

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Eau Environnement et Développement Durable (EEDD)

THÈME

**ÉTUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU
MOLYBDÈNE PAR LE TRI -N OCTYL PHOSPHINE OXYDE
SOUS IRRADIATIONS ULTRASONS :
MODÉLISATION PAR LA MÉTHODE DES PLANS
FACTORIELS**

Présenté par :

Mr.CHAMBE Cristóvão Zefanias Mr.BOUCHERIT Ahmed

Encadré par :

Année universitaire : 2016/2017

RESUME

Notre travail consiste à étudier l'extraction liquide –liquide du molybdène par l'oxyde de tri-o-octylphosphine (TOPO) à partir de l'acide chlorhydrique sous irradiations ultrasons. Le rendement d'extraction du molybdène est déterminé en fonction de divers paramètres opératoires à savoir : la concentration du TOPO, l'acidité de la phase aqueuse et la concentration du molybdène. Les rendements d'extraction sont influés par la concentration du molybdène, la concentration du TOPO et celle de l'acide. Une modelé mathématique a été obtenu par la modélisation des données expérimentales.

ABSTRACT

The ultrasound liquid-liquid extraction of molybdenum by trio-n-octly phosphine oxide (TOPO) from hydrochloric medium has been investigated under a wide variety of operating conditions. Extraction yields are found to be influenced by TOPO concentration, aqueous phase acidity and molybdenum concentration. Extraction yields are found to vary with the molybdenum concentration, hydrochloric acid and extractant. The equilibrium time for a defined experimental conditions was determined by a kinetic study.

REMERCIEMENTS

Mes remerciements sont dirigés en premier lieu à mon promoteur Monsieur A. Boucherit, pour sa disponibilité et sa contribution à ce projet. Je remercie également Monsieur H. Khalaf de m'avoir accueilli au niveau de son laboratoire (laboratoire de génie chimique).

Enfin mes remerciements vont à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou bien de loin à la réalisation de ce projet.

DÉDICACES

Avant tout propos , je tiens à rendre grâce à Dieu qui m'a guidé sur la bonne voie.

Je tiens à rendre hommage à mon père et à celle qui a su et avoir pu faire de moi l'homme que je suis , a Mama pour son indéfectible assistance et son soutien tout le long de ma formation, les mots ne peuvent exprimer mon entière gratitude et ma reconnaissance pour tous leurs sacrifices à mes frères et sœurs . A ma fiancée (CHILAULE, Yara da Joana Castigo) et a toute ma famille (CHAMBE).

A tous mes ami (e) s sans exception. Ils sont nombreux, je ne peux tous les citer mais je ne peux les oublier. Je prie Jésus Christ de leurs accorder longue vie et bonne sante.

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre 1 : ÉTUDE THÉORIQUE	
1.1. Extraction liquide –liquide.....	03
1.1.1. Introduction.....	03
1.1.2. Définition de l'extraction liquide–liquide.....	03
1.1.3. Le solvant	04
1.1.4. L'extractant.....	04
1.1.5. Le diluant	04
1.1.6. Principe de base de l'extraction liquide-liquide	05
1.1.7. Paramètres de l'extraction.....	06
1.1.8. Le coefficient de distribution D.....	06
1.1.9. Rendement	06
1.1.10. Etude théorique de l'équilibre de l'extraction	07
1.1.11 .Classification des systèmes d'extraction.....	07
1.1.11.1. Extraction par solvatation.....	07
1.1.11.2. Extraction par échange de cations.....	08
1.1.11.3. Extraction par échange d'anions.....	09
1.1.11.4. Extraction par chélation.....	09
1.1.12. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide.....	10
1.2 : L'oxyde de tri -n-octyl-phosphine ou TOPO	11
1.2.1. Introduction.....	11
1.2.2 .Aperçu sur les extractants organophosphorés.....	11
1.2.3. Propriétés physico –chimiques du TOPO	12

1.2.4. Stabilité du TOPO.....	12
1.2.5. Principe d'extraction du TOPO	12
1.2.6. Domaine d'application du TOPO.....	13
1.2.7. Méthodes de synthèse du TOPO	13
1.2.8. Techniques d'analyse du TOPO	13
1.3 : Le molybdène.....	14
1.3.1. Généralités sur le molybdène	14
1.3.2. Le minerai de molybdène.....	14
1.3.3. Les propriétés du molybdène.....	14
1.3.4 .Dosage du molybdène.....	15
1.3.5. Extraction du molybdène par divers extractants.....	15
1.3.6. Domaines d'applications	17
1.4 : PRESENTATION GENERALE DE LA TECHNOLOGIE ULTRASON.....	18
1.4.1. Introduction.....	18
1.4.2. La cavitation.....	19
1.4.2.1. Les types de la cavitation.....	19
1.4.2.2. Paramètres influençant la cavitation.....	19
1.4.2.3..Puissance.....	19
1.4.2.4. Fréquence.....	20
1.4.2.5. Température.....	20
1.4.2.6. Pression.....	20
1.4.2.7. Les équipements de laboratoire et industriels.....	20
1.4.3. Applications des ultrasons.....	22

CHAPITRE 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1. INTRODUCTION.....	25
2.2. Réactifs et appareillages.....	25
2.2.1 .Appareillages et matériels	25

2.2.2. Produits et réactifs chimiques.....	25
2.3. Méthode d'analyse	26
2.3.1. Dosage du molybdène	26
2.3.2. Méthode de calcul : méthode de plan factoriel.....	27
2.3.2.1. Introduction.....	27
2.3.2.2. Modèle du plan factoriel complet.....	28
2.4. Dosage du molybdène.....	31
2.4.1. Procédure.....	31
2.5.Étude de la cinétique.....	32
2.5.1.Préparation des phases	32
a) Préparation de la phase aqueuse.....	32
b) Préparation de la phase organique	32
2.5.2. Mode opératoire.....	32
2.5.2.1. Extraction sous irradiations ultrasons.....	32
2.6. Extraction du molybdène par le TOPO sous irradiations ultrasons.....	33
 CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS	
3.1. Résultats et discussions	34
3.2. Dosage du molybdène : courbe d'étalonnage.....	34
3.2.1. Principe.....	34
3.2.2. La courbe d'étalonnage.....	35
3.3.Étude cinétique (extraction sous ultrasons).....	35
3.3.1. Influence du temps des irradiations sur la température.....	35
3.3.2.Influence du temps d'équilibre sur la cinétique du transfert.....	36

3.3.2.1. Extraction sous irradiations ultrasons.....	36
3.4. Extraction du molybdène.....	38
3.4.1. Extraction du molybdène sous irradiations ultrasons.....	38
3.5. Simulation du procédé d'extraction.....	39
3.5.1. But.....	39
3.5.2.Simulation du procédé d'extraction sous irradiations ultrasons.....	39
3.5.2.1.Conditions opératoires en valeurs réelles et réduites.....	39
3.5.3.Simulation de l'extraction sous irradiations ultrasons	40
3.6. Comparaison entre les rendements obtenus expérimentalement et ceux calculés à partir du modèle.....	41
3.7. Comparaison des rendements.....	42
Conclusion générale.....	43
Références bibliographiques.....	44

ANNEXES

Courbe d'étalonnage

Le tableau A.1 nous a permis de tracer la figure 3.1 (la courbe d'étalonnage)

Tableau A .1 : L'absorbance en fonction de la concentration du molybdène.

[Mo] ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbance
0	0
0,2355	0,207
0,5495	0,405
1	0,7261
1,5	1,0755
2	1,4621
2,5	1,81525
3	2,2243
3,5	2,54135
4	2,8751

Influence du temps des irradiations sur la température d'eau distillée.

Le tableau A.2. La température en fonction du temps des irradiations ultrasons.

Temps (s)	T ($^{\circ}\text{C}$)
5	22
10	23,5
15	24
20	25
25	27
30	29
35	30



Figure A.1: schéma de dispositifs à ultrasons : bac utilisé pour la réalisation des expériences

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution de l'environnement par les métaux lourds engendre souvent un grave déséquilibre écologique. La récupération et l'élimination des métaux lourds contenus dans diverses sources est une opération de grande importance pour l'industrie et pour l'environnement. Cette opération est rendue possible grâce à l'utilisation du procédé d'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant.

Le molybdène est relativement peu répandu sur la terre (environ 0,0015%). C'est un métal d'une importance stratégique pour le secteur industriel ainsi que pour le domaine médicale.

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui demeure la plus fortement utilisée recouvrant ainsi des champs d'applications industrielles telle que le nucléaire (purification de l'uranium), la pétrochimie (séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ou encore la protection de l'environnement (recyclage des métaux tels que le chrome à partir des déchets).

Dans ce cas, l'extraction par solvant est la méthode la plus rentable soit pour la production du molybdène pur et de ses dérivées soit pour la purification des autres métaux.

Pendant ces dernières années, plusieurs équipes de recherche dans le monde se sont intéressés à l'extraction du molybdène à partir de divers milieux aqueux acides contenant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique en utilisant des agents d'extraction comme TBP, le D2EHPA, l'Aliquat 336, l'Alamine 336 et l'Alamine 310.

Le molybdène a été extrait par un grand nombre d'extractants (organophosphorés, amines, oxydes, etc.), et ce en utilisant différents acides et solvants. Son extraction reste faible pour des conditions opératoires particulières [1,2].

Ce mémoire est composé de deux parties et a pour but d'essayer d'améliorer le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène, et ce en utilisant une nouvelle technique d'extraction, à savoir l'extraction sous irradiations ultrasons.

- La première partie est une étude bibliographique recensant le procédé d'extraction liquide-liquide du molybdène qui est le métal à extraire, une synthèse bibliographique sur les travaux antérieurs ainsi qu'un aperçu sur l'extractant organophosphoré utilisé soit l'oxyde de tri-n-octyl-phosphine ou TOPO. En dernier lieu, un aperçu sur la technique utilisée (extraction sous irradiations ultrasons).

- La seconde partie est une étude expérimentale de l'extraction sous irradiations ultrasons du molybdène en utilisant une planification des expériences selon la méthode des plans factoriels. Une étude cinétique d'extraction du molybdène par diverses conditions expérimentales a été entreprise. Par la suite, l'influence de certains paramètres tels que : la concentration en molybdène (Mo), la concentration en acide (HCl) et la concentration en agent extractant (TOPO) sur les rendements d'extraction ont été aussi investigués. Sur la base des résultats obtenus, un modèle mathématique linéaire de premier ordre est proposé afin de pouvoir prédire les rendements d'extraction.
- Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

1.1. EXTRACTION LIQUIDE –LIQUIDE

1.1.1.Introduction

L'extraction liquide – liquide est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent extractant complexant ou une molécule extractante spécifique, dissoute dans un diluant approprié.

