

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة استخلاص الموليبيدينوم باستعمال طريقة استخلاص سائل-سائل لمعدن الموليبيدينوم (VI) وهذا باستعمال قاعدة من قواعد شيف من نوع أنيلين سيليسيلين.

ولقد تم الاستخلاص باستعمال طريقتين: الطريقة التقليدية وتحت اشعاعات الموجات الصغرى.

تمت دراسة مردود الاستخلاص وفعالتركيز الموليبيدينوم، وتركيز حمض كلور الماء، وتركيز الأنيلينسيليسيلين، وهذا باستخدام طريقة خطة العوامل، كما تمت ايضا الدراسة الحركية وتعيين وقت توازن الاستخلاص لكلا الطريقتين.

فبالنسبة للاستخلاص تحت إشعاعات الموجات الصغرى، تم الوصول إلى وقت التوازن في فترة زمنية قصيرة جداً تصل إلى 10 ثوانٍ عن زمن الاستخلاص بالطريقة التقليدية والذي بلغ 10 دقائق.

من خلال النتائج المتحصل عليها وجدنا ان مردود استخلاص الموليبيدينوم يختلف باختلاف تركيز الموليبيدينوم وتركيز الحمض وتركيز قاعدة شيف، فلقد أعطى الاستخلاص تحت إشعاعات الموجات الصغرى مردوداً مماثلاً لذلك الذي تم الحصول عليه بواسطة طريقة الاستخلاص التقليدية مع تركيز منخفض من الموليبيدينوم.

بالنسبة لتركيز 10^{-4} مولال من الموليبيدينوم متحصلنا على مردود يساوي 96.42 % في الاستخلاص تحت إشعاعات الموجات الصغرى و 97.03 % في الاستخلاص التقليدي، اما بالنسبة لتركيز 10^{-2} مولال ، فإن مردود الاستخلاص بلغ 99.85 %.



Four à micro-onde



Spectrophotomètre



Balance analytique

Listes des figures

Liste des tableaux

Introduction général..... 1

Chapitre I : Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux et sur le molybdène

A) Extraction liquide-liquide des métaux 3

A-1) Introduction 3

A-2) Principe de l'extraction liquide-liquide..... 4

A-3) Evaluation du pouvoir d'extraction 5

3-1 Coefficient de partition 5

3.2. Loi de distribution ou coefficient de distribution..... 6

3-3) Facteur de séparation 6

3-4) Rendement d'extraction..... 7

A-4) Les différents systèmes d'extraction 7

4.1) Extraction par échange de cations..... 7

4.2) Extraction par échange d'anion 8

4-3) Extraction par chélation..... 8

4-4) Extraction par solvant..... 9

A.5. Choix du diluant..... 9

A.6) Aspects cinétiques 10

A.7) Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide..... 10

A.8) Application de l'extraction liquide-liquide..... 10

B) Généralités sur le molybdène 11

B.1) Historique..... 11

B.2) Généralité..... 12

B.3) Utilisation du molybdène..... 14

B.4) Molybdène en solution..... 14

C) Etude bibliographique sur l'extraction liquide-liquide du molybdène 16

Chapitre II: Généralités sur les bases de Schiff et sur l'anilinesalicydène en particulier

A) Généralités..... 18

A-1) Synthèse générale d'une base de Schiff 18

A.2) Mécanisme réactionnel d'une base de Schiff 19

A.3) Classification des bases de Schiff..... 19

B) Synthèse et caractérisation de l'anilinesalicylidène	21
B.1) Synthèse de l'anilinesalicylidène (HSA)	21
B.1.1) Mode opératoire	22
B.2.2 : Caractérisation de la salicylidéneaniline	22
C) Application des bases de Schiff.....	23

Chapitre III : Généralités sur les micro-ondes

A) Historique	24
B) Rayonnement électromagnétique	24
C) Propagation des micro-ondes.....	25
C.1) Structure permettant la propagation.....	25
C.2) Modes de propagation.....	25
D) Théorie des interactions micro-ondes matières	26
E) Transferts thermiques	27
F) Avantages et inconvénients des micro-ondes	28

Chapitre IV : Méthode et matériels utilisés

A) Introduction	29
B) Dosage du molybdène	29
B.1) Méthode d'analyse	29
C) Méthode des plans factoriels.....	30
C.1) Introduction	30
C.2) Principe du plan factoriel complet à deux niveaux	30
C.3) Notion d'interaction- calcul des effets.....	32
D) Appareillages et réactifs utilisés.....	32
D.1) Appareillages	32
D.2) Réactifs utilisés	33
E) Détermination de la courbe d'étalonnage :	33
F) Modes opératoires.....	34
F.1) Etude cinétique	34
F.2) Préparation des phases.....	34
F.3) Méthode d'extraction	35
F.3-1) Extractions sous irradiations micro-ondes	35
F.3.2) Extraction conventionnelle	35
F.4) Extraction du molybdène par la base de Schiff : Anilinesalicylidène.....	35

F.4.1) Extraction du molybdène sous irradiations micro-ondes.....	36
F.4.2) Extraction du molybdène par la méthode d'extraction conventionnelle	36

Chapitre V : Résultats et discussions

A) Résultats de calcul	37
B) Dosage du molybdène	37
B.1) Principe	37
B.2) Courbe d'étalonnage	38
C) Cinétique en extraction conventionnelle	39
C.1) Influence du temps d'agitation sur la cinétique sur le coefficient de distribution	39
C.2) Influence du temps d'agitation sur le rendement.....	43
D) Influence du temps d'irradiation sur la température.....	47
E) Cinétique sous irradiations micro-ondes.....	47
E.1) Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution	47
E.2) Influence de temps d'irradiation sur le rendement.....	52
F) Variation des rendements d'extractions du molybdène	56
F.1) Interprétations.....	56

Chapitre VI : Méthode de simulation du procédé d'extraction

A) But de la simulation du procédé d'extraction	57
B) Conditions opératoires en valeurs réelles et réduites.....	57
B.1) Simulation de l'extraction sous irradiations micro-ondes	57
B.2) Simulation de l'extraction en extraction conventionnelle	58
Conclusion générale	59
Références bibliographiques	61

ANNEXES

Introduction générale

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier ; bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans différents domaines industriels.

Les métaux se présentent parfois à l'état pur, mais ils sont la plupart du temps mélangés à d'autres éléments. Pour qu'ils puissent être utilisés, ils doivent être séparés et dissociés des autres éléments. Cependant, de nombreuses techniques séparatives ont été développées durant ses dernières années (extraction, adsorption, filtration.....).

L'extraction liquide-liquide ou par solvant constitue une technique de choix permettant l'exploitation des minerais pauvres et la récupération d'éléments métalliques divers. Les nombreux ouvrages et publications rapportés dans ce domaine mettent en relief l'étendue de son efficacité ainsi que l'importance qu'elle revêt, aussi bien en recherche, dans les laboratoires de chimie analytique que dans l'industrie [1-5].

Un grand intérêt est porté à la synthèse et l'application des bases de Schiff vue la simplicité de leurs méthodes de préparations, leur grande stabilité thermique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide [2].

Dans le présent travail, une base de Schiff de typesalicylidèneanilineà été utilisée comme extractant du molybdène.Cette base de Schiff a soulevé des recherches intéressantes dans différents domaines (pharmaceutiques, biologiques, chimiques).

Le molybdène a été choisi comme métal vue sa grande importance dans l'environnement et dans l'industrie. De nombreux travaux ont déjà porté sur son extraction par divers extractants.

Dans ce travail, nous avons voulu testé une base de Schiff telle que la salicylidèneaniline pour l'extraction du molybdène. L'extraction liquide-liquide assistée par les micro-ondes a aussi étéutilisée.

Outre l'introduction et la conclusion générale, le travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante:

Le chapitre I énoncera des généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux, des généralités sur le molybdène et une synthèse bibliographique sur son extraction.

Dans le second chapitre, nous présenterons d'une manière générale les bases de Schiff et la silicylidèneaniline en particulier : synthèse et caractérisation.

Le troisième chapitre est consacré à des généralités sur les ondes micro-ondes.

L'élaboration des différents résultats et la méthode de simulation établit ainsi que leurs interprétations, feront l'objet du quatrième et dernier chapitre.

Une conclusion générale soulignera les principaux résultats obtenus dans ce travail.

A) Extraction liquide-liquide des métaux

A-1) Introduction

L'extraction liquide-liquide représente une opération unitaire de génie chimique. L'extraction est parmi les méthodes les plus utilisées en analyse pour séparer les mélanges. Elles reposent sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases non-miscibles entre elles. L'extraction liquide-liquide se base essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré. C'est une méthode de purification basée sur la différence de solubilité d'un soluté dans deux phases non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique [3].

- La phase organique, ou solvant, est constituée le plus souvent d'un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant, permettant d'augmenter la solubilité de l'extractant ou la sélectivité de l'extraction,
- Une phase aqueuse, qui est une solution aqueuse métallique, peut exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres.

L'extractant interagit avec l'espèce à extraire et favorise sa solubilisation en phase organique. La phase organique est un mélange d'extractant et de diluant. C'est l'extractant qui réagit avec le soluté à extraire. Différentes classes d'extractants ont été proposées en fonction de leur mécanisme de réaction chimique avec le soluté [4].

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, telles que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas, elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [5] :

- La séparation des constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques)
- La séparation azéotropique
- La séparation des composés thermosensibles ou instables (antibiotiques)

- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

A-2) Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est fondée sur la distribution inégale d'un soluté entre deux solvants en fonction de sa solubilité dans chacun d'entre eux. Elle permet de récupérer, avec une grande sélectivité, un élément chimique présent dans un mélange complexe ou un matériau, afin de le recycler.

Généralement, on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné comme l'extrait, la solution d'alimentation ayant perdue la majeure partie de ces mêmes constituants est appelé raffinat.

En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- ❖ une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les soluté(s) sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant ; à l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.
- ❖ après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) par décantation naturelle [6].

Durant ce processus, il y'a augmentation du potentiel chimique du soluté dans la phase organique et une diminution de celle-ci dans la phase aqueuse. A l'équilibre, il y'a égalité du potentiel chimique du soluté entre les deux phases ; donc par définition [7] :

$$\mu_{\text{aq}} = \mu_{\text{org}} \quad \text{Equation I.1}$$

avec :

$$\mu_{\text{aq}} = \mu_{\text{aq}}^0 + RT \ln a_{\text{aq}} \quad \text{Equation I.2}$$

$$\mu_{\text{org}} = \mu_{\text{org}}^0 + RT \ln a_{\text{org}} \quad \text{Equation I.3}$$

et

$$\frac{a_{org}}{a_{aq}} = \frac{e^{(\Delta\mu^\circ)}}{RT} = P \text{ Equation I.4}$$

avec :

a : Activité chimique de M

μ^0 : potentiel chimique standard

$(\Delta\mu_M^0)/RT$: enthalpie libre 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/K)

P : constante de partage

A-3) Evaluation du pouvoir d'extraction

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " D ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction " R " [5].

3-1 Coefficient de partition

Le coefficient de partition « P » est donné par la formule suivante

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \exp (\Delta\mu_i/RT) \text{ Equation I.5}$$

où :

$\Delta\mu_i$: représente l'énergie de transfert du soluté « i » d'une phase à l'autre.

a_i : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par :

$$a_i = \gamma \times C_i \text{ Equation I.6}$$

d'où

γ : coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i.

3.2. Loi de distribution ou coefficient de distribution

Le coefficient de distribution ou de partage « D » qui sert à évaluer le degré d'extraction représente le rapport de la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat de l'élément métallique « M » [5] :

$$D = \frac{C_{Maq}}{C_{Morg}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \text{Equation I.7}$$

avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \text{Equation I.8}$$

où :

“j” représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j coefficient stœchiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution « D » dépend de plusieurs facteurs : la température, le rapport des volumes V_{aq} / V_{org} , la concentration de l'extractant, le pH initial de la phase aqueuse, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases [8].

3-3) Facteur de séparation

Pour la séparation de deux solutés 1 et 2, on doit prendre compte de la sélectivité du solvant pour le soluté 2 par rapport à celle du soluté 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation.

β = facteur de séparation

$$\beta = \frac{C_1/C_2}{\bar{C}_1/\bar{C}_2} = \frac{m_1}{m_2} \text{Equation I.9}$$

C_1 = concentration du soluté 1 dans la phase aqueuse

C_2 = concentration du soluté 2 dans la phase aqueuse

\bar{C}_1 = concentration du soluté 1 dans la phase organique

\bar{C}_2 = concentration du soluté 2 dans la phase organique

Plus le facteur de séparation est élevé plus les deux solutés sont facile à séparer. Donc le choix d'un extractant pour l'extraction par solvant est conditionné par des facteurs de séparation satisfaisants [9].

3-4) Rendement d'extraction

Le rendement de l'extraction liquide-liquide peut être défini par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_{org}V_{org}}{C_{org}V_{org} + C_{aq}V_{aq}} \times 100 \text{ Equation I.10}$$

Cette relation peut être écrite en fonction du coefficient de distribution, on a :

$$R(\%) = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \times 100 \quad \text{Equation I.11}$$

Dans le cas où on a des volumes aqueux et organique identiques, l'expression du rendement devient :

$$R(\%) = \frac{D}{D+1} \times 100 \text{ Equation I.12}$$

A-4) Les différents systèmes d'extraction

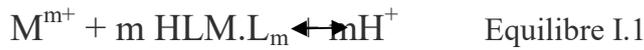
Le processus d'extraction simple est basé sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants ; on distingue généralement quatre types d'extraction :

- Extraction par échange de cations ;
- Extraction par échange d'anions ;
- Extraction de solvation ;
- Extraction de chélation.

4.1) Extraction par échange de cations

Dans cette étape l'extraction se fait par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ses derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide (HL) s'écrit selon l'équilibre de la manière suivante :



L'expression de la constante d'équilibre est:

$$K = \frac{[ML_m][H^+]^m}{[M^{m+}][HL]^m} \quad \text{Equation I.13}$$

et le coefficient de distribution s'écrit :

$$D = \frac{[ML_m]}{[M^{m+}]} \quad \text{Equation I.14}$$

d'où

$$\log D = \log K + m\text{pH} + \log [HL] \quad \text{Equation I.15}$$

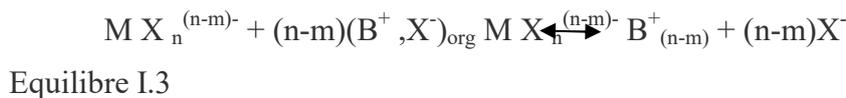
La courbe $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log [HL])$, nous renseigne sur le nombre de protons échangés et par conséquent sur la nature du complexe métallique extrait [10].

