-à-dire la contamination des effluents avec du solvant.

Le modèle proposé pour la pertraction continue à contre-courant des phases aqueuses permet la détermination du nombre d'étages théoriques nécessaire pour un taux d'extraction de tylosine souhaité. L'efficacité de l'étage réel est de 0.94, elle permet d'accéder à partir du nombre d'étages théoriques au nombre d'étages réels nécessaire pour un taux d'extraction de tylosine souhaité.

References

- [1] J.W. Corcoran, et al., Relationship of ribosomal binding and antibacterial properties, *Antibiotics* 30 (1977) 1012.
- [2] J.M. McGuire, W.S. Boniece, C.E. Higgins, M.M. Hoehn, W.M. Stark, J. Westhead, R.N. Wolfe, Tylosin, a new antibiotic. Part I. Microbiological studies, *Antibiot. Chemother.* 11 (1961) 320–327.
- [3] R.B. Morin, M. Gorman, Tylosin and related antibiotics IV, partial structure of tylosin a macrolide antibiotics, *Tetrahedron Lett.* 3334 (1964) 2339–2345.
- [4] E.T. Seno, et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.* 11 (1977) 455.
- [5] S. Omura, et al., *J. Antibiot.* 31 (1978) 254.
- [6] T. Korzybski, Z. Kowsyk-Gindifer, W. Kurylowicz, *Antibiotics (Origin, Nature and Properties)*, American Society of Microbiology, Washington, 1978.
- [7] R.L. Hamill, M.E. Haney Jr., M. Stamper, P.F. Wiley, Tylosin, a new antibiotic. Part II. Isolation, properties and preparation of desmycosin a microbiologically active degradation product, *Antibiot. Chemother.* 11 (1961) 328–334.
- [8] L. Boyadzhiev, Liquid pertraction or liquid membranes—state of the art, *Sep. Sci. Technol.* 25 (1990) 187–205.
- [9] L. Boyadzhiev, S. Alexandrova, Removal of phenol from aqueous solutions by continuous RF-pertraction, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 63 (1995) 109–112.
- [10] K. Dimitrov, S. Alexandrova, L. Boyadzhiev, S. Ruellan, M. Burgard, Recovery of copper from solutions by rotating film pertraction, *Sep. Sci. Technol.* 12 (1997) 165–173.
- [11] L. Boyadzhiev, I. Atanassova, Extraction of phenylalanine from dilute solutions by rotating film pertraction, *Process Biochem.* 29 (1994) 237–243.
- [12] L. Boyadzhiev, Z. Lazarova, Liquid membranes (liquid pertraction), in: R. Noble, S. Stern (Eds.), *Membrane Separation Technology. Principles and Application*, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp. 238–352.
- [13] L. Boyadzhiev, N. Kirilova, Extraction of tylosin from its aqueous solutions by rotating film-pertraction, *Bioprocess Eng.* 22 (2000) 373–378.
- [14] N. Ishikawa, T. Murakami, M. Hata, H. Hikita, Separation and enrichment of weak organic acids or bases by immobilized liquid membranes, *Chem. Eng. Commun.* 34 (1985) 123–136.