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XXème siècle un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels, etc..... [1]. Cette méthode permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques, ...etc.) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels,...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

1.1.2.Définition de l'extraction liquide–liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques et pétrochimiques.

Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques dites « solutés » entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend:

- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libres, de composés chargés ou de complexes neutres.
- Une phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous ou pas dans un diluant.

Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées :

- Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles. A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait ».

1.1.3. Solvant

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

1.1.4. Extractant

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique.

Les critères que doivent vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il soit [2,3] :

- Relativement pas cher,
- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- Sa purification est facile après l'extraction,
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation.

1.1.5. Diluant

C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique.

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse; les phénomènes d'extractions peuvent être classés en quatre catégories essentielles:

- Echange d'anions: extractant basique,
- Echange de cations: extractant acide,
- Solvatation: extractant neutre,
- Chélation: agent chélatant.

Toutefois une cinquième catégorie existe, mais elle est peu utilisée dite « extraction par substitution ».

1.1.6.Principe de base de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble un sel ou un acide minéral dans un solvant organique, en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anions) des sels ou d'acides [4,5].

L'extraction liquide-liquide est fondée sur la distribution de soluté M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans les deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives, donc approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans les deux phases [6].

On peut donc écrire:

$$\mu_{\text{aqu}} = \mu_{\text{org}} \quad (1.1)$$

μ : potentiel chimique

aqu:aqueuse

org : organique

$$\mu_{\text{aqu}} = \mu_{\text{aqu}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{aqu}} \quad (1.2)$$

μ° : potentiel chimique standard

$$\frac{a_{\text{org}}}{a_{\text{aqu}}} = \exp \frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT} = P \quad (1.3)$$

a : activité chimique de M

$\frac{\Delta\mu_M^{\circ}}{RT}$: Enthalpie de transfert d'une mole de l'ion métallique (M) d'une phase à l'autre

T : Température en °C

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹ .K)

P : Constante de partition

1.1.7. Paramètres de l'extraction

1.1.8. Coefficient de distribution D

Il est défini comme suit :

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (1.4)$$

1.1.9. Rendement :

Le rendement dans l'extraction liquide-liquide peut-être exprimée comme suit :

$$R(\%) = \frac{C_{\text{org}} \times V_{\text{org}}}{C_{\text{org}} \times V_{\text{org}} + C_{\text{aqu}} \times V_{\text{aqu}}} \times 100 \quad (1.5)$$

$$R(\%) = 100 \times \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aqu}}}{V_{\text{org}}}} \quad (1.6)$$

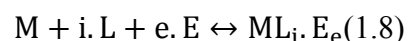
Le rendement met en évidence le rapport des volumes des phases aqueuse et organique :

Dans le cas où on a les mêmes volumes des deux phases, le rendement devient :

$$R(\%) = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (1.7)$$

1.1.10. Etude théorique sur l'équilibre d'extraction

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires [7,8]. On la représente d'une façon générale par l'équilibre:



où :

M: l'élément métallique étudié en phase aqueuse.

L: une espèce aqueuse (éventuellement chargée).

E: l'extractant dans la phase organique.

D' où l'équation de équilibre :

$$\log D = i \log[L] + e \log[E] + Cste \quad (1.9)$$

En portant par exemple $\log D = f(\log [E])$, le coefficient stœchiométrique « e » de l'espèce E_x est déterminé; c'est une méthode employée pour accéder aux mécanismes d'extraction et à la nature des espèces présentes en phase organique.

1.1.11. CLASSIFICATION DES SYSTÈMES D'EXTRACTION

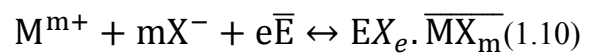
1.1.11.1 Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



où :

E: le composé organique extractant.

M^{m+} : l'ion métallique à extraire.

X^- : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme:

$$\log D = m \log[X^-] + e \log[E] + Cste \quad (1.11)$$

Remarque : L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

1.1.11.2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

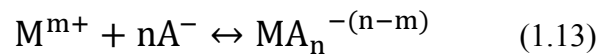
L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les protons de l'acide.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



1.1.11.3. Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



avec $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique.

Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [9].

1.1.11.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre:



1.1.12. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification des molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions

technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour:

- la séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- la séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques);
- la concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que le cuivre, l'uranium et le vanadium);
- la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium);
- l'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique);
- Production des radionucléides; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.

1.2 : L'OXYDE DE TRI-N-OCTYL-PHOSPHINE TOPO

1.2.1. Introduction

De nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques, elle est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années.

Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications: biologie, agroalimentaire, énergie, etc... Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexants ou extractants.....etc.

Les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle.

Tableau 1.1 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

Composé	Formule générale	Exemple
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(OR)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

1.2.2 Aperçu sur les extractants organophosphorés

Les organophosphorés sont des extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire [10,11]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique.

Dans la molécule de TOPO, l'atome central est le phosphore, qui a une structure tétraédrique, et le groupement phosphoryle lui confère les propriétés d'un bon extractant.

1.2.3 .Propriétés physico–chimiques du TOPO

Le TOPO se présente en substance solide relativement stable, sous forme de cristaux blancs. Il est très soluble dans plusieurs solvants organiques (alcool, benzène, etc.), par contre il est peu soluble dans l'eau. Il est considéré comme un extractant important qui ne subit aucune dégradation dans le milieu d'extraction.

Tableau 1.2 : Propriétés physico–chimiques du TOPO [12].

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	$(nC_8 H_{17})_3P = O$
Masse moléculaire	386,65g
Température de fusion	54,5-60 °C
Température d'ébullition	180-205°C à P= 1 torr
Densité	0,88 à T=20 °C
Solubilité dans le cyclohexane	35,6 g / 100 moles à 25 °C

1.2.4.Stabilité du TOPO

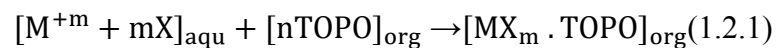
Le TOPO est considéré comme étant l'extractant le plus stable dans la famille des composés organophosphorés [13]. La stabilité relative de ce composé est essentiellement due aux liaisons saturées des groupements phosphoryles. Pour expliquer la stabilité des oxydes de phosphine, il faudrait la comparer à la réactivité chimique de leurs dérivés moins stables telles les phosphines ou les sels correspondants [8].

1.2.5.Principe d'extraction du TOPO

Le TOPO, comme tout autre agent extractant, est un composé chimique qui possède le pouvoir de former avec un soluté métallique, un organo – soluble dont les propriétés physiques ne lui permettent pas de se dissoudre dans une phase aqueuse.

Autrement dit, c'est une substance chimique capable de séparer sélectivement des constituants d'un mélange, lorsque les conditions technologiques et physico-chimiques lui sont favorables.

La vitesse de distribution du soluté entre les deux phases est régie par la variation de leurs potentiels chimiques (μ_1 et μ_2). Lorsque l'équilibre est atteint les potentiels chimiques du soluté dans les deux phases sont égaux et la vitesse de transfert du soluté d'une phase à l'autre s'annule. Le mécanisme général d'extraction des sels métalliques par le TOPO peut être schématisé comme suit :



1.2.6. Domaine d'application du TOPO

L'hydrométallurgie et l'extraction des métaux et les autres éléments lourds sont les domaines essentiels d'application du TOPO [13]. Il est très utilisé dans l'extraction de l'uranium en milieu phosphorique et également dans la chromatographie en phase liquide pour la séparation des aromatiques et des acides carboxyliques, et dans la formation des électrodes à film d'or modifié par un film de TOPO.

1.2.7. Méthodes de synthèse du TOPO

Il y a plusieurs méthodes de synthèse du TOPO, on cite les suivantes[28] :

- Synthèse à base d'iodure d'octane
- Synthèse à partir de phosphine
- Synthèse à partir d'un réactif de Grignard

1.2.8. Techniques d'analyse du TOPO

Le TOPO peut être caractérisé par les méthodes couramment utilisées pour les substances organiques. La littérature de spécialité indique que les extractants organophosphorés et notamment le TOPO peuvent être analysés et identifiés par des techniques chromatographiques et spectrométrie [28].

1.3 : LE MOLYBDÈNE

1.3.1. Généralités sur le molybdène

Le molybdène vient du grec « plomb » car il a longtemps été confondu avec ce matériau. Le chimiste suédois CARL Wilhem Schelle (1778) a distingué les deux matériaux. Il manipulait du MoS_2 avec de l'acide nitrique dilué et après distillation de ce dernier, il obtient une poudre blanche MoO_3 qu'il dénomma « terre de molybdène ». Peter Jacob Hjelm identifia le molybdène quatre ans plus tard et c'est ensuite à J. J. Bergelius que l'on doit la détermination des propriétés chimiques du molybdène.

Pendant la première guerre mondiale, la pénurie de tungstène conduira à l'exploitation du gisement de Climax au Colorado et au développement de son emploi [14].

1.3.2. Le minerai de molybdène.

Le molybdène n'existe pas à l'état libre dans la nature. On le trouve dans les minerais dont les plus importants sont [15] :

- Le molybdénite MoS_2 (4,6 à 4,7 g/cm^3), source principal ;
- La Wulfénite $PbMoO_4$ (6.5 à 7 g/cm^3)

La majeure partie de ce minerai provient de l'Amérique ; les plus grandes mines connues se situent au Colorado, en Arizona et au Nouveau Mexique. Vient ensuite la Colombie – Britannique au Canada. Dans les mines de cuivre du Chili, on récupère également le molybdène comme sous-produit. Entre un quart et un tiers de la production mondiale de molybdène est traité « comme sous-produit de la production du cuivre ».

1.3.3. Les propriétés du molybdène.

Le molybdène est un élément chimique métallique de symbole Mo et de numéro atomique 42. Le molybdène appartient au groupe des éléments de transitions et a des propriétés chimiques voisines de celles du chrome, sa densité est égale à 10,2 et sa masse atomique est de 95,94 g/atome. Ce métal est blanc argenté, résistant, malléable, il se dissout dans l'acide nitrique dilué et dans l'eau régale. Il est attaqué par les alcalis fondus, n'est pas attaqué par

l'air à température ambiante, mais brûle à des températures supérieures à 600 °C, formant l'oxyde de molybdène[16].