4.2) Extraction par échange d'anion

Dans plus part des cas, l'interaction entre un cation métallique M^{m+} et un anion minéral X^- peut donner naissance à une espèce anionique.



L'extraction en phase organique se fait par un extractant échangeur d'anion (B^+ , X^-) ; l'équilibre s'écrit :



4-3) Extraction par chélation

Dans ce système, le métal est extrait sous forme d'un chélate métallique très stable. L'extractant réagit comme échangeur de cations et comme solvant.

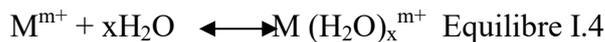
Dans un tel extractant, l'hydrogène acide est remplacé par une charge de cation métallique à extraire et les atomes donneurs d'électrons saturant les sites de coordination du cation. Cette famille d'extractant comprend : les hydroxy-oximes, la 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés (oximes), les thiocarbonates et les dicétones.

Les équilibres mis en jeu par ces extractants sont identiques aux équilibres qui décrivent l'extraction par les échangeurs de cations [11].

4-4) Extraction par solvant

Dans cette méthode, l'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des immixtions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse tels que : (O, N, S, P).

L'espèce extraite se trouve solvaté sous forme moléculaire électriquement neutre. La réaction d'extraction d'un cation M^{m+} par ce type d'extraction s'écrit :



L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera plus forte si la concentration en extractant E sera élevée [11].

A.5. Choix du diluant

Les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique non miscible à la phase aqueuse, sont :

- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre la phase organique et la phase aqueuse.
- Le bon pouvoir solvant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- La faible volatilité
- La faible viscosité
- Le point éclair élevé.

Le solvant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction dans quelque cas [12].

A.6) Aspects cinétiques

Les procédés de séparation liquide-liquide se basent en général sur les données thermodynamiques, mais ne fournissent aucune information sur la vitesse à laquelle s'effectue le transfert du soluté d'une phase à une autre.

En générale, le transfert de cette extraction a été considérée comme un processus de diffusion entre deux phases qui dépendent des étapes successives suivantes [13] :

- ❖ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase alimentée ;
- ❖ La diffusion à travers les films d'interface;
- ❖ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase extractante.

Dans le cas où le temps d'agitation est accéléré, il est important après équilibre de séparer les deux phases assez rapidement. Pour éviter la formation de mousse, la tension superficielle entre les deux phases doit être gardée aussi faible que possible. En tenant compte de la différence assez importante de la viscosité et de la masse volumique [11].

A.7) Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

Avantages :

- Production élevée avec moins de consommation d'énergie
- Sélectivité
- Traitement des produits thermosensibles

Inconvénients :

- Perte d'extractant (par entraînement de la phase aqueuse)
- Perte de solvant organique
- Formation d'une troisième phase

A.8) Application de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est utilisée dans de nombreux domaines industriels voir tableau (I.1).

Tableau I.1: Application de l'extraction liquide-liquide

Applications et état d'activité de l'extraction liquide-liquide		
Industrie	Application	Activités
Pétrochimique	Production d'aromatiques Purification du pétrole Alkylation	Optimisation de procédés
Chimique	Synthèse de polymères, fibres Pesticides, herbicides	Optimisation et développement de procédés
Alimentaire et pharmaceutique	Récupérations des antibiotiques, et vitamines Purification des produits génétiques	Optimisation et développement des procédés
Hydro métallurgique	Récupération et purification des métaux	Recherche des solvants plus efficaces
Nucléaire	Traitement des déchets	Développement des procédés
Environnementale	Traitement des eaux polluées Récupération et recyclage de sous produits	Optimisation et développement des procédés

B) Généralités sur le molybdène

B.1) Historique

Les minerais contenant du molybdène sont connus depuis l'antiquité, connu (du grec molybdos signifiant "qui ressemble au plomb"), cet élément a longtemps été confondu avec d'autres éléments comme le graphite ou encore le plomb.

En 1778 Carl Scheele un chimiste suédois en analysant un minéral connu actuellement sous le nom de molybdénite, a obtenu un composé constitué de l'oxyde d'un élément encore inconnu en le séparant du plomb et du graphite : l'oxyde de molybdène.

En 1781, le chimiste suédois Peter Jacob Hjelm devient le premier scientifique à isoler du molybdène métallique à partir de l'oxyde de molybdène.

En 1894, les usines Schneider utilisent le molybdène pour la première fois comme élément d'alliage dans des aciers de blindage.

Longtemps considéré comme métal rare, le molybdène n'a véritablement suscité un intérêt qu'au cours de la première guerre mondiale en tant que substitut du tungstène dans les aciers.

B.2) Généralité

Le molybdène est un élément présent naturellement dans la croûte terrestre sous forme de sulfure (molybdénite MoS_2). C'est un métal blanc-argenté, très dur, obtenu sous forme de poudre en tant que sous-produit du cuivre ou du tungstène. Figurant parmi les métaux de transition dans le tableau périodique sur le sixième groupe (VIA), de symbole Mo, de masse atomique 42, de masse molaire 95,94 g/mol et il possède deux couches électroniques externes incomplètes.

Le métal de molybdène et les alliages à base de molybdène sont largement utilisés pour les applications nécessitant une résistance à haute température. La faible absorption neutronique du molybdène autorise son utilisation, en faibles quantités, aux côtés de l'uranium dans les réacteurs nucléaires.

Le molybdène est un élément dit réfractaire assurant le durcissement, la résistance mécanique et la résistance à la corrosion des alliages auxquels il participe. Il est souvent utilisé avec d'autres métaux tels que : Cr, Nb, Ni, Co, etc... Dans le domaine des alliages, les deux principaux produits d'utilisation sont les aciers inoxydables et les aciers alliés. A l'état naturel, le molybdène se présente sous forme de 07 isotopes représentés sur le tableau (I.2) suivant.

Tableau I.2: Isotopes naturels et artificiels du molybdène [15]

Isotopes stables		Isotopes radioactifs		
Poids moléculaire (gr)	Abondance(%)	Poids moléculaire (g)	Décomposition	Période
92	15,8	90	β^+, γ	5,7h
94	9,00	91	β^+, γ	65s
95	15,7	91	β^+	15,5min
96	16,5	93	γ	6,9h
100	9,6	99	β^-, γ	67h

Le tableau suivant représente les caractéristiques physico-chimiques du molybdène.

Tableau I.3 : propriétés physico-chimiques du molybdène [15]

Propriétés	Valeurs
Structure cristalline	cubique centré
Masse atomique à 20 ⁰ C	95.94
Point de fusion (°C)	2623
Point d'ébullition à 101.3KPa (°C)	4612
Coefficient de dilatation thermique linéaire à 20 ⁰ C (K ⁻¹)	5,1 10 ⁻⁶
Energie de fusion (KJ.mol ⁻¹)	26.4
Energie de vaporisation (KJ.mol ⁻¹)	598
Volume atomique (m ³)	1,53.10 ⁻²⁹
Pression de vapeur à 1800 ⁰ C (Pa)	1.10 ⁻⁴
Chaleur massique à 20 ⁰ C (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	251
Conductivité électrique à 20 ⁰ C (S.m ⁻¹)	18,7.10 ⁶
Conductivité thermique à 20 ⁰ C(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	138

Le molybdène à l'état fondamental possède la configuration électronique : 1s² 2s² 2p⁶, 3s² 3p⁶, 3d¹⁰, 4s² 4p⁶ 4d⁵, 5s¹, et les états d'oxydation 0, I, II, IV, V, et VI. L'état d'oxydation VI est le plus stable ce qui va faire l'objet de notre travail.

Le trioxyde de molybdène MoO₃, formé par calcination du métal, est soluble en solution alcaline, en formant les sels de molybdate et dans les acides minéraux. L'acidification des solutions de molybdate conduit à la formation de précipités avec les cations Ca, Sr, Ba, Cd, Ag, et Pb, qui peuvent se redissoudre lorsque l'acidité augmente [14].

Le molybdène a une propriété d'être très dur. Son procédé de fabrication peut se décomposer en deux étapes

- D'une part un minerai de molybdénite, composé de sulfure de molybdène (MoS₂) a un traitement de grillage à haute température (700⁰C) se transforme en oxyde de molybdène par une réaction de type :



- D'autre part, l'oxyde de molybdène est sublimé à une température de 1100⁰C, puis réduit à l'aide du dihydrogène, ce qui conduit à la formation du molybdène métallique pur. L'équation est de la forme :



En terme de réactivité, à haute température (600⁰C) et sous oxygène, le molybdène se transforme en oxyde de molybdène, suivant la réaction suivant :



Plusieurs complexes molybdène-ligands existent. Les ligands peuvent être indifféremment :

- Minéraux (Cl^- , NO_3^-)
- Organique (EDTA, acide ascorbique)

Dans le cas du molybdène (VI), le complexe est constitué autour de l'ion molybdène MoO_2^{2+} par une réaction de type [15].



B.3) Utilisation du molybdène

Le molybdène est utilisé principalement dans les métallurgies et les alliages, notamment pour l'acier car il augmente la dureté, la résistance aux produits chimiques et la température de fusion de l'acier. Il est utilisé comme :

- Alliages pour les avions, missiles, revêtements de protection des résistances chauffantes, super-aimants, moteurs à réaction.
- Electrode pour les fours électriques de chauffage,
- Catalyseur dans l'industrie
- Lubrifiant
- Pigment dans les peintures, encre, plastique, caoutchouc, dans l'industrie du verre.
- Alliage dentaire pour la réalisation de couronnes, bridges ou châssis métallique
- Engrais

B.4) Molybdène en solution

A l'état d'oxydation (VI), le molybdène se présente sous de nombreuses formes chimiques, qui se répartissent en fonction de la concentration en métal et de l'acidité du milieu [14]. Ses différents états d'oxydation, attribuent au molybdène un comportement très complexe et sous différentes formes d'espèces anioniques, cationiques ou polymériques [15].

En solution, la concentration en métal et le pH de la solution sont les deux facteurs essentiels qui permettent de déterminer le domaine de prédominance des divers ions à faible teneur (inférieure à 10^{-1}M), le molybdène se trouve principalement sous forme monomère, protonée ou non, selon le degré d'acidité de la solution. Pour les concentrations supérieures, les espèces polymérisées interviennent, leur domaine d'existence étant défini par le pH de la solution [14].

Lors de l'acidification des solutions ($\text{pH} < 1$), les espèces monomères ou dimères cationiques commencent à apparaître, respectivement à faible et forte concentration en Molybdène (VI). La réduction électrochimique du molybdène (VI) en milieu acide ; le molybdène (IV) se forme entre les stades (VI) et (III), ne pouvant l'obtenir que par électrolyse, peut stable et se dismute rapidement en Mo^{V} et Mo^{III} [16]. Dans ce milieu le molybdène se trouve sous forme d'acides molybdiques essentiellement cationiques.

En milieu dilué, l'acide molybdique se trouve sous forme de monomère H_2MoO_4 ou $\text{Mo}(\text{OH})_6$ vis-à-vis des acides agissants essentiellement par leurs ions H^+ , l'acide molybdique se conduit en amphotère et donne des cations molybdyles dérivés de Molybdène (VI) [17].

En fonction de l'acidité de la solution initiale, différentes espèces molybdiques sont donc présentés [14] :

- en milieu fortement acide ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_i = 6\text{M}$) : les formes cationiques $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}^{2+}$ ou les formes complexées par les anions sulfates ;
- en milieu faiblement acide ($\text{pH}_{\text{eq}} = 1$) : les formes isopolyanioniques ou hétéropolymolybdiques ;
- en milieu neutre : les ions mono molybdates (MoO_4^{2-}).

En milieu modérément acide ($6 > \text{pH} > 2$), les formes polymérisées anioniques présentes lors de l'acidification de l'ion mono molybdate sont les ions [15]

- $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, et ses formes protonées : $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$;
- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, et sa forme protonée : $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$
- $\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, et ses formes protonées: $\text{HMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$;
- $\text{Mo}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{10-}$;
- $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8-}$.

En milieu fortement acide, les espèces cationiques font leur apparition. A faible concentration en $\text{Mo}(\text{VI})$ ($< 10^{-4}\text{M}$), les espèces monomères HMoO_4^+ et $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2+}$ (ou MoO_2^{2+} , ion molybdényle) sont prédominantes. Lorsque la concentration en métal augmente (de 10^{-3}M à 10^{-1}M), elles sont en équilibre avec les formes dimères : HMo_2O_6^+ , $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_6^{2+}$, et $\text{H}_3\text{Mo}_2\text{O}_6^{3+}$. Ces espèces cationiques se retrouvent généralement complexées par les anions des acides du milieu environnant.

En solution faiblement acide, dans le domaine de $\text{pH} 3 - 6,5$, le molybdène (VI) est présent sous forme d'anions monomères MoO_4^{2-} et HMoO_4^- , et de complexes polyanioniques $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$ [14].

C) Etude bibliographique sur l'extraction liquide-liquide du molybdène

Plusieurs études ont été réalisées sur l'extraction du molybdène par différentes méthodes, dans différents milieux acides et par divers extractants.

En 2006, Thi Hong Nguyen et Man Seung Lee [18] ont étudié l'extraction du molybdène (VI) et du tungstène (VI) à partir de solution de sulfate en utilisant le LIX 63 et le PC 88A. L'extraction a été étudiée en faisant varier le pH de la solution. En utilisant le LIX 63, l'extraction sélective du Mo (VI) par rapport W (VI) dans la plage de pH initiale de 2,0 à 6,0, Thi Hong Nguyen et Man Seung Lee ont obtenus un facteur de séparation de 406. Cependant, il était impossible de séparer le Molybdène (VI) du W (VI) en utilisant le PC 88A dans la même gamme de pH. Le pH d'équilibre était supérieur au pH initial, ce qui suggère un mécanisme de solvatation possible. Le Mo (VI) a été extrait quantitativement par le LIX 63 et il était possible d'obtenir une solution de Molybdène (VI) avec une pureté de 99%.

En 2014, une étude a été élaborée sur l'extraction liquide-liquide du molybdène avec le tri-noctyl phosphine oxyde (TOPO) [15], des résultats satisfaisants de rendements ont été obtenus pour l'extraction sous irradiations micro-ondes. Une augmentation des rendements avec l'augmentation des concentrations des différents paramètres investigués a été obtenue.

C.R. Panda et coll [19], ont étudié l'extraction liquide-liquide du thorium (IV) avec deux bases de Schiff bidentées la N-salicylidène-p-toluidine et la N-salicylidène-p-phénétidine, le calcul des constantes d'équilibre d'extraction des deux extractants a montré une bonne extraction vis-à-vis de ce métal.