Ses principales caractéristiques physico–chimiques sont résumées dans le tableau 3.1 suivant :

Tableau 1.3 :Propriétés physico–chimiques du molybdène [15,16].

Propriétés	Valeurs
Etat ordinaire	Solide
Couleur	Gris métallique
Structure cristalline	Cubique centrée
Numéro atomique	42
Massa atomique (g.mol ⁻¹)	95,94
Masse volumique à 20° C (Kg.L ⁻¹)	10,22
Point de fusion (°C)	2612
Point d'ébullition à 103,3 kPa (°C)	4612
Coefficient de dilatation thermique linéaire à 20 °C (K ⁻¹)	5,1.10 ⁻⁶
Energie de fusion (kJ.mol ⁻¹)	26,4
Energie e vaporisation (kJ.mol ⁻¹)	598
Volume atomique (m ³)	1,53.10 ⁻²⁹
Pression de vapeur à 1800°C(Pa)	1.10 ⁻⁴
Chaleur massique à 20 °C (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	251
Conductivité électrique à 20 °C (S.m ⁻¹)	18,7.10 ⁶
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) à 20 °C	137

1.3.4 .Dosage du molybdène

Le molybdène peut être déterminé dans les eaux par divers méthodes [28] :

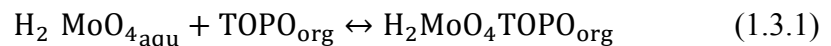
- Spectrométrie d'absorption atomique
- Activation neutronique
- Voltamétrie par « stripping »

1.3.5.Extraction du molybdène par le TOPO

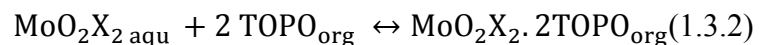
En 1986, Sato et al.[26] ont étudié l'extraction du molybdène (VI) à une concentration initiale de 1 g/L dans HCl, HNO₃, H₂SO₄. L'extractant utilisé est composé d'une solution initiale de TOA à 0,1 mol/L dissoute dans du benzène. Le temps de contact entre les deux phases est de 10 min. Les résultats obtenus ont été exprimés en termes de variation du coefficient de distribution (D) en fonction de la nature de l'acide employé. Ce coefficient diminue de 60 à 0,2 lorsque la concentration en HCl augmente de 0,1 à 1 mol/L. Par la suite, il augmente jusqu'à 30 lorsque la concentration en HCl augmente jusqu'à 10 mol/L. Le coefficient augmente de 10 à 0,5 lorsque la concentration en HNO₃ augmente de 0,1 à 1 mol/L et augmente légèrement jusqu'à 3 lorsque la concentration en HNO₃ augmente jusqu'à 10 mol/L. Le coefficient de distribution diminue de 102 à 0,4 lorsque la concentration H₂SO₄ augmente de 0,1 à 5 mol/L et augmente légèrement jusqu'à 10 lorsque la concentration H₂SO₄ augmente jusqu'à 10 mol/L.

En 1990, Sato et al.[27] se sont intéressés à l'étude de l'extraction du molybdène (VI) à 1 à partir de divers milieux acides (HCl, HNO₃ et H₂SO₄) en utilisant le TOPO dilué dans le benzène à une concentration de 0,02 mol/L.

Les équilibres du molybdène (VI) à partir des acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique à faible acidité ($[HCl] \leq 0,5 \text{ mol/L}$, $[HNO_3] \leq 6 \text{ mol/L}$ et $[H_2SO_4] \leq 0,25$) sont exprimés par :



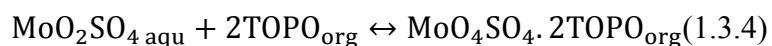
Concernant les extractions du molybdène (VI) conduites à partir de HCl et de HNO₃ à fortes acidités : ($[HCl] > 0,5 \text{ M}$ et $[HNO_3] > 6 \text{ M}$), l'équilibre a été obtenu :



où

X= NO₃⁻ ou Cl⁻

Concernant les extractions du molybdène (VI) conduites à partir de l'acide sulfurique à forte acidité ($[H_2SO_4] > 0,25 \text{ M}$) l'équilibre suivant a été obtenu :



Les auteurs concluent que l'efficacité d'extraction du molybdène (VI) par le TOPO diminue dans l'ordre décroissant suivant : $\text{HCl} \geq \text{HNO}_3 \geq \text{H}_2\text{SO}_4$ à faible acidité et $\text{HCl} \gg \text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{HNO}_3$ à une acidité élevée mais inférieure à 8 M.

1.3.6. Domaines d'applications.

Il est utilisé dans les radios, les thermocouples, comme anticathode dans les tubes radiographiques X, dans la catalyse et dans la production des alliages d'acides. D'où l'importance des procédés développés pour son extraction et sa purification.

Les principales industries du molybdène sont [15] :

- L'industrie chimique : il est utilisé dans la fabrication des pièces finies (tubes, membranes, trémies, revêtements d'autoclave, etc.), mais aussi comme catalyseur.
- L'industrie électronique et électrique
- L'industrie des fours à hautes températures (jusqu'à 1800 °C)
- L'industrie du verre et de la céramique
- Les applications militaires.
- Les revêtements par métallisation.

1.4 : PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA TECHNOLOGIE ULTRASON

1.4.1.Introduction

De tous temps, les chimistes ont cherché à maîtriser ou à accélérer des réactions chimiques par un flux d'énergie d'ordre mécanique, thermique ou électromagnétique. Le simple fait de chauffer ou de mélanger un milieu réactionnel est un de ces moyens de contrôle. Les avancées technologiques ont fait naître des applications encore plus spécifiques qui sont maintenant utilisées dans notre quotidien. Les ultrasons de puissance, par exemple, participent à cette maîtrise, tout en réduisant au maximum la consommation d'énergie par la sélectivité de leurs actions mécaniques et thermiques qui interviennent au sein même du milieu. L'utilisation des ultrasons dans les procédés d'extraction est de plus en plus courante. Ces derniers mettent en jeu à la fois des phénomènes physiques et chimiques qui diffèrent fondamentalement des procédés classiques d'extraction. Les ultrasons offrent donc un certain nombre d'avantages en termes de productivité, de rendement et de sélectivité, avec des temps de traitements optimisés, une amélioration de la qualité, une réduction des risques physiques et chimiques ainsi que le respect de l'environnement[16].

L'histoire a commencé en 1927 quand Richards et Loomis publièrent leur article ayant pour titre: « The chemical effect of high frequency sound waves: a preliminary survey ». Leurs travaux décrivaient les applications des ultrasons de puissance dans une gamme de procédés incluant le nettoyage des surfaces.

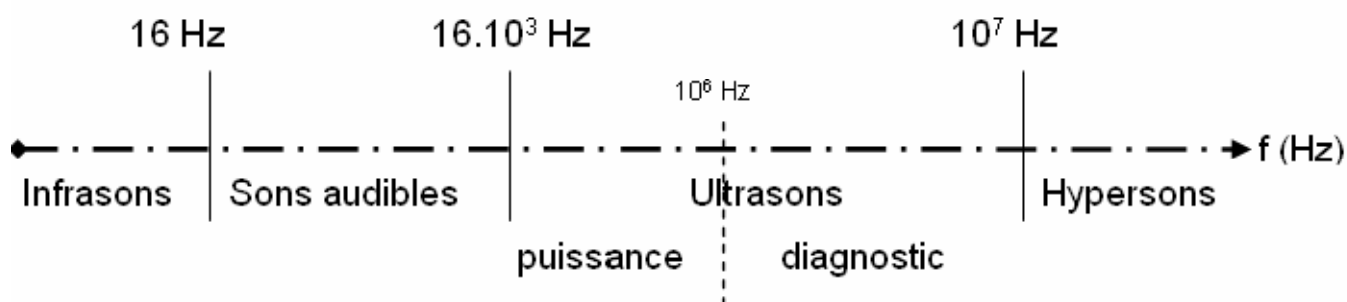


Figure 1.4.1 : Domaines de fréquences des sons [18].

1.4.2. La cavitation

Il est généralement reconnu que les effets majeurs des ultrasons sont dus aux phénomènes de cavitation. En effet, l'activité cavitaire permet de transformer la densité d'énergie assez faible d'un champ acoustique en une haute densité d'énergie caractéristique du voisinage des bulles en cours d'implosion [18].

1.4.2.1. Les types de la cavitation

Il existe quatre types de cavitation :

- La cavitation thermique : plus connue sous le nom d'ébullition.
- La cavitation optique : par application d'un faisceau laser de forte intensité,
- La cavitation hydrodynamique, provoquée par l'écoulement d'un liquide à forte vitesse.
- La cavitation acoustique, provoquée par un son de forte intensité, généralement par les ultrasons de puissance.

1.4.2.2. Paramètres influençant la cavitation

La cavitation est influencée par des paramètres propres à l'onde (fréquence, puissance), mais aussi par les propriétés du milieu sonique et les conditions opératoires. Reprenons les principaux paramètres [18].

1.4.2.3. Puissance

Il s'agit là du paramètre qui a l'effet le plus marqué. Une puissance minimale est requise pour que la cavitation ait lieu (seuil de cavitation). L'effet des ultrasons augmente avec la puissance injectée. Cependant il existe une limite physique : lorsque la cavitation

devient trop intense, un bouclier de bulles de cavitation se forme sur la surface émettrice. Les gaz conduisant moins bien les ondes que les liquides, l'onde est fortement amortie par ce coussin de bulles, ce qui diminue l'effet des ultrasons. Une solution consiste à éteindre le générateur de manière cyclique (pulsations) afin d'évacuer ce bouclier de bulles.

1.4.2.4.Fréquence

Afin de pouvoir étudier l'effet de la fréquence, il faut que la puissance ultrasonore soit fixe, or étant donné le large domaine de fréquences couvert par les ultrasons, cela demeure très difficile car chaque fréquence requiert un émetteur. D'une manière générale, les auteurs ne sont pas tous d'accord sur l'effet de la fréquence. Il est cependant reconnu que les basses fréquences favorisent les effets physiques et les hautes fréquences les effets chimiques des ultrasons. Augmenter la fréquence diminue la profondeur de pénétration de l'onde, donc le volume sonore, mais elle diminue aussi la pression maximale atteinte lors de l'implosion et donc la violence de la cavitation.

1.4.2.5.Température

Une augmentation de la température diminue la solubilité des gaz dans les liquides, et augmente la tension de vapeur du solvant, donc le seuil de cavitation est abaissé. Cependant il est prouvé qu'une augmentation de la température diminue l'efficacité des ultrasons. Dans le cas des réactions chimiques, il faut tenir compte de la loi d'Arrhenius. Dans la pratique en présence de ces effets antagonistes, on observe une température optimale [18].