G.M. Ritcey [20], a étudié l'effet du diluant sur l'extraction des métaux. Il a constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une réduction de l'efficacité de l'extraction.

Une série des bases de Schiff du type anilinesalicylidène différemment substituées ont été utilisées comme des nouvelles molécules extractantes vis-à-vis de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate dans le chloroforme. Les constantes d'extraction dépendaient de la position du substituant sur la partie aniline.

Nous évoquons enfin comme dernière référence l'étude réalisée par D. Barkat [21] qui concerne l'extraction du cuivre(II) par l'anilinesalicylidène différemment substitué en milieu sulfate. Après l'étude de l'influence du pH et la concentration des bases de Schiff sur

l'extraction du cuivre(II), les constantes d'extraction et de distribution ont été déterminées. Les résultats obtenus ont montré une meilleure extraction lors de l'utilisation de l'anilinesalicylidène non substituée comparé aux autresanilinecalicylidène substitués par les groupements méthyl et méthoxy.

Après les revus cités ci-dessus, montrant l'importance des bases de Schiff bidentées du type anilinesalicydène dans le domaine de l'extraction des métaux, ceci nous a conduit à entreprendre une étude d'extraction liquide-liquide du molybdène par une des bases deSchiff du type anilinesalicylidène. L'étude sera entreprise en extraction conventionnelle qui sera comparée à une extraction sous irradiations micro-ondes.

ChapitreII Généralités sur les bases de Schiff et sur l'anilinesalicylidène en particulier

A) Généralités

Hugo Schiff fut le premier chercheur qui a réalisé la synthèse des composés iminiques en 1864. D'où le nom des bases de Schiff. Ce sont des ligands largement exploités en chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variés dans plusieurs domaines.

Une base de Schiff est toute molécule comportant une fonction imine (C=N). Elle est le produit de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire. A cause de cette réactivité, les imines sont utilisées pour détecter la présence d'un groupement carbonyle dans un composé, et pour former les dérivés cristallins des composés carbonylés. Lorsque le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène, les bases de Schiff possèdent donc pour formule générale $RCH=NR$; la base de Schiff est donc synonyme d'azométhine [23].

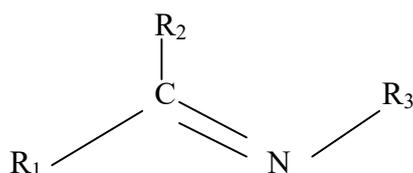


Figure II.1 : structure générale des bases de Schiff. R₁, R₂, R₃ sont des groupements alkyles ou aryles.

A-1) Synthèse générale d'une base de Schiff

Les bases de Schiff qui ont des substituants aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système π , de ce fait la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieure à celle des bases de Schiff aromatiques, mais elles s'intègrent facilement au phénomène d'hydrolyse et se dégradent donc rapidement en milieu aqueux par l'effet de la réaction inverse donnant les réactifs de départ [24].

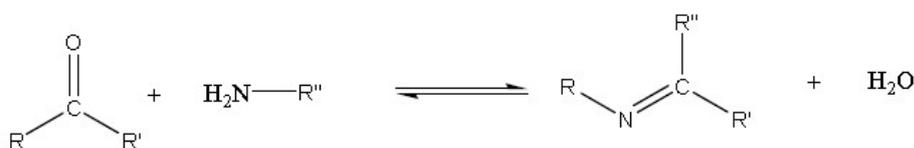


Figure II.2: synthèse générale d'une base de Schiff.

A.2) Mécanisme réactionnel d'une base de Schiff

La synthèse de la base de Schiff se déroule généralement dans un milieu alcoolique et souvent au reflux. Cela consiste à l'ajout nucléophile d'une amine primaire sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone. La transformation hydroxyle (-OH) par un groupement (-OH⁺) dû à la protonation de l'atome d'oxygène peut être éliminé par déplacement du doublet électronique libre de l'azote. La déprotonation conduit à l'ion iminium à l'imine [25].

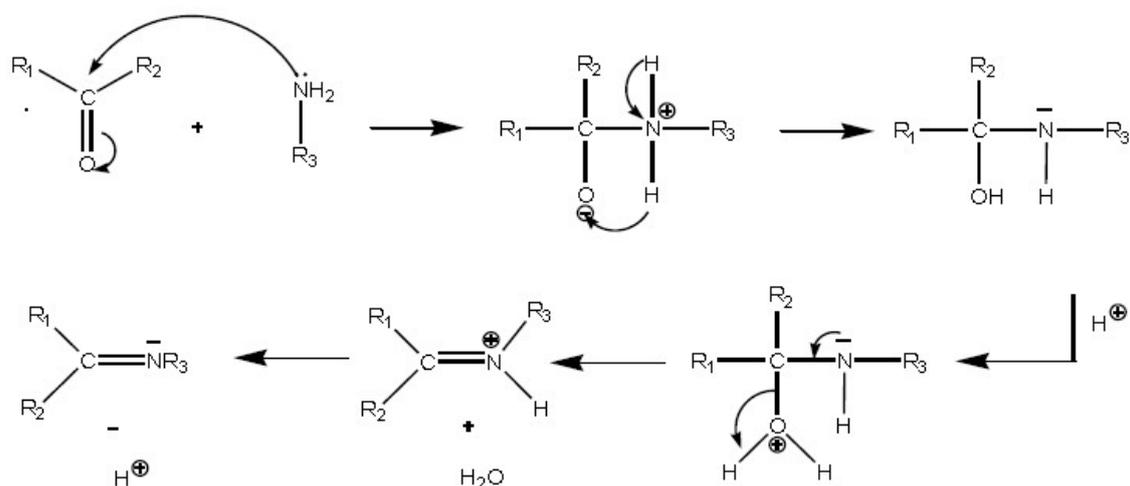


Figure II.3 : Mécanisme de formation d'une base de Schiff

A.3) Classification des bases de Schiff

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites de coordination comme est montré dans le tableau suivant [26] :

Tableau II.1 : Différents types des bases de Schiff

Type	Nature du site de coordination
N	Site de coordination monodentate 1N
NN	Site de coordination bidentate 2N
NON	Site de coordination mixtes tridentates 2N et 1O
NONO	Site de coordination mixtes tétradentates 2N et 2O
NONON	Site de coordination mixtes pentadentates 3N et 2O
OONNNO	Site de coordination mixtes hexadentates 3N et 3O
NONONON	Site de coordination mixtes pentadentates 4N et 3O

Un exemple typique, que l'on peut citer dans ce cas, est celui des bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde comme est représenté sur la figure suivante :

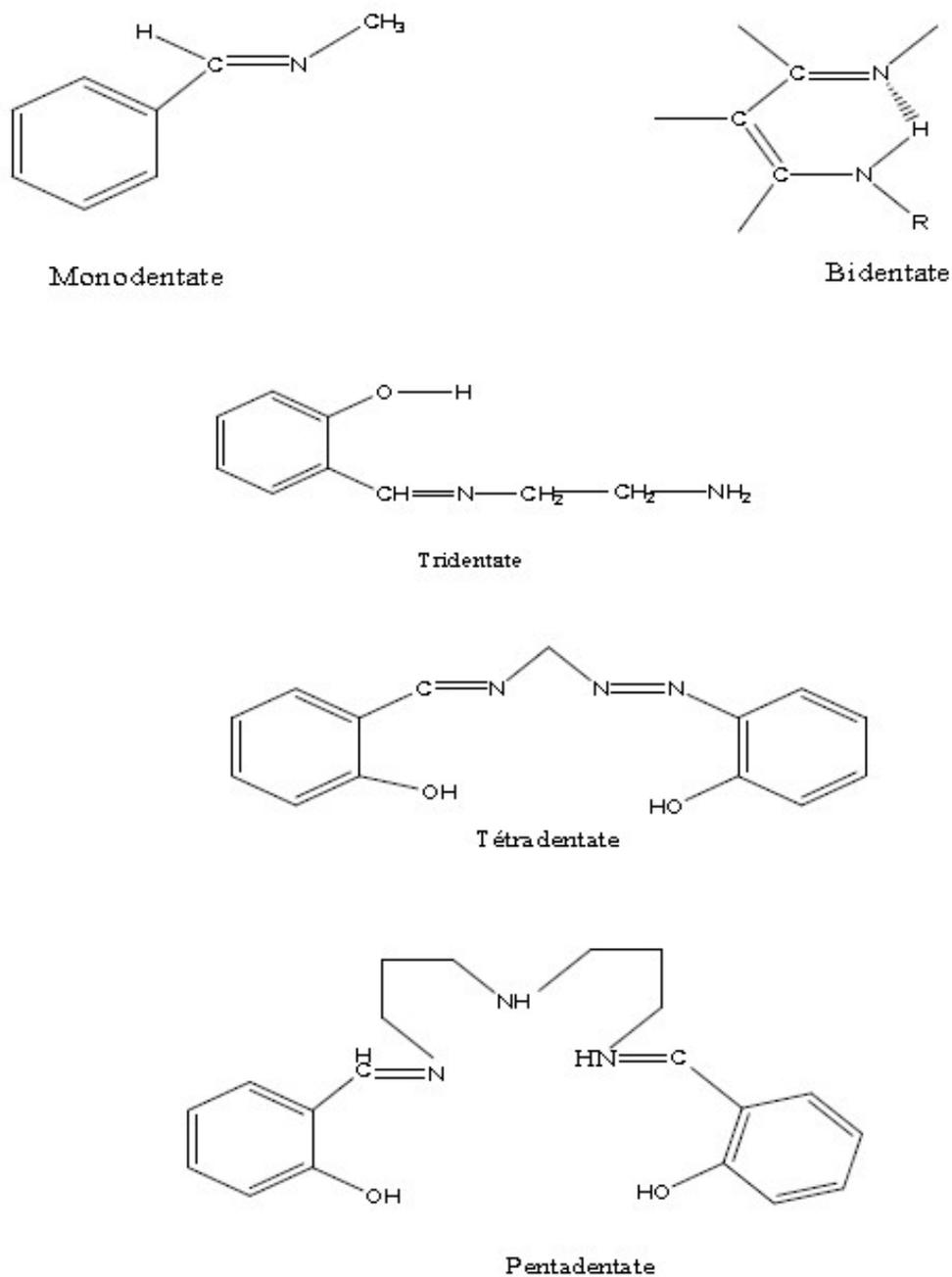


Figure II.4 : Différents types de base deSchiff.

B) Synthèse et caractérisation de l'anilinesalicylidène

B.1) Synthèse de l'anilinesalicylidène (HSA)

La condensation de l'aniline sur l'aldéhyde salicylique a permis d'élaborer la base de Schiff de type salicylidéneaniline [12].

B.1.1) Mode opératoire

La salicylidènaniline a été synthétisée de la manière suivante :

Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur est placées dans un ballon muni, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué.

L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures. Le mélange est ensuite refroidi à une température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporation. Le produit solide obtenu est alors filtré puis recristallisé dans le minimum d'éthanol pur.

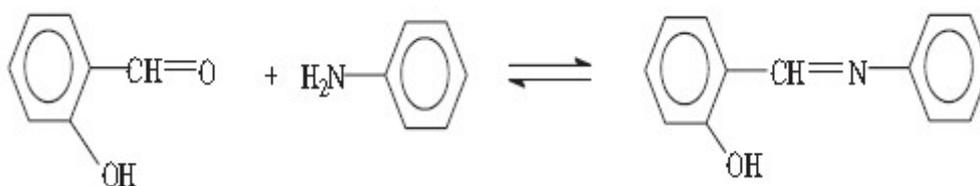


Figure II.5: synthèse de la salicylidènaniline.

B.2.2 : Caractérisation de la salicylidènaniline

La salicylidènaniline est obtenue avec un bon rendement 80%.

Aspect et couleur	Température de fusion (°C)	Spectroscopie IR (cm ⁻¹)	
Cristaux jaunes	50	C-N 1618	OH 3440

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'anilinesalicylidène.

Parmi les bandes les plus importantes caractérisant notre extractant, celles correspondant aux hydroxyles phénolique et azométhine >C=N-.

La bande au voisinage de 3440 cm⁻¹ correspond au OH phénoliques. La vibration de valence de la double liaison >C=N- est caractérisée par une bande au voisinage de 1618 cm⁻¹. Outre ces deux fonctions principales, les bandes observées dans la région 1500-1600 cm⁻¹ sont causées par les vibrations des squelettes >C=C- dans le plan et caractérisent généralement les structures aromatiques. Les vibrations des liaisons C-H des noyaux aromatiques sont caractérisées par deux bandes relativement intenses à 750-686 cm⁻¹ respectivement.

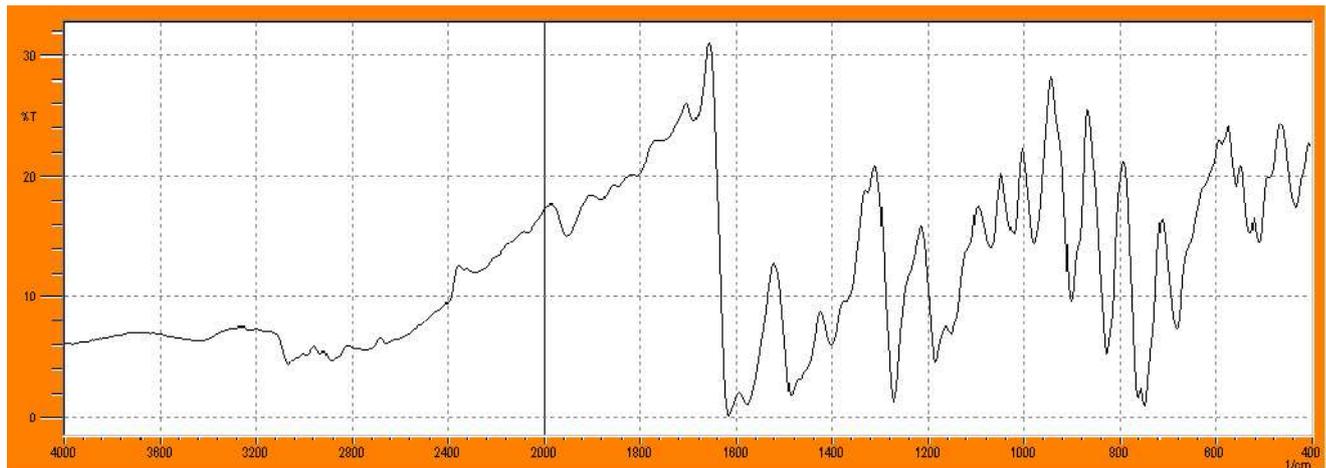


Figure II.6 : Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène (HSA) [27].

C) Application des bases de Schiff[23]

Depuis la découverte des bases de Schiff et de ses complexes, des études ont été entreprises dans différents domaines (chimique, santé, industriel, biologique...), parmi lesquels :

- Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau, et les reins ou certaines formes de cancer) ;
- L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne) ;
- Dans le domaine d'optimisation, le taux de décharge des batteries ainsi leur capacité ;
- Le domaine de la chimie analytique (tirage, précipitation et séparation des métaux) ;
- L'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de la fonction chimique des composés organiques, tels que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaires, les phénols et les hydrocarbures.

A) Historique

En 1946, l'ingénieur américain Percy Spencer a eu l'idée d'utiliser les micro-ondes pour faire cuire ou réchauffer des aliments sous l'effet d'un rayonnement micro-onde.

Bien connu, le chauffage par micro-ondes est utilisé pour la cuisson, le séchage, la stérilisation, l'élaboration de matériaux et de polymères, la vulcanisation du caoutchouc etc....

De nombreuses réactions de synthèse organique sont plus rapidement effectuées dans des fours à micro-ondes domestiques que dans des fours classiques à température identique, soit en quelques minutes au lieu de plusieurs heures, et souvent avec des meilleurs rendements et des meilleures sélectivités.

B) Rayonnement électromagnétique

Connu par un échauffement intense et en profondeur sous l'effet des rayonnements électromagnétiques à très haute fréquence. Dans les fours à micro-ondes, les fréquences usuelles sont situées entre 800 et 3 000 MHz, soit des longueurs d'ondes de l'ordre du décimètre.

Une fréquence spécifique a été attribuée par la législation mondiale aux applications industrielles, médicales et domestiques $\nu = 2\,450$ MHz soit $\lambda = 12,2$ cm qui sera utilisée au cours de notre travail.

Une onde électromagnétique peut être assimilée à un flux de particules sans masse appelées photons. En ce qu'elles se déplacent à la vitesse de la lumière (c_0) dans le vide. Ce dernier est caractérisé par sa longueur d'onde ou par sa fréquence liée par la relation :

$$\lambda = \frac{c_0}{f} = \frac{2\pi c_0}{\omega} \quad \text{Equation III.1}$$

avec :

c_0 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) : célérité de la lumière

λ (m) : longueur d'onde

f (s^{-1} ou Hz) : fréquence

ω ($\text{rad}\cdot\text{S}^{-1}$) : pulsation

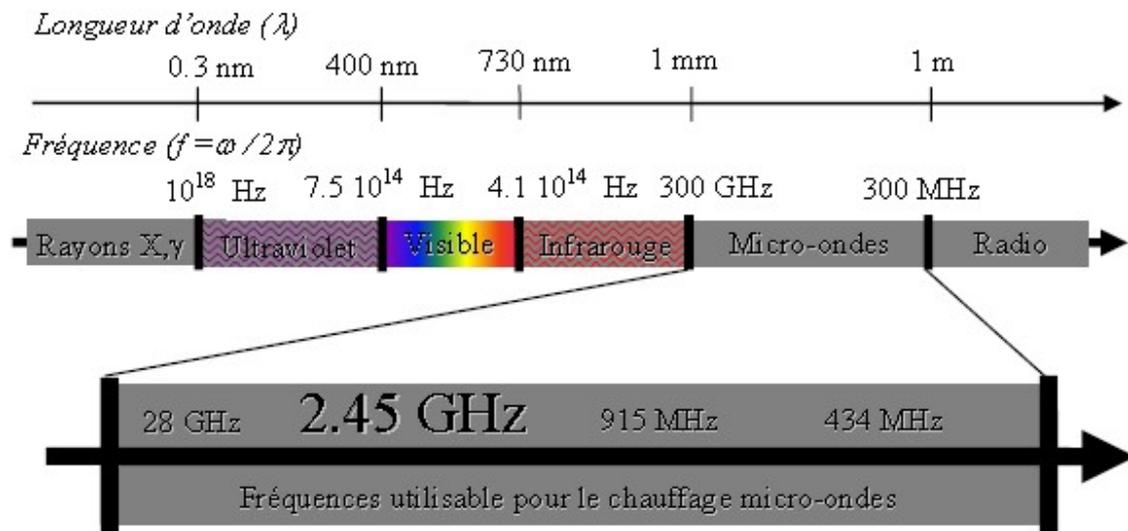


Figure III.1 : Spectre électromagnétique.

C) Propagation des micro-ondes[28]

C.1) Structure permettant la propagation

Il existe un grand nombre de structures, appelées (bifilaires, coaxiales, à bandes, à fentes ou fibres optiques) ou guides d'ondes (diélectriques ou métalliques), qui permettent la propagation guidée des signaux électromagnétiques. Ainsi, les guides d'ondes sont aux cavités ce que les lignes de transmission sont aux télécommunications et aux circuits électroniques.

Ces guides d'ondes sont des tuyaux métalliques, de section cylindrique ou rectangulaire remplis en général par l'air. Les parois conductrices engendrent des réflexions multiples de l'onde qui imposent une certaine distribution des champs à l'intérieur du guide et des courants de conduction à la surface de ses parois.

C.2) Modes de propagation

La propagation d'une onde peut se faire selon deux modes fondamentaux de polarisation suite aux réflexions multiples sur les parois :

- Le mode TE (Transverse Electrique) : le champ électrique est perpendiculaire à la direction de propagation et le champ magnétique se trouve alors dans le plan perpendiculaire au champ électrique.

- Le mode TM (Transverse Magnétique) : le champ magnétique est perpendiculaire à la direction de propagation et le champ électrique se trouve alors dans le plan perpendiculaire au champ magnétique.

D) Théorie des interactions micro-ondesmatières[29]

- Lorsque la matière est irradiée par une onde électromagnétique, plusieurs comportements sont possibles:
- Le matériau est transparent, l'onde électromagnétique est transmise sans perte d'énergie.
- Le matériau est absorbant, une fraction plus ou moins importante de l'énergie de l'onde est absorbée.
- Le matériau est opaque, l'onde est réfléchie.

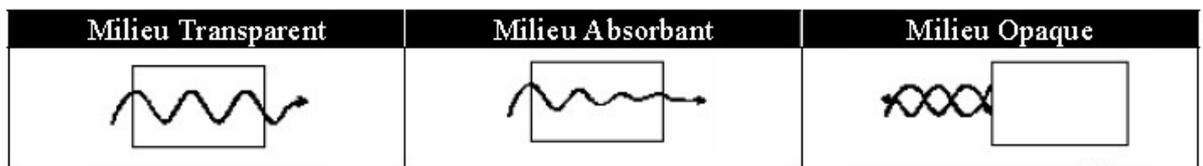


Figure III.2:Comportement de la matière vis-à-vis d'une onde électromagnétique.

L'origine de ces différents comportements est liée à la nature de la matière qui est constituée de charges mobiles (caractérisées par une conduction σ) et par des charges fixes (caractérisées par la permittivité complexe : ϵ^*) pouvant s'orienter plus ou moins sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique.

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu peut conduire à un transfert d'énergie. Ainsi l'application d'un champ alternatif fait osciller ces charges qui peuvent suivant les fréquences devenir trop grandes et ne plus suivre la fréquence du champ appliqué.

Il y a alors un déphasage entre le champ d'excitation et la réponse. C'est ce déphasage qui va être à l'origine de l'absorption de l'énergie engendrant le chauffage.

E) Transferts thermiques

Le chauffage par micro-ondes présente des différences fondamentales avec le chauffage conventionnel.

- cas du chauffage conventionnel, les longueurs d'ondes associées au transfert d'énergie entre les ondes électromagnétiques et la matière sont de l'ordre du micromètre. Ce qui a provoqué par conséquent un chauffage de surface du matériau, ce dernier va assurer la diffusion thermique dans tout le volume et homogénéiser la température.
- contrairement au chauffage par micro-ondes, les longueurs d'ondes sont de l'ordre de la centaine de millimètres. L'énergie électromagnétique va pénétrer dans le matériau en s'atténuant sous l'effet des pertes et en créant de la chaleur. Ce phénomène mène la conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur dans tout le volume de la pièce à chauffer si la profondeur de pénétration est du même ordre de grandeur que sa dimension.

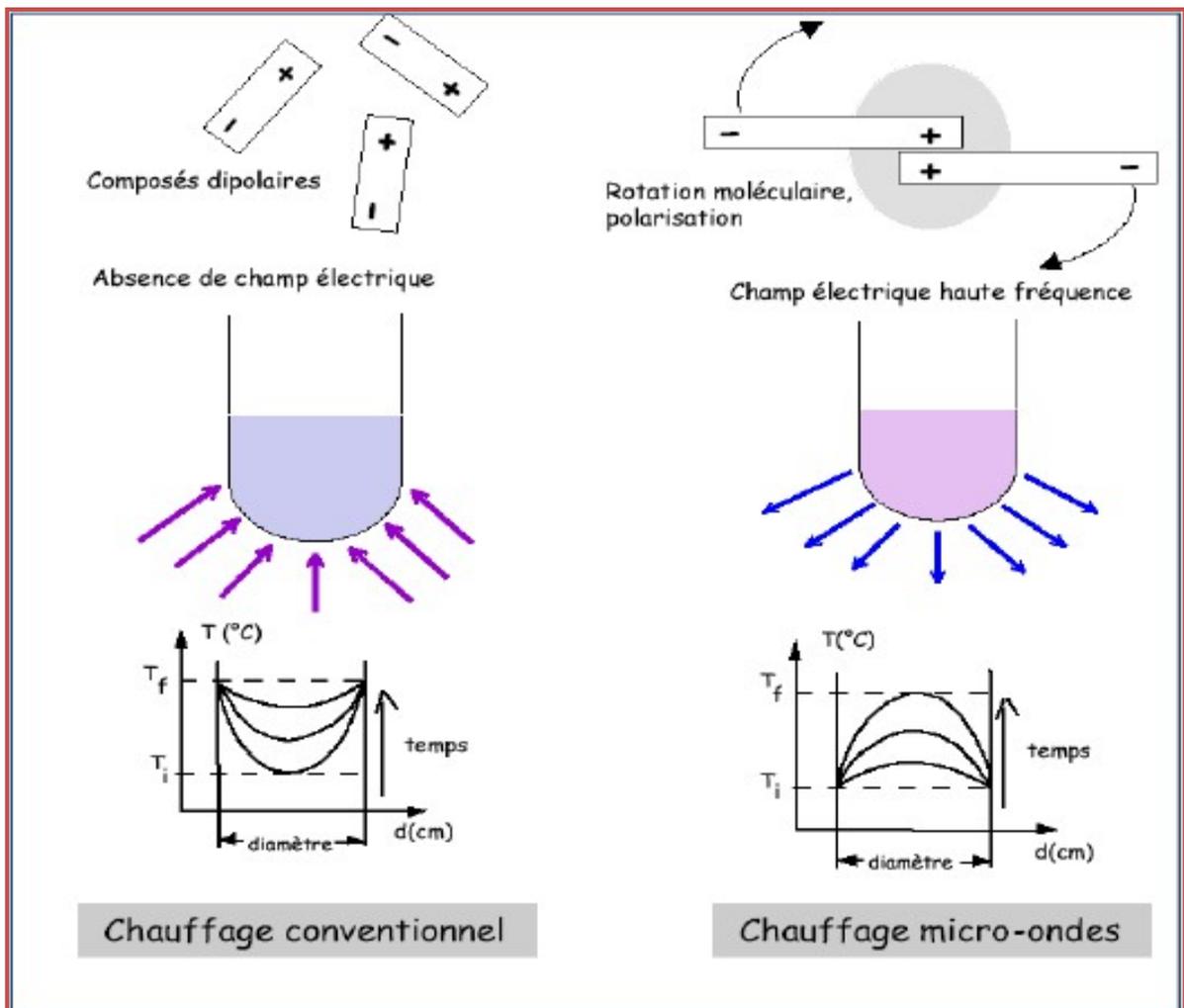


Figure III.3 : Transfert thermique sous les deux modes de chauffage.

F) Avantages et inconvénients des micro-ondes

Avantages :

- Amélioration des rendements ;
- Amélioration des sélectivités ;
- Réduction des temps de chauffage ;
- Possibilité de travailler au-dessus du point d'ébullition des solvants ;
- Température uniforme dans le réacteur ;
- Possibilité de travailler sans solvant ;
- Vitesse de réaction plus élevée.

Inconvénients :

- Coût élevé de l'investissement ;
- Des précautions spéciales de sécurité sont exigées pour éviter les fuites de radiations ;
- Protection nécessaire des équipements électroniques utilisés dans ce type de chauffage contre les facteurs de l'environnement de l'usine : humidité, atmosphère chaude et corrosive.

A) Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous présentons l'ensemble des matériels, des réactifs utilisés et des expériences mises en œuvre au niveau du laboratoire :

- L'élaboration de la courbe d'étalonnage par le dosage du molybdène
- Préparation de la phase aqueuse et de la phase organique
- Etude cinétique pour la détermination du temps d'équilibre
- L'extraction conventionnelle du molybdène
- L'extraction sous irradiation micro-ondes du molybdène

On a aussi expliqué la méthode d'analyse par spectrométrie UV-Visible qui nous a permis d'obtenir la courbe d'étalonnage. Nous avons aussi explicité la méthode de calcul du rendement d'extraction du molybdène. La modélisation par la méthode des « plans factoriels » a aussi été présentée.

B) Dosage du molybdène

B.1) Méthode d'analyse

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qui permet de déterminer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. Cette dernière dépend de la nature et de la concentration de la substance chimique ainsi que de la longueur d'onde. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration d'une solution :

$$A = \epsilon.l.C$$

Equation IV.1

Avec :

- A : absorbance (-)
- ϵ : coefficient d'absorption molaire en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- C : la concentration de la solution en mol/l

La densité optique de la solution mère a été déterminée par un spectrophotomètre (UV-Visible) étalonné à une longueur d'onde d'absorption maximale de 460 nm.

C) Méthode des plans factoriels

C.1) Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, X_i [30].

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 et aussi prédire les modifications du système.

Les plans factoriels complets et fractionnaires à deux niveaux sont basés sur des modèles mathématiques du premier degré, ils couvrent la plupart des besoins des expérimentateurs et ils sont employés dans la majorité des cas par leurs simplicités [30].