1.4.2.6.Pression

Une augmentation de la pression conduit à une augmentation du seuil de cavitation, en effet, les forces de cohésions du liquide augmentent avec la pression statique et donc l'énergie nécessaire pour vaincre ces forces est accrue. Cependant il est reconnu qu'augmenter la pression statique intensifie l'effet de l'implosif [18].

1.4.2.7.Les équipements de laboratoire et industriels

Deux types d'équipements sont couramment utilisés dans les laboratoires. Le premier est le bac à ultrasons qui est peu onéreux et trouve de nombreuses applications pour la

préparation d'échantillons, l'homogénéisation, la dispersion, le dégazage et le nettoyage. Il génère des fréquences comprises entre 25 et 50 kHz et des puissances acoustiques de 1 à 5 W/cm². Ce type d'instrumentation possède l'avantage d'être simple à utiliser mais nécessite l'emploi d'un contenant pour le mélange à traiter qui va agir comme amortisseur de l'effet des ultrasons qui ne pourront agir que de manière indirecte.

Le second appareillage est la sonde à ultrasons. A la différence du bac, elle permet une irradiation directe du milieu tout en générant des puissances acoustiques nettement supérieures (plus de 100 fois plus élevées). Cependant, son utilisation reste seulement adaptée au traitement de petits volumes de liquide et une attention particulière doit être portée à ce type de manipulation car l'échantillon peut subir une augmentation rapide de température. Le couplage de ces deux types d'appareillages à des systèmes de pompes permet un travail en mode continu car cela favorise la circulation ininterrompue de solvant « frais » à travers l'échantillon soumis aux ultrasons.

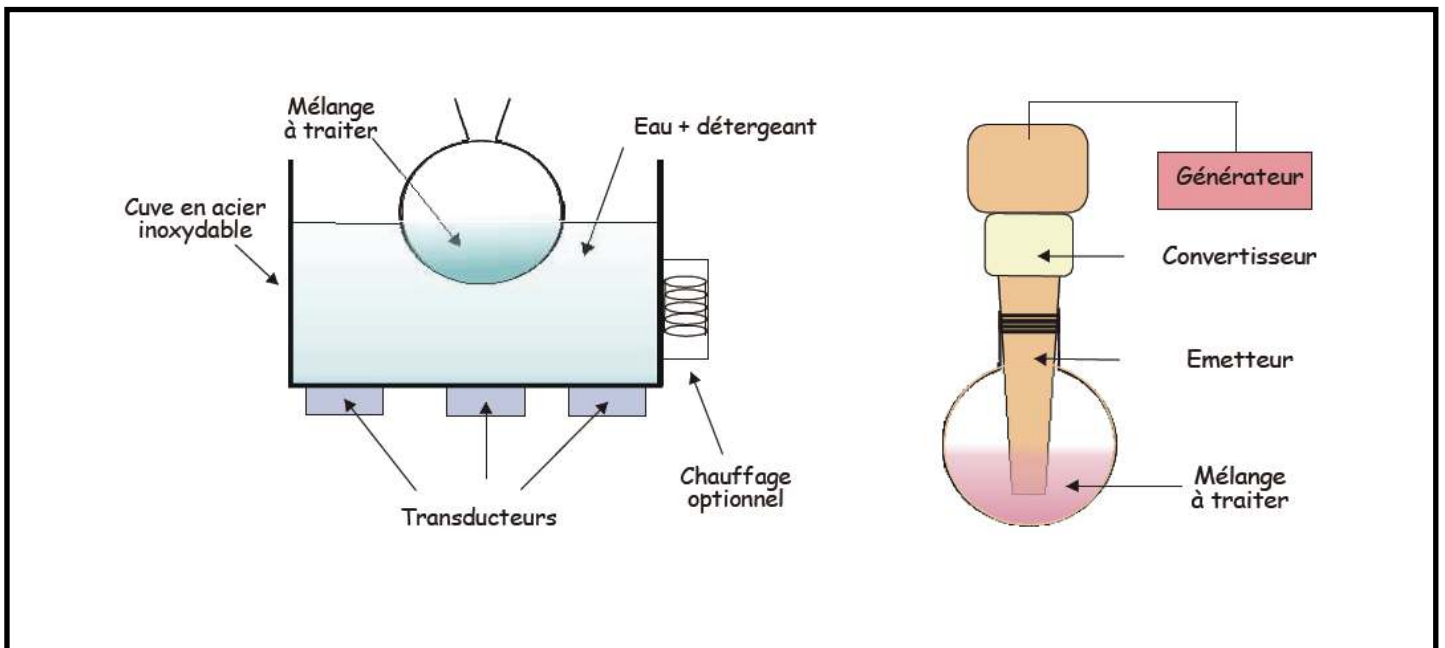


Figure 1.3.2 : Schéma de dispositifs à ultrasons : bac et sonde [19, 20].

Une gamme de nouveaux appareillages a été développée par la société REUS (France) (fig.1.3.3). Celle-ci va de l'équipement de laboratoire (0,5 à 3 L) à des modèles industriels (1000 L) en passant par des modèles pilotes (30 et 50 L). L'appareillage de laboratoire génère une puissance ultrasonore d'environ 1 W/cm², la fréquence d'utilisation est de 25 kHz. Les

autres spécificités de ce réacteur sont de posséder un système de double enveloppe permettant de thermostatier le système et la possibilité de travailler directement dans le réacteur induisant l'application directe des ultrasons sur le mélange réactionnel.



Figure 1.3.3. Gamme de nouveaux appareillages développée par la société REUS (France) ; réacteur d'extraction assistée par ultrasons de 3 L, (B) équipement à l'échelle pilote : cuve de 50 L et (C et D) équipement à l'échelle industrielle : cuves de 500 et 1000 L [20,21].

1.4.3. Applications de ultrasons

Il s'agit d'une vue d'ensemble des différentes applications des ultrasons. Le domaine d'application le plus répandu est celui du nettoyage et du dégraissage des solides grâce à des bacs à ultrasons. Les ultrasons sont utilisés pour dégazer des liquides, dans des liquides

visqueux types huile, gélatine, verre ou métal fondu, entre autres dans l'industrie métallurgique.

On retrouve des utilisations en atomisation de particule solides et pour la production d'aérosols mono dispersés. Ils sont aussi employés en extraction solide-liquide pour extraire des principes actifs des plantes par exemple. Les ultrasons sont aussi utilisés pour produire des émulsions. Ils sont aussi utilisés en cristallisation, en tamisage, en décolmatage, en démoussage. En électrochimie, la sonication permet de déposer des couches plus uniformes, plus denses et plus rapidement, ceci est en partie dû à l'effet du dégazage utilisé en traitement ou prétraitement de boues ou de fumées. En désinfection, on exploite leur capacité à rompre les membranes des cellules.

Enfin, en médecine de nombreuses applications ont été développées. Les deux plus connues sont le détartrage dentaire et la lithotripsie. Les ultrasons servent aussi pour thermo-soudé les plastiques et les métaux, ainsi qu'en usinage de pièces mécaniques pour découper ou surfacer. On peut s'en servir pour mesurer une distance, il existe des télémètres à ultrasons [18].

Le tableau 1.4.1 ci –dessous permet de découvrir d’autres applications des ultrasons dans de nombreux et divers domaines.

Tableau 1.4.1 : applications des ultrasons dans de nombreux domaines.

Domaine d’utilisation	Application
Biologie , biochimie	Homogénéisation de solutions et éclatements des cellules. Les ultrasons de puissances sont utilisés pour détruire les parois cellulaires et libérer le contenu pour d’autres études.
Industrie lourde	Les ultrasons de puissances sont utilisés comme aide pour le perçage et le découpage de matières dures tels que les métaux.
géographie	Les techniques « pulse /écho » sont utilisées pour la détection de minerais. La détermination de la profondeur des mers et océans est réalisée par S.O.N.A.R
Industrie légère	Les pigments et solides sont facilement dispersés dans les peintures, encres et résines. La filtration et séchage, dans une moindre mesure , peuvent être également assistés par ultrasons.

2.1.INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons présenter l'ensemble du matériel, des réactifs utilisées pour effectuer des expériences au niveau du laboratoire de génie chimique (université de Blida-1) .

- Le dosage du molybdène pour établir la courbe d'étalonnage
- La préparation des phases aqueuse et organique
- Etude de la cinétique pour la détermination du temps d'équilibre
- Etude de l'extraction sous ultrasons

Nous allons aussi expliquer la méthode d'analyse par spectrométrie et détailler la méthode de calcul du rendement et la modélisation par la méthode des plans factoriels 2ⁿ.

Dans cette étude, les concentrations initiales du molybdène utilisées sont dans la gamme des concentrations de molybdène qui se retrouvent dans les solutions de lixiviation des minerais.

Les concentrations en acide chlorhydrique et en TOPO sont aussi utilisées dans le cadre de retraitement des minerais[19,26].

2.2. Réactifs et appareillages

2.2.1.Appareillages et matériels

- Spectrophotomètre UV-VISIBLE :UV 1800 Shimadzu
- Bac à ultrason ELMASONIC X-tra 30 H , U =230 V , I=2,3 A , f =50 /60 Hz
- Balance analytique Kern
- Verrerie : des ampoules à décanter, des béchers, des fioles, des pipettes, des éprouvettes.

2.2.2.Produits et réactifs chimiques

Les réactifs chimiques que nous avons utilisé sont mentionnés dans le tableau 2.1, ci – dessous.

Tableau 2.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés

Réactif	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Provenance
Sel de molybdate de sodium hydraté	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	241,95	99,5	PANREAC CHEMICA
Acide chlorhydrique	HCl	36,47	37,5	CHEMINOVA INTERNATIONAL
Hexane	C_6H_{14}	86,18	98	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Oxyde de trioctylphosphine	$(C_8H_{17})_3P = O$	386,65	97	FLUKA AG
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,08	96	PANREAC CHEMICA
Ethanol	CH_3CH_2OH	46,07	96	PROLAB
Sulfate de cuivre hydraté	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,68	99	PROLAB
Thio-urée	$SC(NH_2)_2$	76,12	98	PANREAC CHEMICA
Thiocyanate de potassium	KSCN	97,18	98	PANREAC CHEMICA
Indicateur phénolphtaléine	$C_{20}H_{14}O_4$	318,33	>99	RHONE-POULEC

2.3.Méthode d'analyse

2.3.1.Dosage du molybdène

La spectrophométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe de la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer–Lambert.

$$A = \varepsilon . L . C \quad (2.1)$$

Avec :

A : absorbance

ε :coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

L : la largeur de cuve en cm

C : la concentration de la solution en $mol.L^{-1}$

Les densités optiques des échantillons sont déterminées par un spectrophomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption maximale de la substance à étudier soit λ est égale à 465 nm [25].