Une expérience en modèle mathématique peut être représentée de la manière suivante (figIV.1)

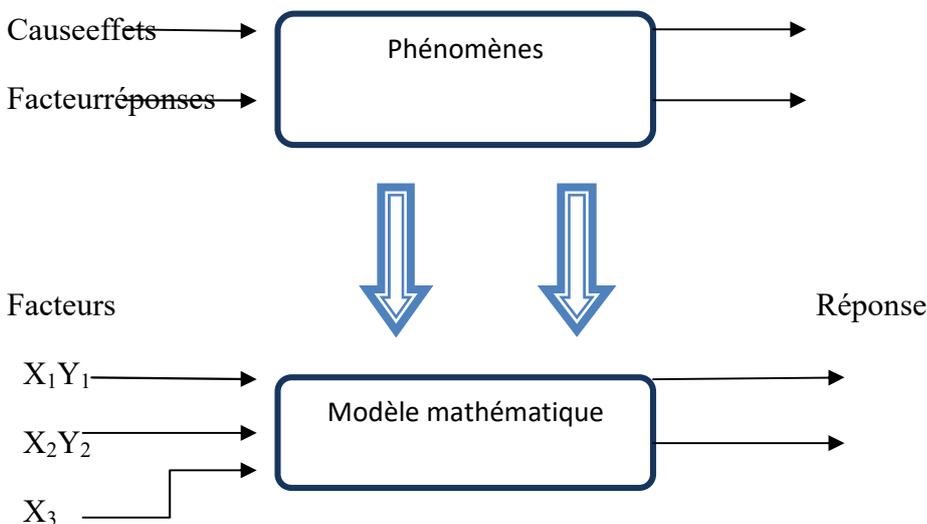


Figure IV.1 : Principe de la modélisation.

C.2) Principe du plan factoriel complet à deux niveaux

Le plan factoriel permet de réduire la complexité du nombre d'expériences, de modéliser et d'optimiser une étude. Le plan factoriel est dit à deux niveaux (2^n), car chaque facteur est étudié pour deux extrémités de variation.

avec n : le nombre de facteurs à faire varier.

Dans notre étude, 3 facteurs ont été variés d'où un plan 2^3 , c'est-à-dire 8 expériences au minimum à réaliser avec deux niveaux pour chaque facteur.

Ces facteurs varient entre un niveau haut (+1) et un niveau bas (-1). L'étude de la variation du rendement avec les paramètres opératoires (M, B, A) est exprimée par le modèle mathématique suivante :

$$R(\%) = a_0 + a_1 M + a_2 A + a_3 B + a_{12} MB + a_{13} MA + a_{23} BA + a_{123} MBA \quad \text{Equation IV.2}$$

avec: M : molybdène A: acide chlorhydrique B: anilinesalicylidène

et: $a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{123}$ des constants à déterminer.

Cette relation peut être écrite avec des variables réduites (adimensionnelles) X_1, X_2, X_3 :

$$R(\%) = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{23} X_2 X_3 + A_{13} X_1 X_3 + A_{123} X_1 X_2 X_3 \quad \text{Equation IV.3}$$

Avec:

$$X_1 = \frac{[M - (M_{\max} + M_{\min})/2]}{(M_{\max} - M_{\min})/2} \quad \text{Equation IV.4}$$

$$X_2 = \frac{[B - (B_{\max} + B_{\min})/2]}{(B_{\max} - B_{\min})/2} \quad \text{Equation IV.5}$$

$$X_3 = \frac{[A - (A_{\max} + A_{\min})/2]}{(A_{\max} - A_{\min})/2} \quad \text{Equation IV.6}$$

Les valeurs des coefficients A_1, A_2, A_3 nous permettent d'évaluer l'influence des variables X_1, X_2, X_3 et les coefficients $A_{12}, A_{13}, A_{23}, A_{123}$ nous donnent l'influence combinée entre deux ou plusieurs facteurs (M, B, A). Ces coefficients sont calculés en se basant sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Relation entre les valeurs réduites et les conditions opératoires

essais	Valeurs réelles			Valeurs réduites			Rendement (%)
	M_i	A_i	B_i	X_{i1}	X_{i2}	X_{i3}	
1	M_{\min}	A_{\min}	B_{\min}	-1	-1	-1	R_1
2	M_{\min}	A_{\min}	B_{\max}	-1	-1	+1	R_2
3	M_{\min}	A_{\max}	B_{\min}	-1	+1	-1	R_3
4	M_{\min}	A_{\max}	B_{\max}	-1	+1	+1	R_4
5	M_{\max}	A_{\min}	B_{\min}	+1	-1	-1	R_5
6	M_{\max}	A_{\min}	B_{\max}	+1	-1	+1	R_6
7	M_{\max}	A_{\max}	B_{\min}	+1	+1	-1	R_7
8	M_{\max}	A_{\max}	B_{\max}	+1	+1	+1	R_8

Par ce tableau, les coefficients A_1, A_2, A_3, \dots sont calculés par les relations suivantes [30] :

$$A_0 = \sum_{i=1}^8 \frac{R}{8} \text{Equation IV.7} \quad A_1 = \sum_{i=1}^8 X_{1i} / 8 \text{Equation IV.8}$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^8 X_{2i} / 8 \text{Equation IV.9} \quad A_3 = \sum_{i=1}^8 X_{3i} / 8 \text{Equation IV.10}$$

$$A_{12} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} / 8 \text{Equation IV.11} \quad A_{13} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{3i} / 8 \text{Equation IV.12}$$

$$A_{23} = \sum_{i=1}^8 X_{2i} X_{3i} / 8 \quad \text{Equation IV.13} \quad A_{123} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} X_{3i} / 8 \quad \text{Equation IV.14}$$

C.3) Notion d'interaction- calcul des effets

On dit qu'il y'a interaction entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre. L'interaction entre deux facteurs X_1 et X_2 , par exemple, sera considérée comme un nouveau facteur que l'on notera $X_1 X_2$ et sera qualifiée d'interaction d'ordre 2. Dans la matrice d'expériences on ajoute alors une colonne que l'on nomme $X_1 X_2$ et que l'on obtient en faisant le produit "ligne à ligne" des colonnes des variables X_1 et X_2 .

Un plan factoriel complet 2^3 , par exemple, comprendra 3 facteurs, 3 interactions d'ordre 2 ($X_1 X_2$, $X_1 X_3$, $X_2 X_3$) et une interaction d'ordre 3 ($X_1 X_2 X_3$).

D) Appareillages et réactifs utilisés

D.1) Appareillages

- Spectrophotomètre UV-VIS : UV 1800 Shimadzu
- Four micro-onde Combi CE107B
- Balance analytique Kern
- Verrerie : des fioles, des béchers, des pipettes, des éprouvettes, des ampoules à décanter

D.2) Réactifs utilisés

L'ensemble des réactifs utilisés sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : réactifs et produits utilisés

Réactifs	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Provenance
Sel de molybdate de sodium hydraté	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	241,95	99,5	PANREAC CHEMICA
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	37	CHEMINOVA INTERNATIONAL
Hexane	C_6H_{14}	86,18	97	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Aniline salicylidène (HSA)	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$	197	100	DJELLAB [27]
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,08	96	PANREAC CHEMICA
Sulfate de cuivre hydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	99	PROLABO
Thiourée	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	76,12	98	PANREAC CHEMICA
Thiocyanate de potassium	KSCN	97,18	98	PANREAC CHEMICA
Indicateur phénolphtaléine	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	318,33	>99	RHONE-POULENC

E) Détermination de la courbe d'étalonnage :

Cette étude nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage qui nous aidera par la suite afin de déterminer les concentrations du molybdène en phase aqueuse après extraction.

❖ Procédure[15] :

Pour la construction de la courbe d'étalonnage avec un intervalle des concentrations de molybdène comprises entre 0 et 4 $\mu\text{g} / \text{ml}$, on a procédé de la manière suivante :

Réalisation d'une préparation à partir d'une solution mère de molybdène de 40 $\mu\text{g} / \text{ml}$ des solutions étalons de 0 à 100 μg dans des fioles de 25ml ont été préparées en ajoutant :

- 7,5 ml d'eau distillée.
- Quelques gouttes de phénolphtaléine (préparée dans l'éthanol).
- 4,5 ml d'acide sulfurique dilué dans un rapport volumique 1/1.
- 1 ml de sulfate de cuivre à 2%
- 3 ml de thiourée à 10%
- On laisse reposer 5 minutes
- 1,25 ml de thiocyanate de potassium à 25%
- Ajustement des volumes jusqu'à 25 ml
- Bien agiter les solutions
- Laisser reposer pendant 15 minutes
- Mesure de l'absorbance de la solution à une longueur d'onde de 460 nm.

F) Modes opératoires

Les concentrations de molybdène choisies sont celles rencontrées lors de l'exploitation des minerais algériens[31].

F.1) Etude cinétique

L'étude cinétique permet à la méthode d'extraction de fixer le temps d'équilibre de la réaction d'extraction du molybdène par la salicydèneaniline.

F.2) Préparation des phases

a) Phase organique

Une concentration de base de Schiff connue (0,02, 0,1 M) a été solubilisée dans un diluant organique (n-hexane).

b) Phase aqueuse

On a étudié deux différentes concentrations de sel de molybdène ; 10^{-4} M (10ppm) et 10^{-2} M (1000ppm) avec deux concentrations d'acide chlorhydrique commercial soit 0,01M et 1M. Pour la préparation, le sel de molybdène est dissout dans de l'eau distillée, auquel on ajoute une solution d'acide chlorhydrique selon la concentration désirée.

F.3) Méthode d'extraction

F.3-1) Extractions sous irradiations micro-ondes

Pour cette étape, des solutions de 5ml de chaque phase ont été préparées, ces solutions ont été mélangées dans un bécher.

Introduire le bécher dans le four à micro-onde après avoir réglé la puissance à une valeur de 100 Watt. Pendant différents instants, les échantillons ont été exposés aux irradiations micro-ondes.

Transfert des deux phases dans une ampoule à décanter afin que les deux phases se séparent par décantation. Prélèvement de 1ml de la phase aqueuse et complexer chaque solution par des réactifs mentionnés auparavant. Le molybdène peut être réduit en milieu acide par une solution de thiourée et forme un complexe coloré avec le thiocyanate de potassium. Une solution de sulfate de cuivre sera utilisée comme catalyseur pour la réaction.

La réduction du molybdène en présence de thiocyanate provoque la formation d'un complexe de thiocyanate de molybdène de couleur rouge-orangé qui a été analysée en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible [3].

F.3.2) Extraction conventionnelle

Pour la méthode d'extraction conventionnelle, la même préparation des solutions comme précédemment a été reproduite.

Un mélange de 5ml de la phase aqueuse et 5ml de la phase organique est agité dans une ampoule à décanter à différents instants. Décantation des échantillons et récupération de la phase aqueuse. Prélèvement de 1ml de la phase aqueuse et complexation du molybdène par des réactifs (voir procédure D.1) afin de mesurer l'absorbance des diverses solutions.

F.4) Extraction du molybdène par la base de Schiff : Anilinesalicylidène

8 manipulations ont été réalisées pour chaque méthode : conventionnelle et sous irradiations micro-ondes.

- La phase organique, deux solutions de différentes concentrations de base de Schiff ont été préparées de 0,1 et 0,02M dans un volume de 5ml de n-hexane.
- La phase aqueuse, diverses concentrations en molybdène et en acide ont été préparées dans un volume de 5ml composés de :
 - molybdène (10^{-2} M, 10^{-4} M)

- Acide chlorhydrique (1 M ; 0,01M)

F.4.1) Extraction du molybdène sous irradiations micro-ondes

Mélange de 5ml de la phase aqueuse et 5ml de la phase organique dans un bécher, introduire le bécher dans le four micro-ondes pendant 15 secondes.

Transfert des deux phases dans une ampoule à décanter après un temps de décantation de 5min, les phases ont été séparées. La récupération de la phase aqueuse, Prélèvement de 01ml de la phase aqueuse et complexations par les divers réactifs (procédure D.1).

L'extraction sous irradiations micro-ondes a été effectuée à une température de 29°C.

F.4.2) Extraction du molybdène par la méthode d'extraction conventionnelle

Même procédure pour la préparation des solutions, agitation des solutions manuellement pendant un temps de 15min.

Décantation des solutions, récupération de la phase aqueuse. Prélèvement de 01 ml et ajout des réactifs de complexations du molybdène.

Ces manipulations ont été réalisées à température ambiante à 26 °C.

Pour la concentration de molybdène à 10^{-2} M, on a réalisé une dilution des solutions aqueuses obtenues avant l'ajout des réactifs après extraction afin d'être dans le même intervalle que les absorbances des solutions soient dans le même domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.

A) Résultats de calcul

Pour l'exploitation des résultats, nous avons utilisés deux impacts paramètres qui sont le coefficient de distribution et le rendement.

Le coefficient de distribution est défini par la formule suivante :

$$D = \frac{[Mo]_{org}}{[Mo]_{aq}} \text{Equation V.1}$$

Avec: $[Mo]_{org} = [Mo]_{in} - [Mo]_{aq}$

$[Mo]_{org}$: concentration du molybdène de la phase organique après extraction

$[Mo]_{in}$: concentration initiale du molybdène

$[Mo]_{aq}$: concentration du molybdène de la phase aqueuse après extraction

Le rendement d'extraction est défini comme suit : lorsque le volume des deux phases est le mêmes.

$$R(\%) = \frac{D}{D+1} \times 100 \text{Equation V.2}$$

B) Dosage du molybdène

B.1) Principe

Le principe de cette étape est de réduire le molybdène en acide par la solution de thio-urée en formant un complexe de thiocyanate de potassium de couleur rouge-oranger et la solution de sulfate de cuivre est utilisée comme catalyseur.

La densité optique des échantillons a été établie par le spectrophotomètre UV-Vis étalonné à une longueur d'onde d'absorption du complexe molybdène-thiocyanate de potassium : $MoO_2(SCN)_2$ de 460 nm.