2.3.2.Méthode de calcul : méthode de plan factoriel

2.3.2.1.Introduction

La modélisation est la représentation d'un système par un autre, plus facile à appréhender. Il peut s'agir d'un système mathématique ou physique, qui consiste à construire un ensemble de fonctions mathématiques décrivant un phénomène.En modifiant les variables de départ, on peut ainsi prédire les modifications du système.

Un plan d'expériences est la suite ordonnée d'essais d'une expérimentation, permettant d'acquérir un maximum de connaissances en contrôlant un ou plusieurs paramètres d'entrées pour obtenir des résultats validant un modèle avec une bonne économie (nombre d'essais le plus faible possible) .

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont plus simples, ils sont aussi plus utiles car ils forment la base de tous les débuts des études et ils permettent la modélisation des résultats.

On peut représenter une expérience par un modèle mathématique de la manière suivante (figure 5.1) :

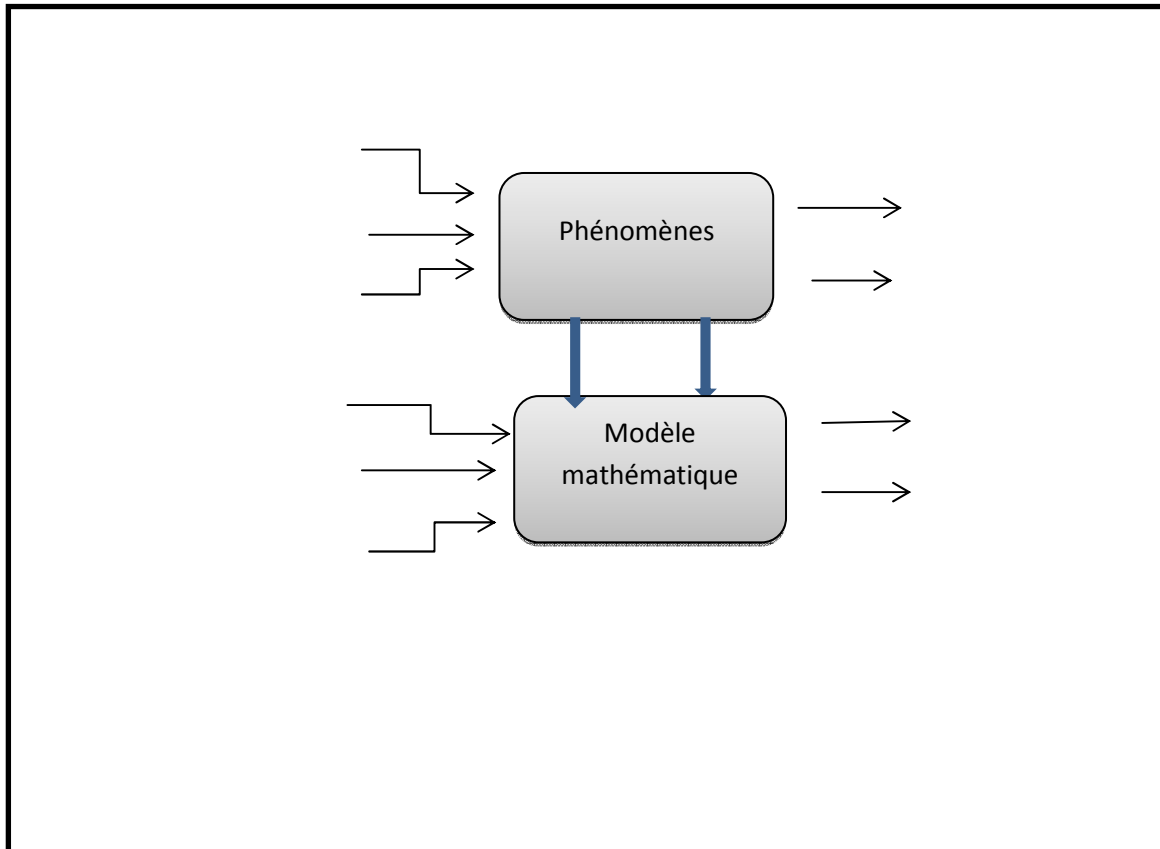


Figure 2.1 : Principe de la simulation.

2.3.2.2. Modèle du plan factoriel complet

Le plan factoriel réduit la complexité d'une étude de point de vue expérimentale (nombre d'expériences) que mathématique (modélisation et optimisation). Le plan factoriel 2^n est dit à deux niveaux, car chaque paramètre est étudié à ses deux extrémités de variation.

Le nombre n représente le nombre des paramètres ou facteurs à faire varier.

Dans notre cas, il est question d'un plan 2^3 , c'est-à-dire 8 expériences au minimum car nous opérons avec trois paramètres à deux niveaux chacun.

On appelle facteur, variable qu'on désire étudier, il varie entre une borne supérieure (+1) appelée niveau haut et une borne inférieure (-1) appelée niveau bas.

Le modèle mathématique simple adopté, pour établir la relation entre le rendement et les paramètres opératoires (M, V, E) est donné par le polynôme suivant, où $a_0; a_1; a_3 \dots$ etc, sont des constantes à déterminer.

$$R(\%) = a_0 + a_1M + a_2V + a_3E + a_{12}MV + a_{13}ME + a_{23}VE + a_{123}MVE \quad (2.2)$$

Les valeurs du rendement R, peuvent être exprimées en fonction des variables réduites (adimensionnelles) X_1, X_2, X_3 par l'expression suivante ou, $A_1, A_2, A_3 \dots$ etc, sont également des constantes à déterminer.

$$R(\%) = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{123}X_1X_2X_3 \quad (2.3)$$

où les variables réduites X_1, X_2 et X_3 correspondent aux expressions suivantes :

$$X_1 = \frac{[M - (M_{\max} + M_{\min})/2]}{(M_{\max} - M_{\min})/2} \quad (2.4)$$

$$X_2 = \frac{[V - (V_{\max} + V_{\min})/2]}{(V_{\max} - V_{\min})/2} \quad (2.5)$$

$$X_3 = \frac{[E - (E_{\max} + E_{\min})/2]}{(E_{\max} - E_{\min})/2} \quad (2.6)$$

Les indices min et max dans les expressions, X_1, X_2, X_3 correspondent respectivement aux valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires entre lesquels la relation

$R = f(M, V, E)$ est établie.

Les valeurs absolues des termes $A_1X_1, A_2X_2 \dots$ etc du polynôme (2.3) sont majorées respectivement par celles de leurs coefficients $A_1, A_2 \dots$ etc.

Les coefficients A_1, A_2 et A_3 permettent ainsi de pondérer l'influence des variables X_1, X_2 et X_3 .

Les coefficients A_{12} , A_{13} , A_{23} et A_{123} sont des termes d'interaction qui montrent l'influence combinée de deux ou de plusieurs paramètres (M, V, E).

Les coefficients de corrélation $R=f(M, V, E)$ sont calculés en se basant sur les données du tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : Relation entre les valeurs réduites et conditions opératoires [22].

i	Conditions opératoires			Conditions opératoires			R_i (%)
	Valeurs réelles			Valeurs réduites			
	M_i	$V_i E_i$		X_{1i}	X_{2i}	X_{3i}	
1	M_{\min}	V_{\min}	E_{\min}	-1	-1	-1	R_1
2	M_{\min}	V_{\min}	E_{\max}	-1	-1	+1	R_2
3	M_{\min}	V_{\max}	E_{\min}	-1	+1	-1	R_3
4	M_{\min}	V_{\max}	E_{\max}	-1	+1	+1	R_4
5	M_{\max}	V_{\min}	E_{\min}	+1	-1	-1	R_5
6	M_{\max}	V_{\min}	E_{\max}	+1	-1	+1	R_6
7	M_{\max}	V_{\max}	E_{\min}	+1	+1	-1	R_7
8	M_{\max}	V_{\max}	E_{\max}	+1	+1	+1	R_8

i : représente le numéro d'expériences considérées

Les coefficients du polynôme (2.3) seront calculés par les équations suivantes :

$$A_0 = \sum_{i=1}^8 \frac{R_i}{8} \quad (2.7)$$

$$A_1 = \sum_{i=1}^8 X_{1i} R_i / 8 \quad (2.8)$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^8 X_{2i} R_i / 8 \quad (2.9)$$

$$A_3 = \sum_{i=1}^8 X_{3i} R_i / 8 \quad (2.10)$$

$$A_{12} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i}X_{2i}R_i}{8} \quad (2.11)$$

$$A_{13} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i}X_{3i}R_i}{8} \quad (2.12)$$

$$A_{23} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{2i}X_{3i}R_i}{8} \quad (2.13)$$

$$A_{123} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i}X_{2i}X_{3i}R_i}{8} \quad (2.14)$$

Quant aux valeurs des coefficients $a_0, a_1, a_2 \dots$ etc, du premier polynôme (2.2) elles sont directement obtenues à partir du deuxième polynôme (2.3) en remplaçant les valeurs réduites par leurs expressions [23].

2.4.DOSAGE DU MOLYBDÈNE

Cette étude permet d'établir la courbe d'étalonnage, qui sera utilisée par la suite pour la détermination des concentrations du molybdène en phase aqueuse après extraction.

2.4.1. Procédure

Le procédé de dosage consiste à effectuer les opérations suivants[24] :

Préparer à partir d'une solution mère de molybdène à 40 $\mu\text{g/ml}$ des solutions étalons de 0 à 100 μg dans de fioles des 20 ml.

Mélanger dans chacune des fioles, les réactifs suivants :

- 7,5 ml d'eau distillée.
- Quelques gouttes de phénolphtaléine
- 4.5 ml d'acide sulfurique dilué dans un rapport volumique 1 :1
- 1 ml de sulfate de cuivre à 2%
- 3 ml de thio-urée

On laisse reposer pendant 5 min, après on ajout 1,25 ml de thiocynate de potassium à 25%

- Ajustement des volumes jusqu'à 20 ml
- Bien agiter
- Laisser reposer pendant 15 min
- Mesure d l'absorbance de la solution (la cuve est de 1 cm de trajet optique)

2.5.ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE

Le but de l'étude cinétique des systèmes d'extraction est de définir le temps d'équilibre entre les phases aqueuse et organique.

2.5.1.Préparation des phases

a) Préparation de la phase aqueuse

La phase aqueuse est préparée respectivement avec de l'eau distillée à partir du molybdène à deux concentrations 10^{-4} mol/L et 10^{-2} mol/L dissout dans l'acide chlorhydrique commercial à deux concentrations 0,01 mol/L et 1 mol/L.

b) Préparation de la phase organique

L'extractant utilisé est le TOPO à une concentration de 0,02 mol/L.

Cette phase est préparée par solubilisation d'une quantité connue du TOPO dans un diluant organique le n-hexane.

2.5.2. Mode opératoire

2.5.2.1. Extraction sous irradiations ultrasons

- L'extraction est réalisée par la mise en contact d'un volume connu de 5 ml de la solution aqueuse avec un même volume de solution organique dans un bécher déposé dans un bac à ultrason (fig A.1).
- Réglage du bac à ultrasons a une plus faible puissance (position 1)
- Introduire le bécher
- Les échantillons sont exposés aux irradiations ultrasons pendant différents temps
- Décantation pendant 15 min
- Récupération de la phase aqueuse
- Prélèvement et complexation de 1 ml de la phase aqueuse

- Mesure de l'absorbance

2.6.Extraction du molybdène par le TOPO

Pour chacune des expériences, on a réalisé 8 expériences.

Pour la phase aqueuse, on prépare une matrice de solutions de diverses concentrations des composés suivants de volume de 5 ml :

Molybdène (10^{-4} mol/L, 10^{-2} mol/L)

Acide chlorhydrique (1 mol/L, 10^{-2} mol/L)

Pour la phase organique, on prépare deux solutions de divers concentrations en TOPO soit 0,1 et 0,02 mol/L d'un volume de 5 ml.

Les résultats des expériences sont résumés dans le tableau 6.1

2.6.1.Extraction du molybdène par le TOPO sous irradiations ultrasons

- L'extraction est réalisée par la mise en contact d'un volume connu de 5 ml de la solution aqueuse avec un même volume de solution organique dans un bécher
- Réglage du bac à ultrasons a une plus faible puissance
- Introduire le bécher
- Les échantillons sont exposés aux irradiations ultrasons pendant 20 secondes
- Décantation pendant 15 min
- Récupération de la phase aqueuse
- Prélèvement et complexation de 1 ml de la phase aqueuse
- Mesure de l'absorbance

Remarque : on procède à une dilution pour les échantillons qui ont une concentration de molybdène de 10^{-2} M avant la complexation et du dosage de la phase aqueuse afin de rester dans le domaine de mesure de la courbe d'étalonnage.

3.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats d'extraction sont discutés en terme de :

-Coefficient de distribution définit comme suit :

$$D = \frac{[\overline{M}]_{org}}{[M]_{aqu}} \quad (3.1)$$

où :

$$[\overline{Mo}]_{org} = [Mo]_{in} - [Mo]_{org}$$

$[\overline{Mo}]_{org}$: Concentration du molybdène en phase organique après extraction(mol/L)

$[Mo]_{in}$: Concentration initiale du molybdène (mol/L)

$[Mo]_{aqu}$: Concentration du molybdène en phase aqueuse après extraction (mol/L)

-Rendement d'extraction définit comme suit :

$$R(\%) = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2. Dosage du molybdène :courbe d'étalonnage

3.2.1.Principe

Le molybdène est réduit en acide par une solution de thio-urée et forme un complexe coloré avec le thiocynate de potassium.La solution de sulfate de cuivre est utilisée comme catalyseur pour la réaction.

La réduction du molybdène en présence du thiocynate de potassium provoque la formation du complexe de molybdène $MoO_2(SCN)_2$ de couleur rouge –orangé.

La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre UV-Visible étalonné sur la longueur d'onde d'absorption maximale du complexe thiocyanate de potassium qui est égale à 465 nm [25].

3.2.2.Courbe d'étalonnage

Le dosage du molybdène nous permet de tracer la courbe d'étalonnage, c'est la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du molybdène, elle est représentée par figure(3.1).

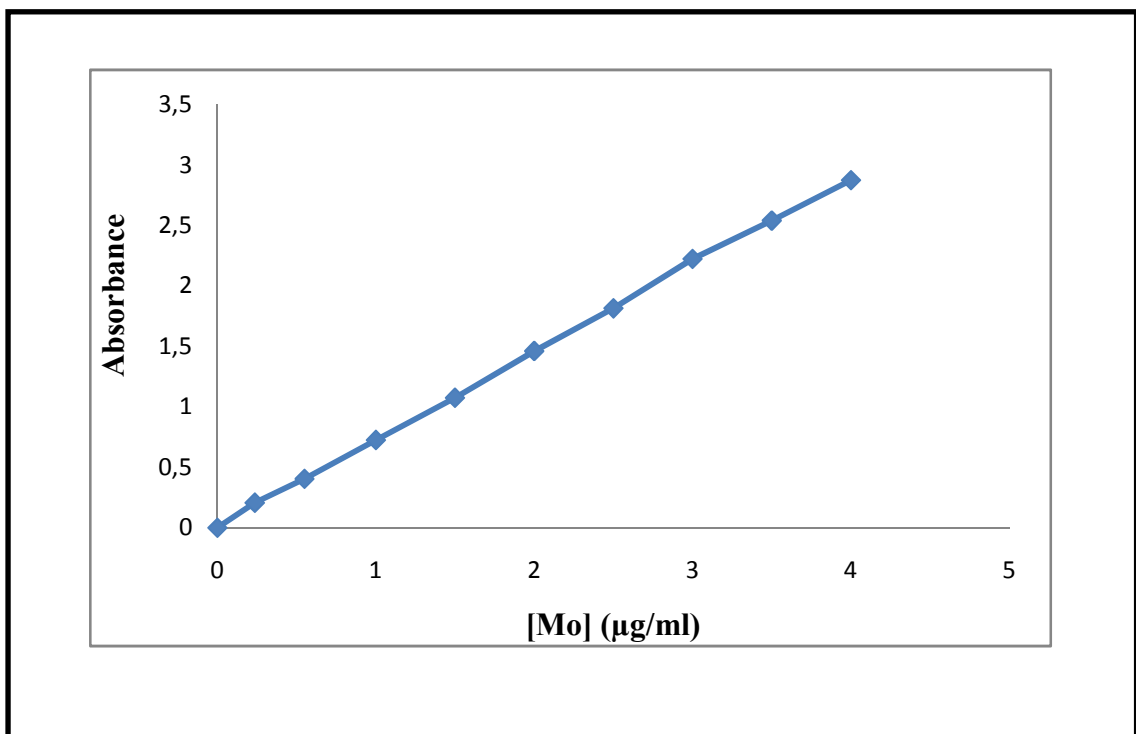


Figure 3.1 : courbe d'étalonnage

Cette courbe nous permet de déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire, qui est égale à $0,7261 \text{ ml} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.3.1.Influence du temps d'irradiation sur la température

Le graphe suivant représente la variation de la température en fonction du temps des irradiations 20 ml d'une eau pure (eau distillée).

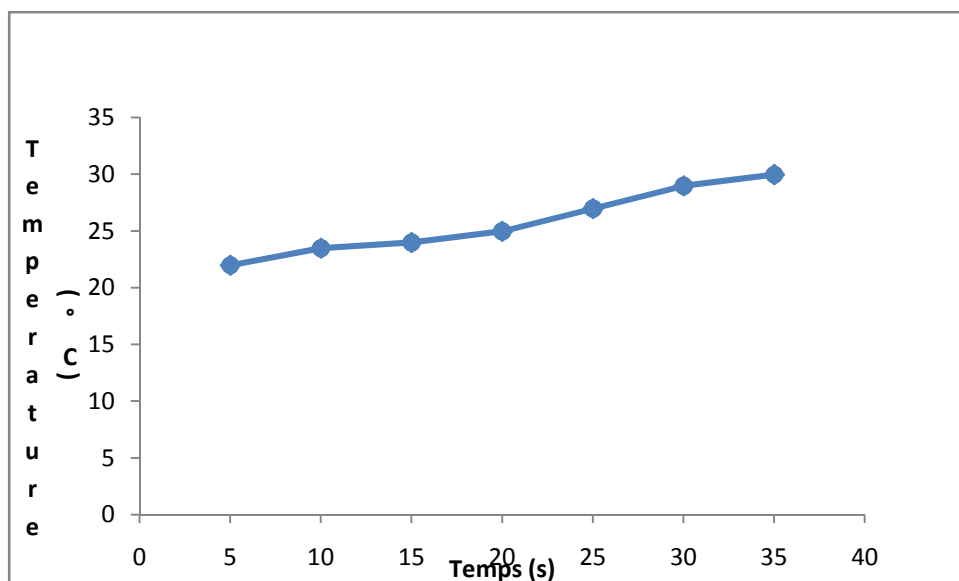


Figure 3.2 : Effet du temps d'irradiations ultrasons sur la température.

En exposant les échantillons aux irradiations ultrasons, on remarque que la température d'eau ne dépasse pas 30 °C, d'où la nécessité de travailler à des températures proches de la température ambiante 25 °C. Nous pouvons dire que pour un temps d'irradiation de 20 s la température est de 23 °C.

3.3.2. Influence de temps d'équilibre sur la cinétique du transfert

Nous avons réalisé 02 études cinétiques sous irradiations ultrasons, les résultats sont représentés dans les figures ci-dessous.

3.3.2.1. Extraction sous irradiations ultrasons.

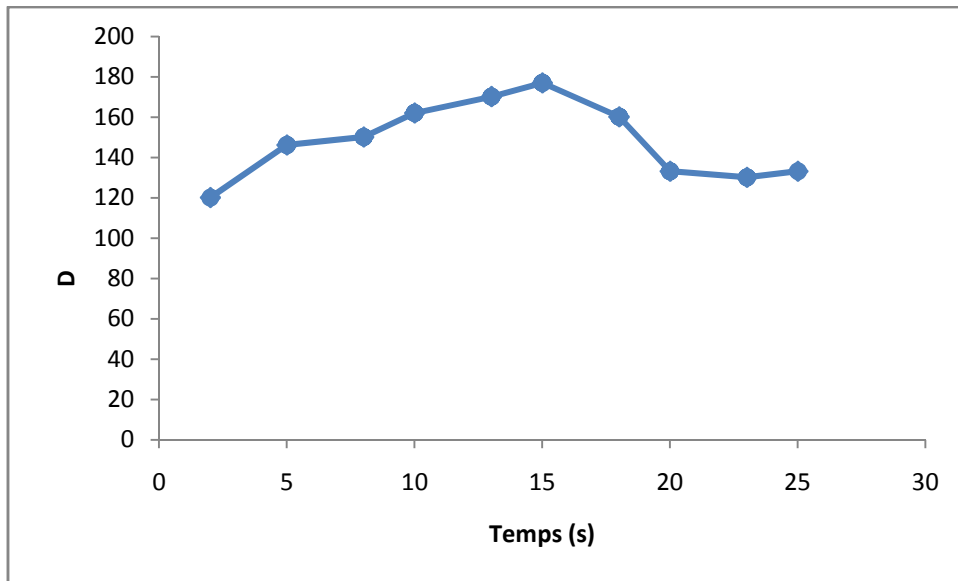


Figure 3. 3 :Influence du temps des irradiations sur le coefficient de distribution.