B.2) Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été obtenue par le dosage du molybdène. Cette courbe nous permet de déterminer les concentrations des phases aqueuses après extraction. La variation de l'absorbance des solutions en fonction de la concentration du molybdène est établie sur la figure V.1. Le coefficient d'absorption molaire est de $0,115 \text{ ml } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

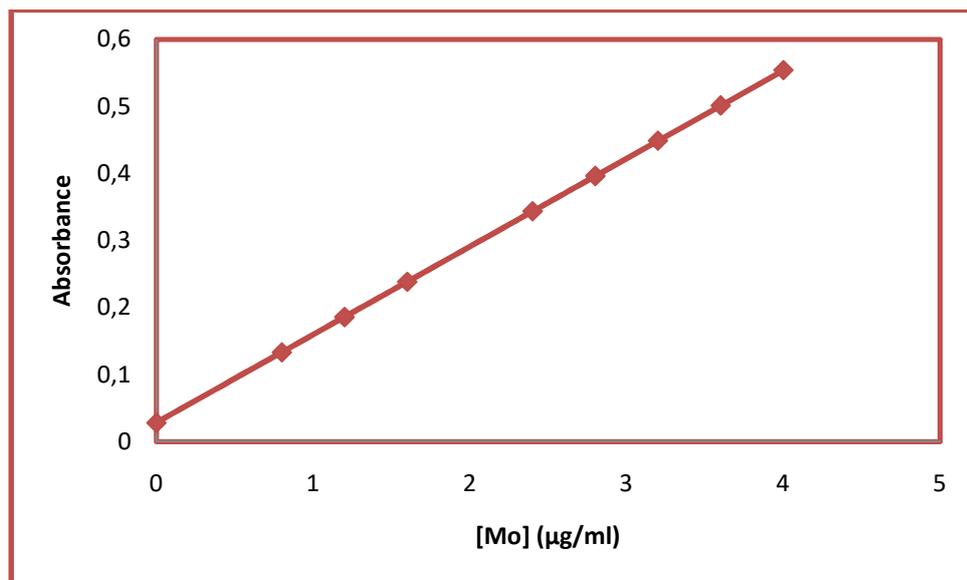


Figure V.1 : courbe d'étalonnage du molybdène

Un balayage de notre solution colorée a permis d'obtenir le spectre suivant :

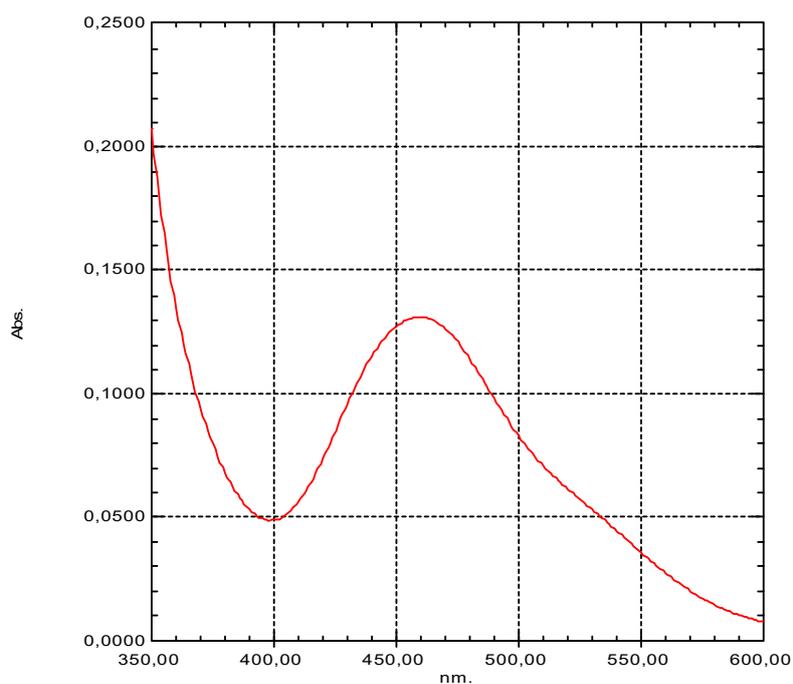


Figure V.2 : spectre du balayage de la solution colorée de molybdène

D'après le spectre la longueur d'onde d'absorption maximale est de 460nm.

C) Cinétique en extraction conventionnelle

L'étude cinétique permet de connaître le temps d'agitation optimal auquel l'équilibre de la réaction du molybdène par la salicylidèneaniline est atteint.

C.1) Influence du temps d'agitation sur la cinétique sur le coefficient de distribution

Nous présentons, dans ce qui suit, les différentes courbes de cinétique obtenues

1^{er} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$.