$[Mo] = 10^{-2}$ mol/L, $[HCl]=0,01$ mol/L, $[TOPO]=0.02$ mol/L

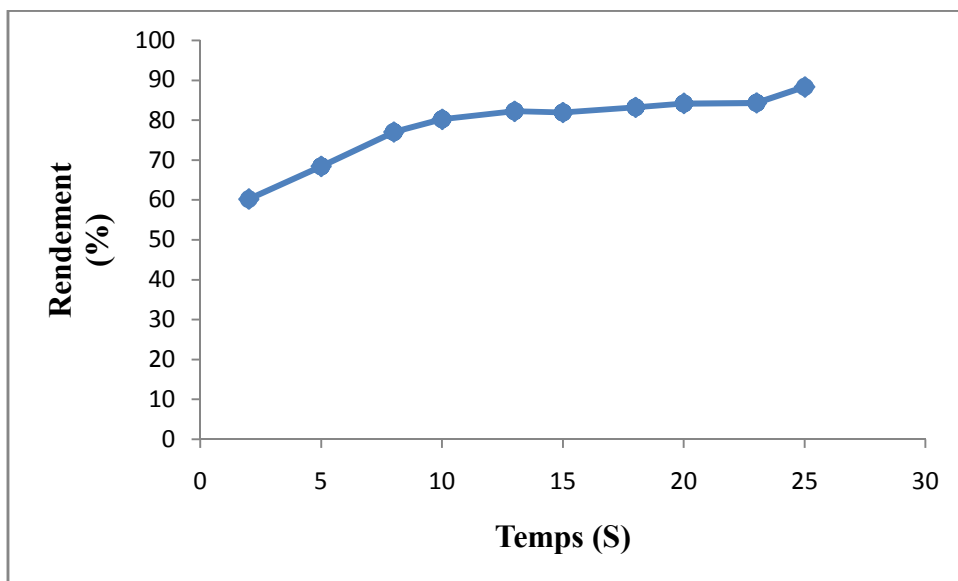


Figure 3 .4 : Influence du temps des irradiations sur le rendement d'extraction

$[Mo] = 10^{-4}$ mol/L, $[HCl]=0,01$ mol/L, $[TOPO]=0,02$ mol/L

Remarques:

Les figures montrent que le transfert du molybdène de la phase aqueuse vers phase organique dépend des concentrations des espèces chimiques présentes dans chaque phase.

L'évolution du coefficient de distribution conduit à une évolution du rendement en fonction du temps jusqu'à l'obtention de l'équilibre et les cinétiques sont très rapides.

Les rendements obtenus pour 15 et 20 s sont pratiquement de même ordre de grandeur 78% et 80% respectivement (fig.3.4).

3.4. EXTRACTION DE MOLYBDÈNE

3.4.1.Extraction du molybdène sous irradiations ultrasons

Les résultats d'expérience sont résumés dans le tableau 3.1 suivant :

Tableau 3.1. Résultats de l'extraction du molybdène sous irradiations ultrasons.

[Mo] (mole /L)	10^{-4}				10^{-2}			
[HCl] (mole/L)	10^{-2}		10^0		10^{-2}		10^0	
[TOPO] (mole/L)	0,02	0,1	0,02	0,1	0,02	0,1	0,02	0,1
R(%)	92,89	44,13	55,21	54,24	99,54	99,55	99,57	99,53

D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que la concentration du molybdène, de l'acide et de l'extractant influent sur le rendement d'extraction sous irradiations ultrasons.

Les rendements obtenus avec une concentration de molybdène de 10^{-2} mol/L sont nettement plus grands que ceux obtenus pour une concentration en molybdène de 10^{-4} mol/L. Nous

pouvons dire que l'extraction est plutôt quantitative, lorsque la concentration du molybdène est de 10^{-2} mol/L. L'augmentation de la concentration de HCl ou du TOPO entraîne une diminution du rendement. Les rendements maximaux en molybdène(VI) sont obtenus avec des concentrations de molybdène, de HCl et de TOPO de 10^{-2} mol/L, 0,02 mol/L et 1 mol/L, respectivement.

L'augmentation de TOPO entraîne une diminution des rendements lorsque HCl est de 10^{-2} ou 10^0 mol/L.

L'augmentation de HCl entraîne aussi une diminution de rendement lorsque TOPO est 0,02 mol/L et une légère augmentation lorsque TOPO est 0,1 mol/L.

3.5. SIMULATION DU PROCÉDÉ D'EXTRACTION

3.5.1. But

Cette partie de notre travail est consacrée à la simulation des effets des conditions opératoires sur le rendement du processus d'extraction. Des corrélations doivent être déterminées, en s'appuyant d'une part, sur des calculs et d'autre part, sur les résultats expérimentaux.

Le but est la connaissance préalable des résultats de toute opération d'extraction faite dans les intervalles des conditions opératoires bien déterminées.

3.5.2. simulation du procédé d'extraction sous irradiations ultrasons.

3.5.2.1. Conditions opératoires en valeurs réelles et réduites

Tableau 3.2 : Les valeurs du rendement pour la détermination des polynômes.

expérience	Conditions opératoires			Valeurs réduites			R (%)
	M _i	V _i	E _i	X _{1i}	X _{2i}	X _{3i}	
01	10 ⁻⁴	0,01	0,02	-1	-1	-1	92,89
02	10 ⁻⁴	0,01	0,1	-1	-1	+1	44,13
03	10 ⁻⁴	1	0,02	-1	+1	-1	55,21
04	10 ⁻⁴	1	0,1	-1	+1	+1	54,24
05	10 ⁻²	0,01	0,02	+1	-1	-1	99,54
06	10 ⁻²	0,01	0,1	+1	-1	+1	99,55
07	10 ⁻²	1	0,02	+1	+1	-1	99,57
08	10 ⁻²	1	0,1	+1	+1	+1	99,53

3.5.3. Simulation de l'extraction sous irradiations ultrasons .

a/Calcul du rendement en valeurs réduites adimensionnelles :

$$R(\%) = 80,59375 + 18,09 X_1 - 4,32 X_2 - 7,095 X_3 + 4,326 X_1 X_2 + 7,09125 X_1 X_3 + 20,641375 X_2 X_3 - 6,851125 X_1 X_2 X_3 \quad (3.4)$$

b/calcul du rendement en valeurs dimensionnelles :

$$R(\%) = 86,40125 + 500 M - 24,80 V - 3,62 E + 2440,31 MV + 484,85 ME + 130,36 VE + 13262,61 MVE \quad (3.5)$$

Les résultats obtenus à partir de la modélisation ont montré que les trois paramètres (molybdène, acide chlorhydrique et le TOPO) influent sur le rendement de l'extraction, c.à.d. que si les concentrations en molybdène augmentent, le rendement augmente aussi. Par contre, si la concentration en TOPO ou en acide chlorhydrique augmente, le rendement diminue.

3.6. Comparaison entre les rendements obtenus expérimentalement et ceux calculés à partir du modèle

Nous comparons dans le tableau suivant les rendements en molybdène obtenus à partir de nos expériences et ceux calculés par le modèle mathématique développé

Tableau 3.3. Comparaison entre les rendements obtenus expérimentalement et ceux calculés à partir des corrélations de simulation.

Mo (mole /l)	10^{-4}				10^{-2}			
HCl (mole/l)	10^{-2}		10^0		10^{-2}		10^0	
TOPO (mole/l)	0,02	10^{-1}	0,02	10^{-1}	0,02	10^{-1}	0,02	10^{-1}
$R_{exp}(\%)$	92,89	44,13	55,21	54,24	99,54	99,55	99,57	99,53
$R_{theo}(\%)$	99,89	44,10	55,24	55,20	99,50	99,57	99,56	99,54

Sur la figure ci-après, nous représentons l'écart entre les rendements expérimentaux et les rendements calculés par le modèle mathématique proposé dans ce travail. L'erreur relative moyenne est de 6,534%.

$$\text{Ecarte type} = \sum \left| \frac{(X_{\text{exp}} - X_{\text{theo}})}{X_{\text{theo}}} \right| \quad (3.6)$$

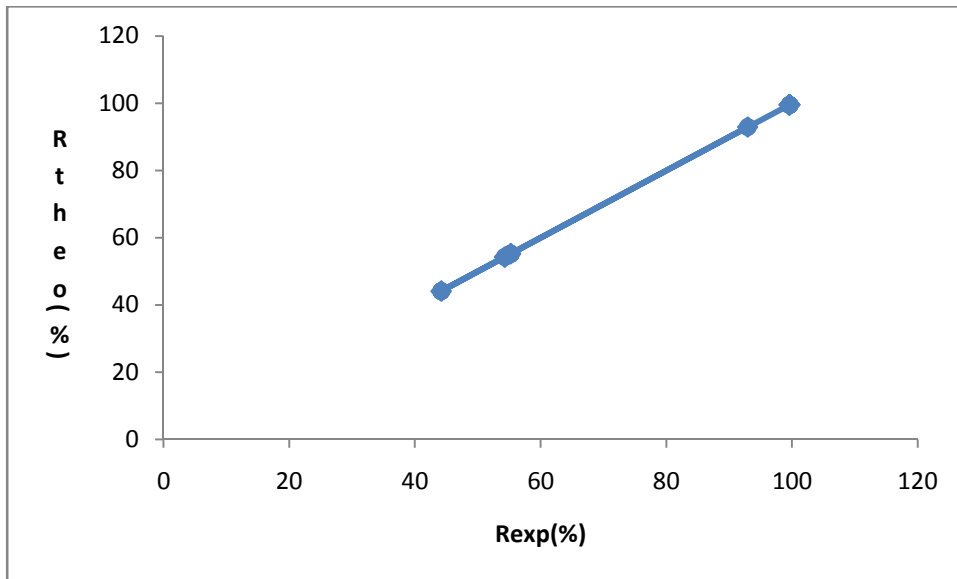


Fig. 3.6 : Rendement théorique en fonction du rendement expérimental sous irradiations ultrasons.

3.7.COMPARAISON DES RENDEMENTS

La vitesse de transfert de matière sous l'effet des ultrasons est plus élevée car en bombardant les molécules du milieu, les irradiations ultrasons donnent naissance à la rotation de cette molécule, d'où un meilleur contact entre les molécules de l'extractant et du métal d'où la création d'une liaison intermoléculaire (métal–extractant), en outre la grande vitesse de propagation des irradiations .Ces facteurs conduisent à l'aboutissement d'un rendement plus important que celui obtenu en extraction conventionnelle[29].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre étude sur les effets des conditions opératoires sur l'extraction du molybdène en milieu chlorhydrique par le TOPO dilué dans le n-hexane, et à la température ambiante a porté essentiellement sur l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique, de la concentration du TOPO et enfin de la concentration du molybdène.

Les résultats expérimentaux ont montré que dans le domaine des concentrations opératoires investiguées que le TOPO permet effectivement de complexer et d'extraire le molybdène.

La méthode du plan factoriel 2^3 s'est avérée efficace en permettant de balayer des intervalles de paramètres différents et une mise en modèle mathématique de l'extraction liquide-liquide.

Les résultats obtenus ont permis d'aboutir aux modèles mathématiques suivants :

$$R = 86,40125 + 500 M - 24,80 V - 3,62 E + 2440,31 MV + 484,85 ME + 130,36 VE \\ + 13262,61 MVE$$

L'écarte type entre les rendements calculés par le modèle et expérimentales est de 6,534%

Le rendement d'extraction du molybdène est influencé par la concentration du métal, la concentration de l'acide chlorhydrique et la concentration de l'extractant (TOPO).

Dans les conditions investiguées, les rendements obtenus en extraction sous irradiations ultrasons sont meilleurs par rapport à ceux obtenus en extraction conventionnelle[29].

Les meilleurs rendements d'extraction du molybdène sont d'environ 99,5% obtenus pour des concentrations du molybdène de 10^{-2} mol/L.

En outre, l'extraction sous irradiations ultrasons présente encore un autre avantage très important: le gain de temps.

L'augmentation de la concentration du TOPO fait augmenter le rendement d'extraction.

Ces résultats montrent que les irradiations ultrasons peuvent être appliquées à l'extraction liquide-liquide du molybdène.

Les ultrasons trouvent un large champ d'application dans le domaine de l'hydrométallurgie extractive.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj "Extraction liquide-liquide et transport à travers une membrane liquide supportée du cadmium(II) et du plomb(II) à l'aide des composés organophosphorés" J. Soc. Alger. Chim, 20 (2), 73-82,(2010).
- [2] A. Hamdi, Thèse de magister, « Milieu phosphonitrique et extraction de l'uranium » Université Houari Boumèdiene, Alger, (1985).
- [3] D. S Flett, D .R. Spink,"Solvent of non-ferrous metals" Hydrometallurgy, Vol.1, (207-240).p, (1972-1974).
- [4] W. W. Schulz, J. D. Navratil CRP Press, Boca Raton, "The science and technology of tributyl phosphate" Ed, Vol. 1, 335 p, Florida, USA, (1984).
- [5] A. Oubouzar, Thèse de magister « Milieu chlorhydrique et extraction liquide-liquide de l'uranium et du molybdène. Application aux solution réelles », USTHB-Alger, (1983).
- [6] El HABIRI Sid Ahmed, « Extraction liquide -liquide de Samarium (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre(II) par le D2EHPA » PFE, Université de Tlemecen, (2014).
- [7] J. D .Donaldson,D .Beyersmann, "Cobalt and cobalt compounds" Ulmann Encyclopedia of Industrial Chemistry ,2005.
- [8] D.R.Lide ,CRC Hand book of Chemistry and Physics. CRC Press,89thEd ,2008-2009.
- [9] Didi .M.A Elias A, Meddour L, M.Azzouz,Dorohond .M "Physico-chimie des agents complexants organophosphorés " Edition Gama –Isai (1998).
- [10] M .Taube, Siekierski .S, Nukleonika "Synergic extraction of actinides",6, 489, (1961).
- [11] C. A. Blake, J. R. Baes, B .Brown, C.F.Colman, Proc. second. Intern.Conf. Peaceful Uses Atomic energy 28, P.289-298 (1958).
- [12] N.Taoulit "Contribution à l'étude de l'extraction liquide –Gel de l'agent : cinétique, thermodynamique et transport à travers une membrane polymérique et de transport à travers une même srangepolynevqueGel , thèse de magister ,U.B(1999).

- [13] Kil.A. G, « Extraction du Nickel et cadmium par D2EHP A en milieu sulfurique » PFE UB.(1995).
- [14] Techniques d'ingénieur « propriétés du molybdène et des alliages à base de molybdène » (1998) m565.
- [15] H.Brahmi ,W.Hafsaoui « application des complexes inorgano –argileux dopes pour l'élimination des certains composés organiques »mémoire de fin d'études , UB.(2005)
- [16] Encyclopédie encarta 2005 (1993-2004)
- [17] Daniella, P «application des ultrasons aux procédés de transformation des produits agro-alimentaires » Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse. 2012
- [18] Laugier, F, “Les ultrasons en procédés poly phasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide”. Thèse de doctorat, (2007), Institut National Polytechnique de Toulouse (France).
- [19] Boucherit.A,“Etude de l'extraction liquide-liquide du molybdène par divers agents extractants organophosphorés : Etude de l'influence de l'activation par irradiations micro-ondes et ultrasons”. Thèse de doctorat, (2014), Université Saad Dahlab de Blida (Algérie).
- [20] Chemat.S, “Contribution à l'étude de l'extraction de la carvone et du limonène à partir des grains de carvi selon les procédés conventionnels, ultrasons et chauffage micro-ondes : Application à l'extraction de polluants organiques de type PCBs et à l'oxydation des acides humiques”. Thèse de doctorat, (2005), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger (Algérie).
- [21] Veillet, S, “Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre Tradition et Innovation”,Thèse de doctorat, (2010), Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse (France).
- [22] Sawant .S.S, Anusz M.A,Chavan .M.B “ separation of molybdenum (VI) by extraction with n-octylanilinefromhydrochloricacid medium” département de chimie, Shivaji Université Kollhapur -416004, l'Inde (1996).
- [23] Robbert .P, Scharff.J.P, chimie industrielle 2^{ème} Edition sciences Sup DUNOD (2002).

[24] Jeffery .G.H, Bassett .J,Mendham.J, denny .r.c, “Vogal’s text book ofquantative chemical analysis”, new edition (1989).

[25] M.Bentahar,D.Moualoudj “Extraction liquide-liquide du molybdène par le tri-n-butyle phosphate” .PFE ,UB (2004).

[26] Sato,W,H , Suzuki « liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) from aqueous solutions by high molecular weight anions » sol Extra ,Ion ,vol 4 , n°5 ,(1986) 987-998

[27] Sato,W ,H et Suzuki “liquid–liquid extraction of molybdenum (VI) fromaqueous acid solutions by TBP and TOPO “ hydrometallurgy , vol 23 n° 2-3 (1990) 297-308

[28] Nabil Abelazid, « extraction liquide-liquide du molybdène par le MOPPA, modélisation par la méthode des plan factoriels » ,PFE, université de Blida -1(2007).

[29]AzoutDjallila , « extraction liquide-liquide du molybdène par le tri-n-octyl phosphine par la méthode classique et sous irradiations micro-ondes : modélisation par la méthode des plans factoriels » PFE, Université de Blida -1 (2015).

Liste des figures

Figure 1.4.1 : Domaines de fréquences des sons.....	18
Figure 1.3.2 : Schéma des dispositifs à ultrasons : bac et sonde.....	21
Figure 1.3.3. Gamme de nouveaux appareillages développée par la société REUS (France)	22
Figure A.1 : schéma de dispositifs à ultrasons : bac utilisé pour la réalisation des expériences.....	23
Figure 2.1 : Principe de simulation.....	28
Figure 3.1 : courbe d'étalonnage.....	35
Figure 3.2 : Effet du temps des irradiations ultrasons sur la température.....	36
Figure 3.3 : Influence du temps des irradiations sur le coefficient de distribution.....	37
Figure 3.4 : Influence de temps sur le coefficient de distribution.....	37
Figure 3.5 : Influence du temps des irradiations sur le rendement d'extraction.....	38
Fig. 3.6 : Rendement théorique en fonction du rendement expérimental sous irradiations ultrasons.....	42

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.....	11
Tableau 1.2 : Propriétés physico–chimiques du TOPO.....	12
Tableau 1.3 :Propriétés physico–chimiques du molybdène.....	15
Tableau 1.4.1 : applications des ultrasons dans de nombreux domaines.....	24
Tableau 2.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés	26
Tableau 2.2 : Relation entre les valeurs réduites et les conditions opératoires.....	30
Tableau 3.1:Résultats de l'extraction du molybdène sous irradiations ultrasons.....	39
Tableau 3.2 : Valeurs des rendements pour la détermination des polynômes	40
Tableau 3.3 : Comparaison entre les rendements obtenus expérimentalement et ceux calculés à partir des corrélations de simulation.....	41

Listes des symboles , abréviations et notations

μ : Potentiel chimique

aqu: Aqueuse

org : Organique

μ° : Potentiel chimique standard

a : Activité chimique de M

M : Métal

T : Température en °C ou K

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}$)

P : Constante de partition

D : Coefficient de distribution

R :Rendement (%)

L: Une espèce aqueuse (éventuellement chargée).

E: L'extractant dans la phase organique

M^{+m} : L'ion métallique à extraire.

X^- : L'anion qui lui est associé.

TOPO : Oxyde phosphine de octyl

A : Absorbance

ε : Coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$

C : La concentration de la solution en mol.L^{-1}

$\overline{[Mo]}_{org}$: Concentration du molybdène en phase organique après extraction(mol/L)

$[Mo]_{in}$: Concentration initiale du molybdène (mol/L)

$[Mo]_{org}$: Concentration du molybdène en phase organique après extraction (mol/L)

R_{theo} : Rendement théorique(%)

R_{exp} : Rendement expérimentale(%)

D₂EHPA : L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique

TBP: Tributylphosphate