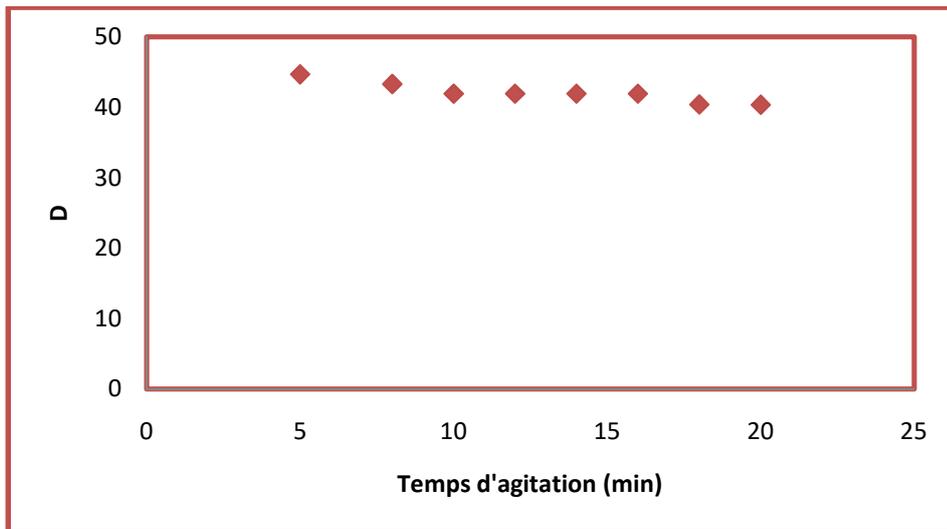


Figure V.3 : Influence du temps d'agitation sur le coefficient de distribution

2^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

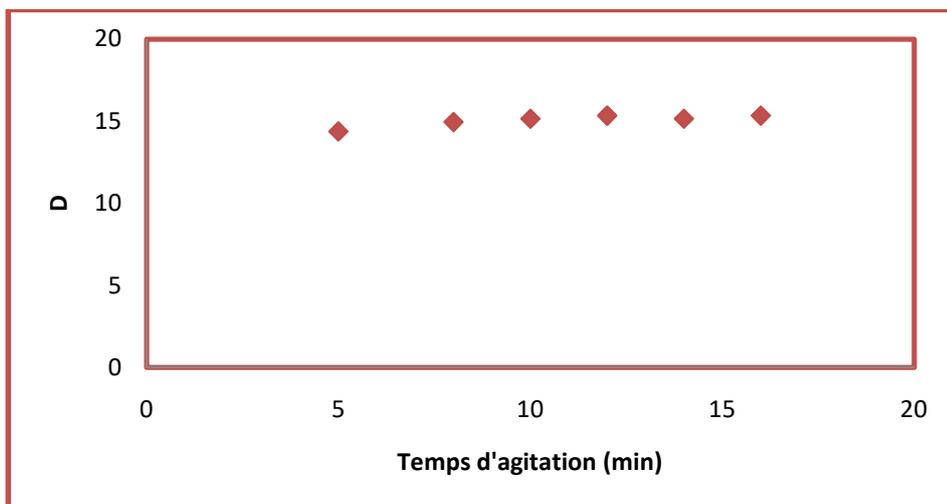


Figure V.4 : Influence du temps d'agitation sur le coefficient de distribution

3^{ème} cas : $[Mo]=10^{-4}M$, $[HCl]= 1M$, $[HSA]= 0,02M$

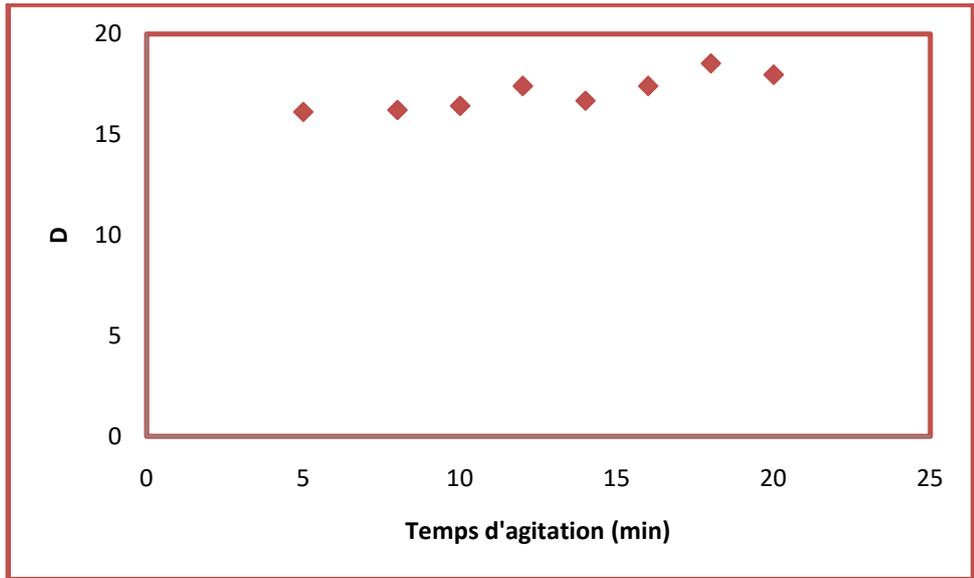


Figure V.5 : Influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

4^{ème} cas : $[Mo]=10^{-4}M$, $[HCl]= 1M$, $[HSA]=0,1M$

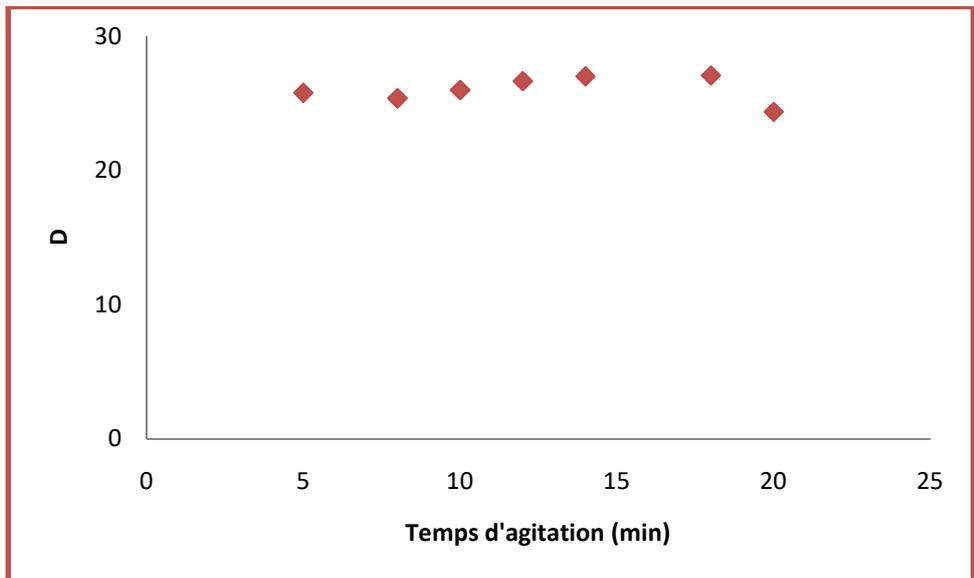


Figure V.6 : Influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

5^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

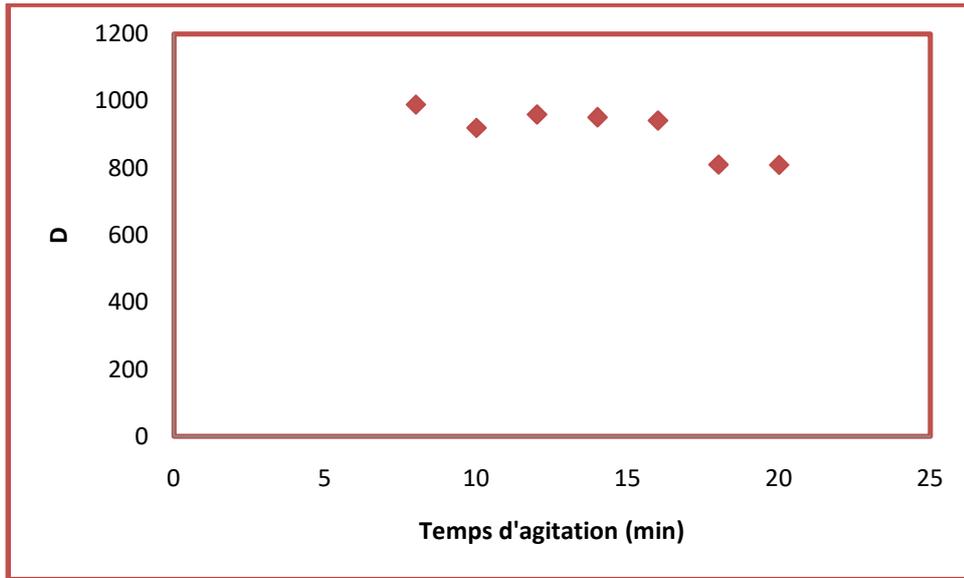


Figure V.7: influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

6^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

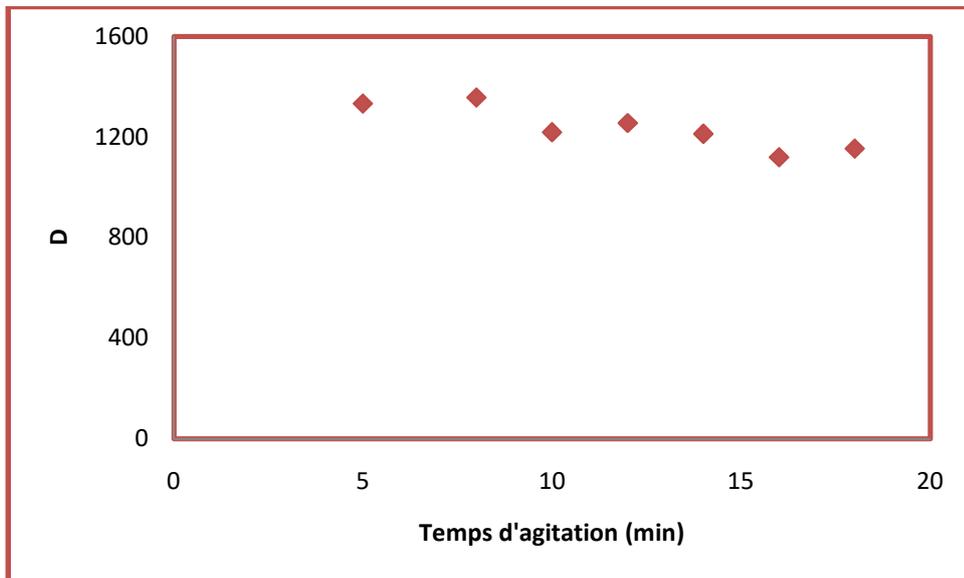


Figure V.8: influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

7^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

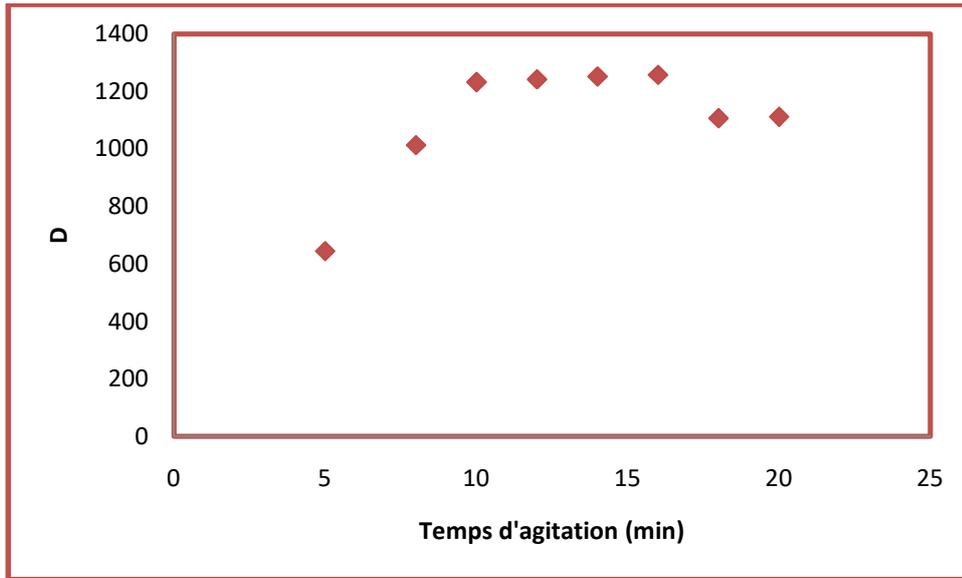


Figure V.9: Influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

8^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

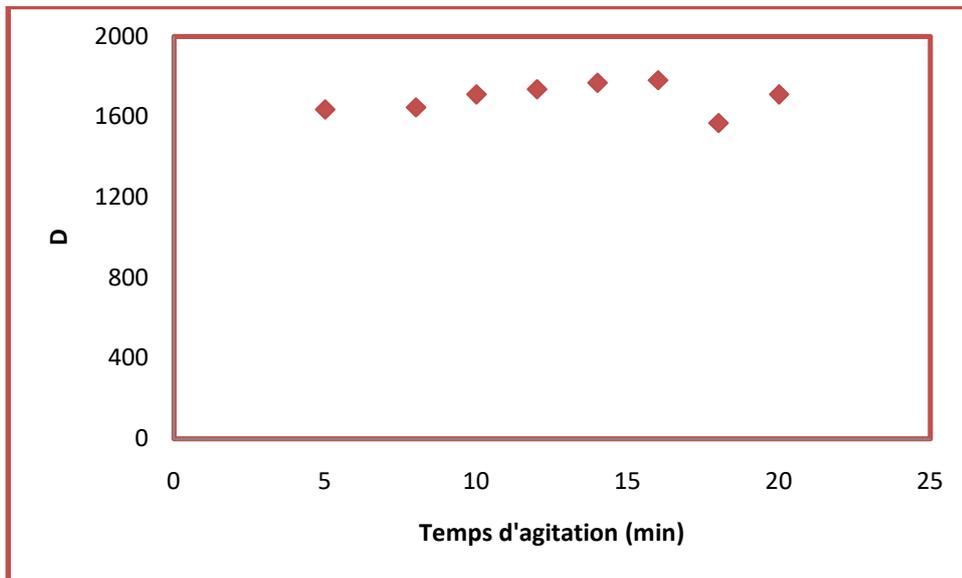


Figure V.10: Influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

C.2) Influence du temps d'agitation sur le rendement

Les variations des rendements d'extraction du molybdène avec le temps d'agitation sont données par les figures ci-dessous.

1^{er} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

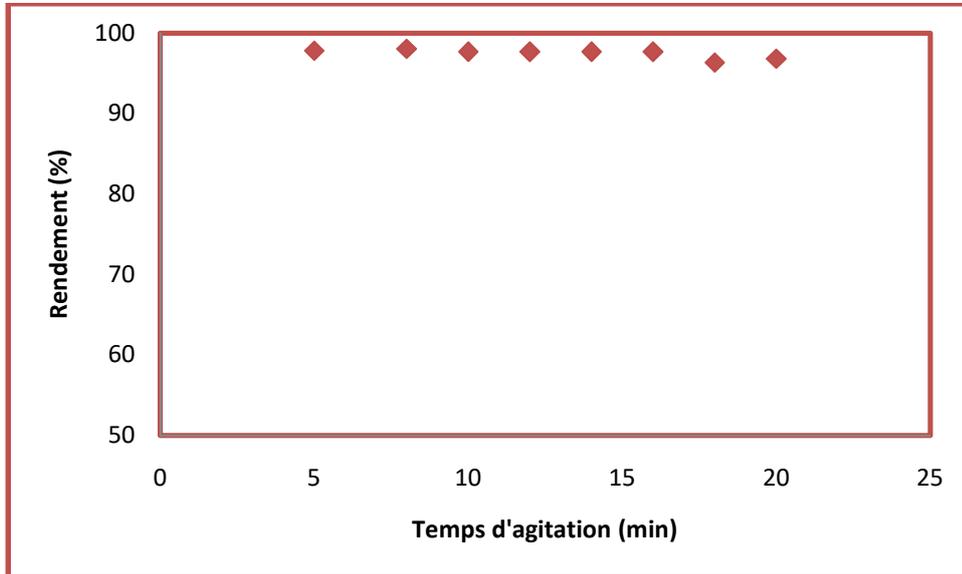


Figure V.11: Influence de temps d'agitation sur le rendement

2^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

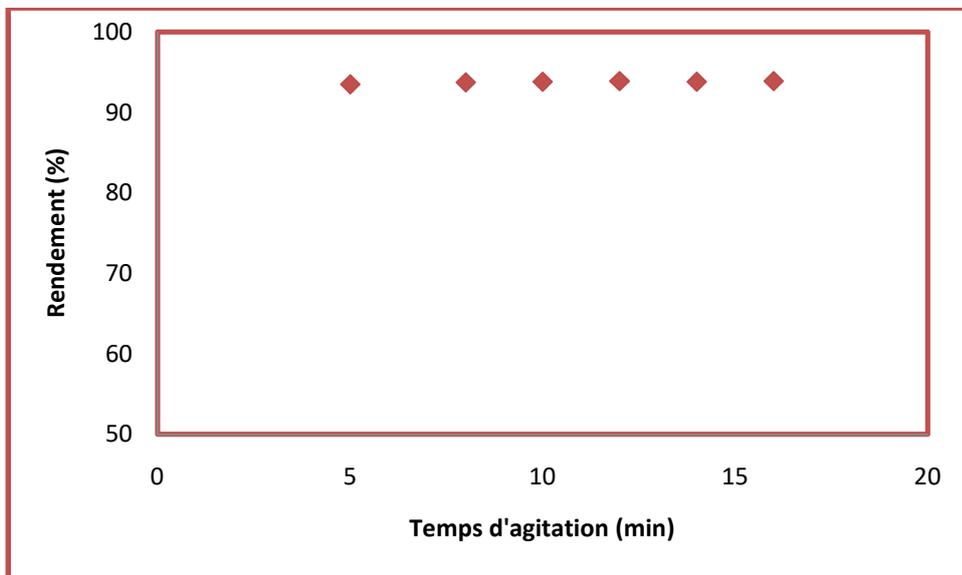


Figure V.12: Influence de temps d'agitation sur le rendement

3^{ème} cas : [Mo] = 10^{-4} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

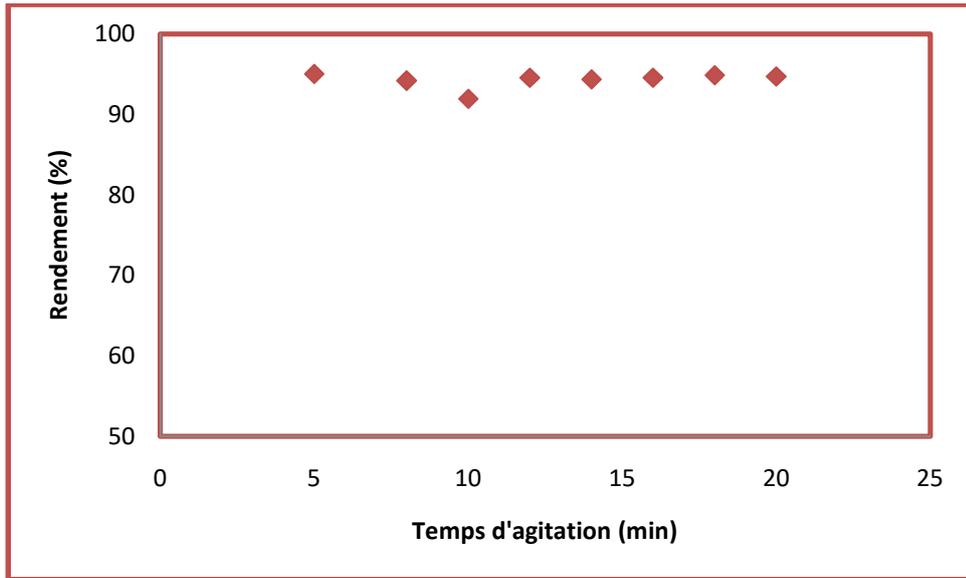


Figure V.13: Influence de temps d'agitation sur le rendement

4^{ème} cas : [Mo] = 10^{-4} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

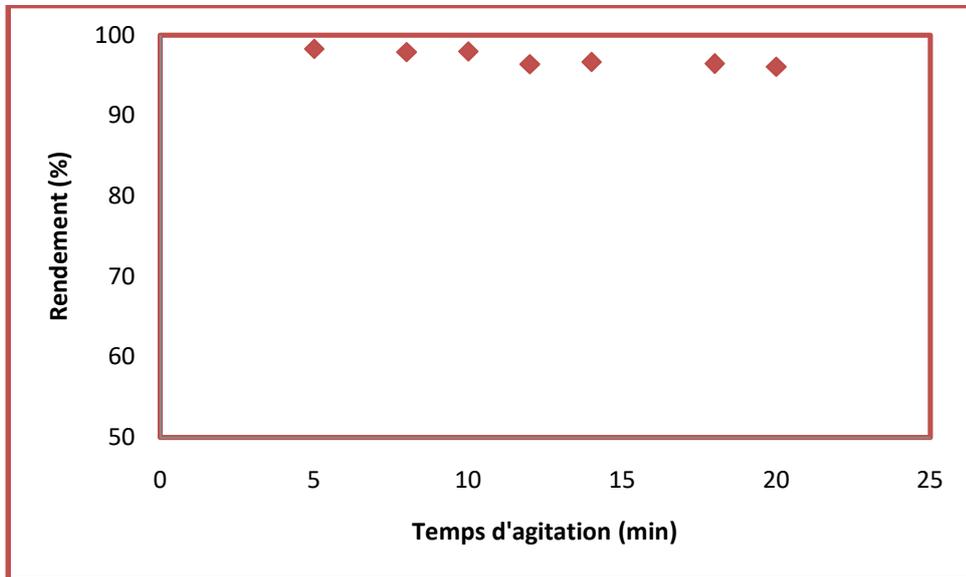


Figure V.14: Influence de temps d'agitation sur le rendement

5^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

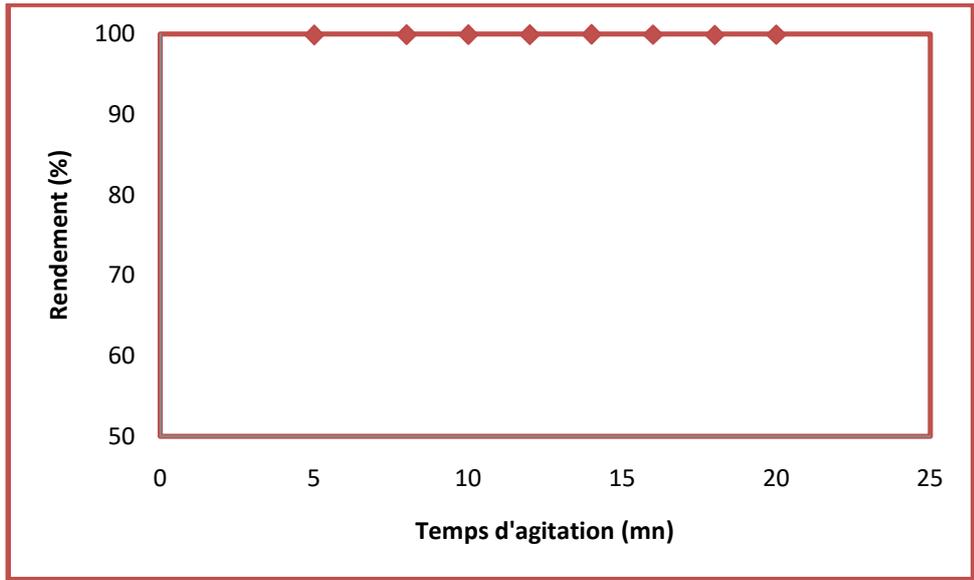


Figure V.15: Influence de temps d'agitation sur le rendement

6^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

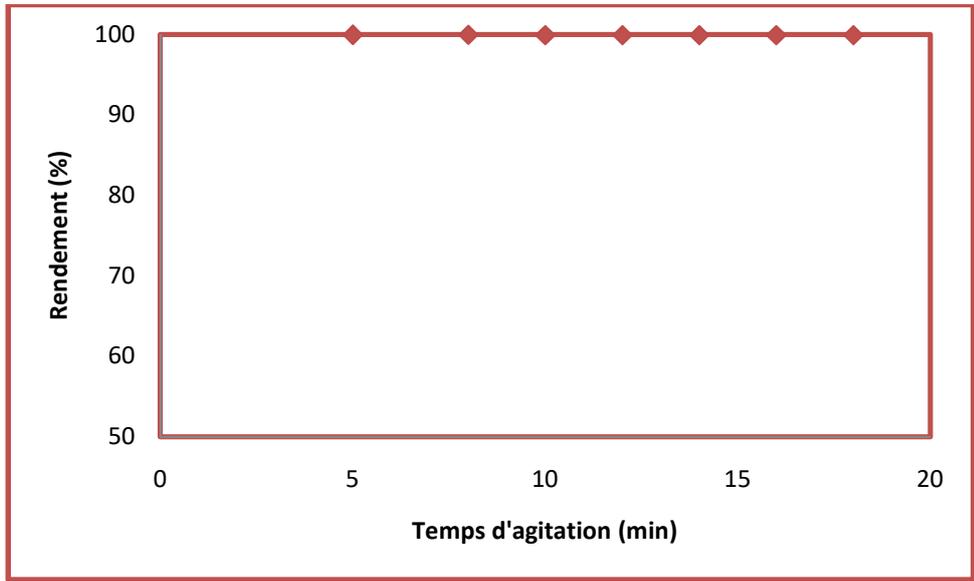


Figure V.16: Influence de temps d'agitation sur le rendement

7^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

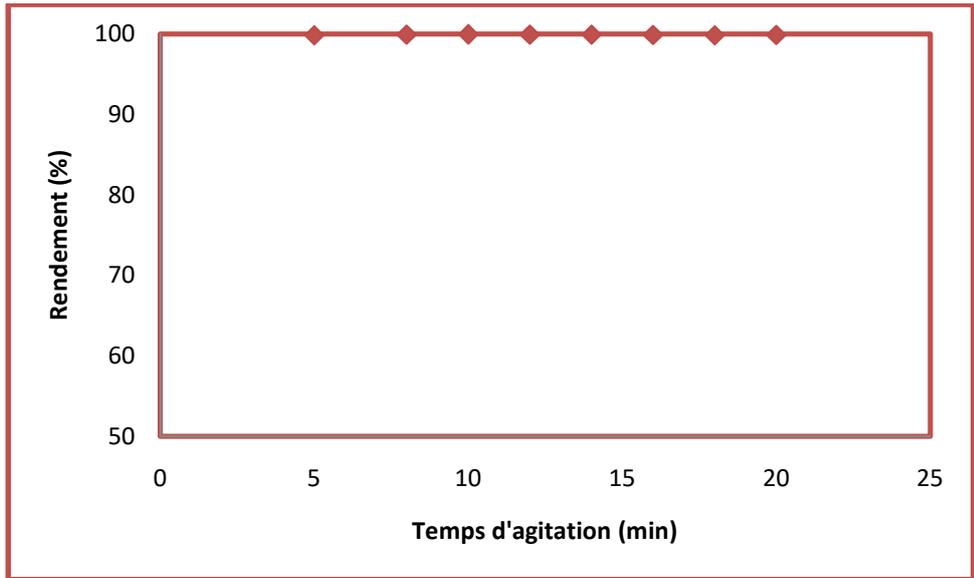


Figure V.16: Influence de temps d'agitation sur le rendement

8^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

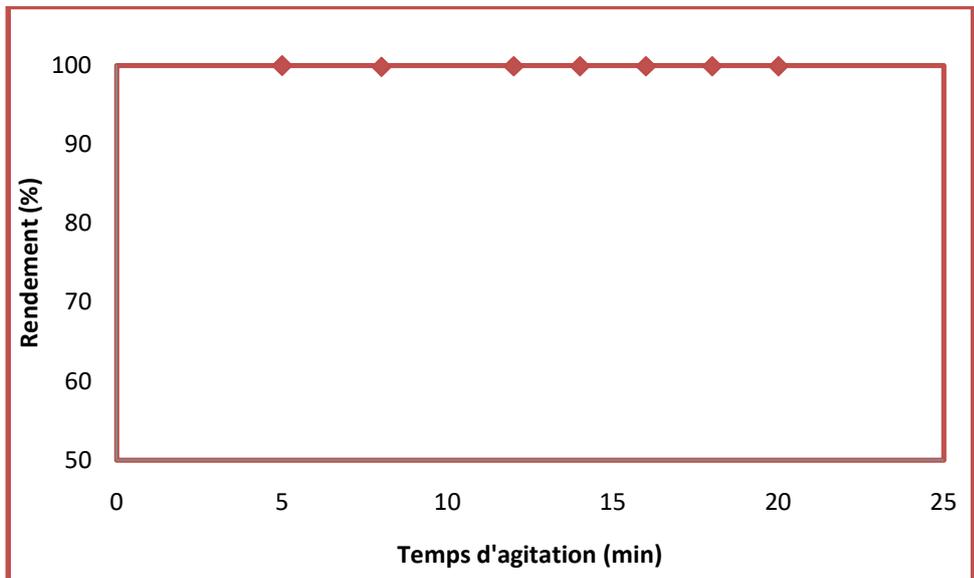


Figure V.17: Influence de temps d'agitation sur le rendement

On remarque qu'à partir d'un temps d'agitation de 10min, que le coefficient de distribution devient pratiquement constant.

Le temps d'agitation influe sur le coefficient de distribution et le rendement, pour notre étude cinétique établie, nous avons choisi un temps d'agitation de 15min afin de pouvoir réaliser une expérience d'extraction à une température de travail $T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$.

D) Influence du temps d'irradiation sur la température

Pour les concentrations suivantes : $[\text{Mo}] = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{HCl}] = 0,01\text{M}$, $[\text{HSA}] = 0,02\text{M}$ nous présentons la variation de la température en fonction du temps d'irradiation.

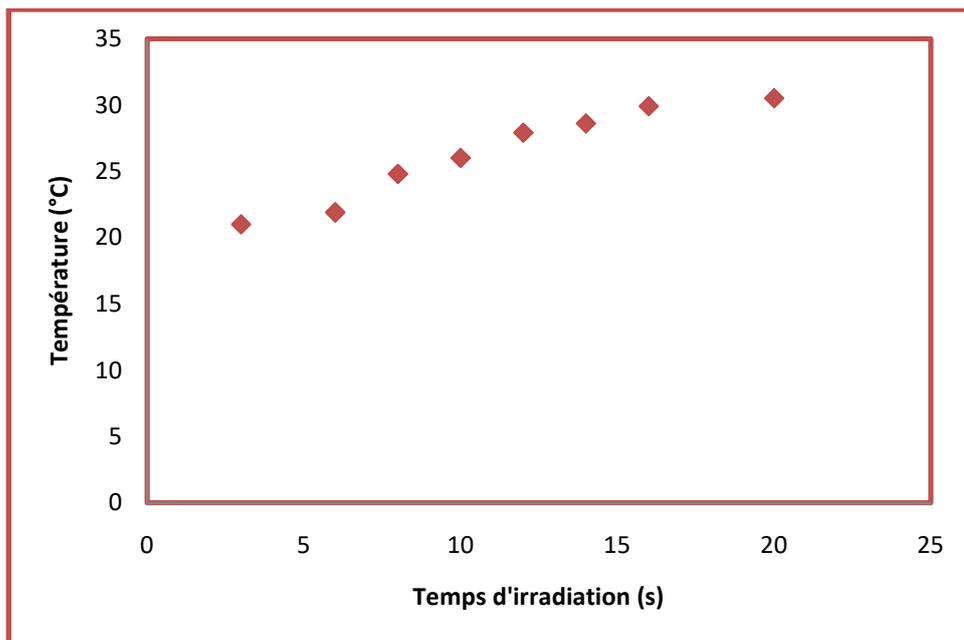


Figure V.19: Effet du temps d'irradiations micro-ondes sur la température

Sous l'effet des irradiations micro-ondes, les molécules polaires absorbent l'énergie portée par les irradiations micro-ondes et la transforment en énergie mécanique sous l'effet des vibrations, qui sera transformé à son tour en énergie calorifique sous l'effet du frottement des molécules. Plus le temps d'irradiation est long, plus le gain de température est important.

Au bout d'un temps d'irradiations de 15 seconde, la température est atteint $29\text{ }^{\circ}\text{C}$.

E) Cinétique sous irradiations micro-ondes

E.1) Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

Cette étude, nous permet de fixer un temps d'irradiation sous irradiations micro-ondes qui correspond au transfert du molybdène (VI) de la phase aqueuse vers la phase organique.

8 études cinétiques à été réalisées avec différentes concentrations sous irradiations micro-ondes, représentées ci-dessous :

1^{er} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

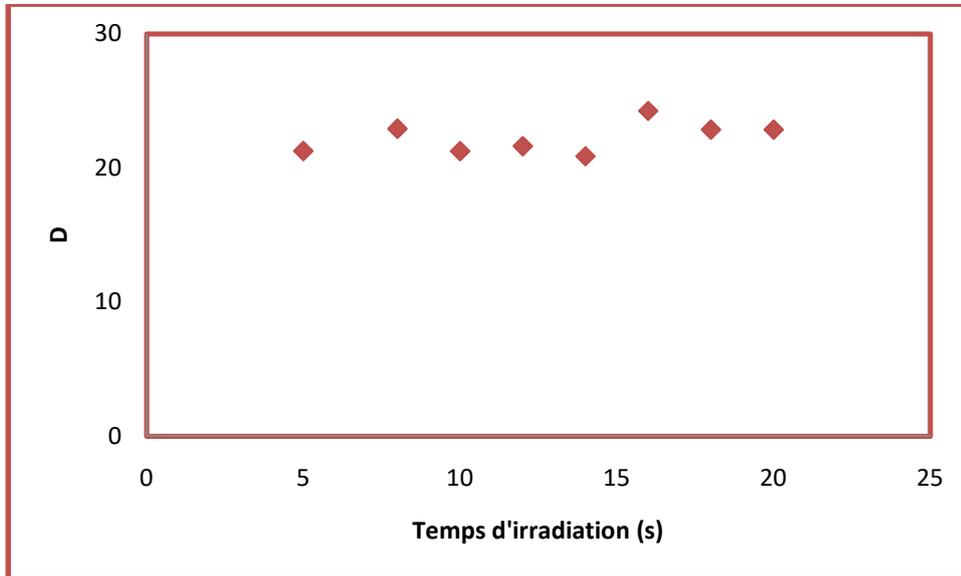


Figure V.20: Influence de temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

2^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

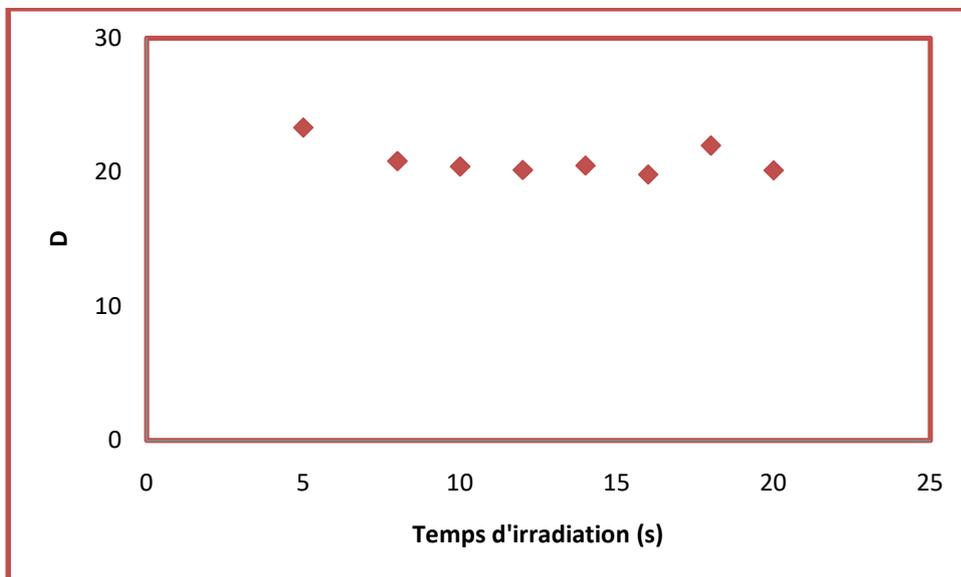


Figure V.21: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

3^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 1M$, $[HSA] = 0,02M$

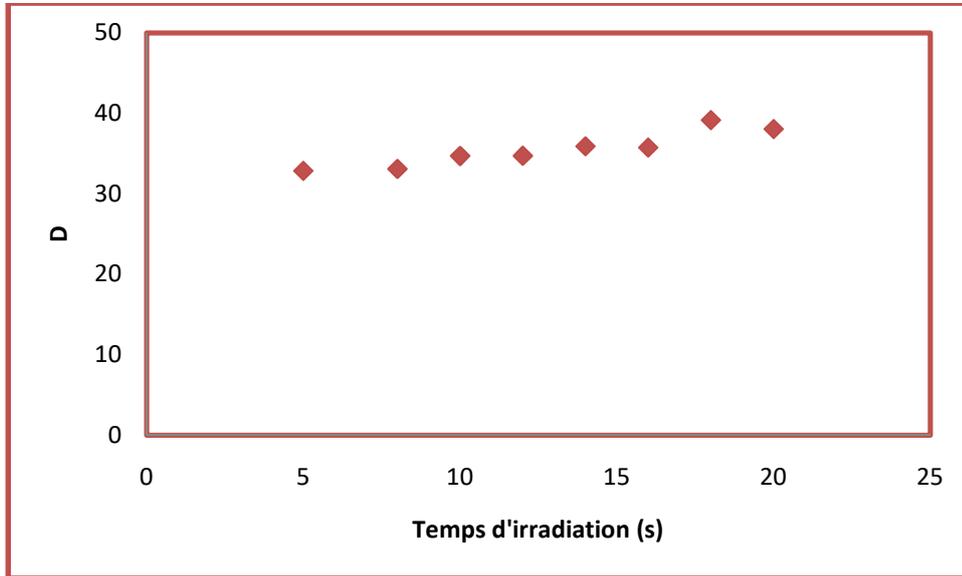


Figure V.22: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

4^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 1M$, $[HSA] = 0,1M$

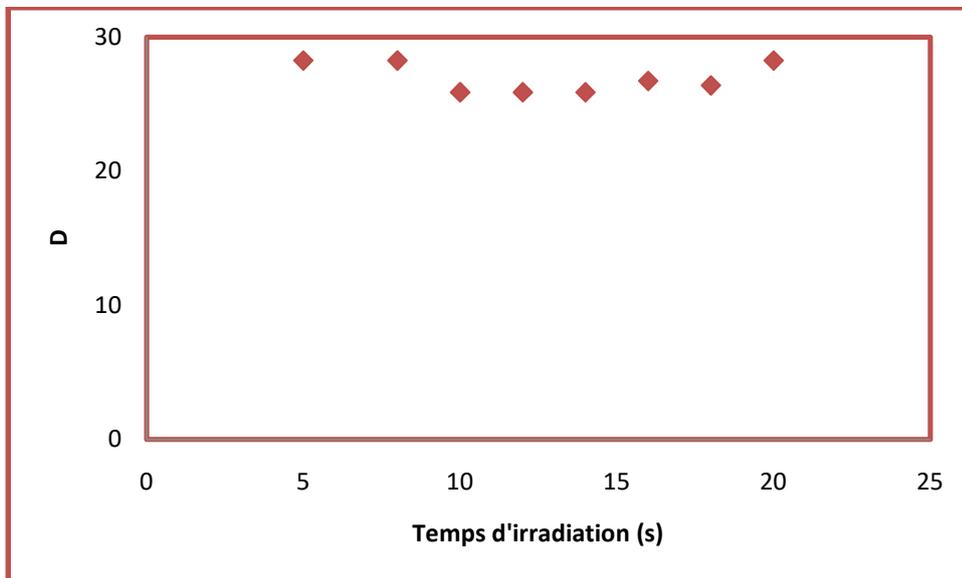


Figure V.23: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

5^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

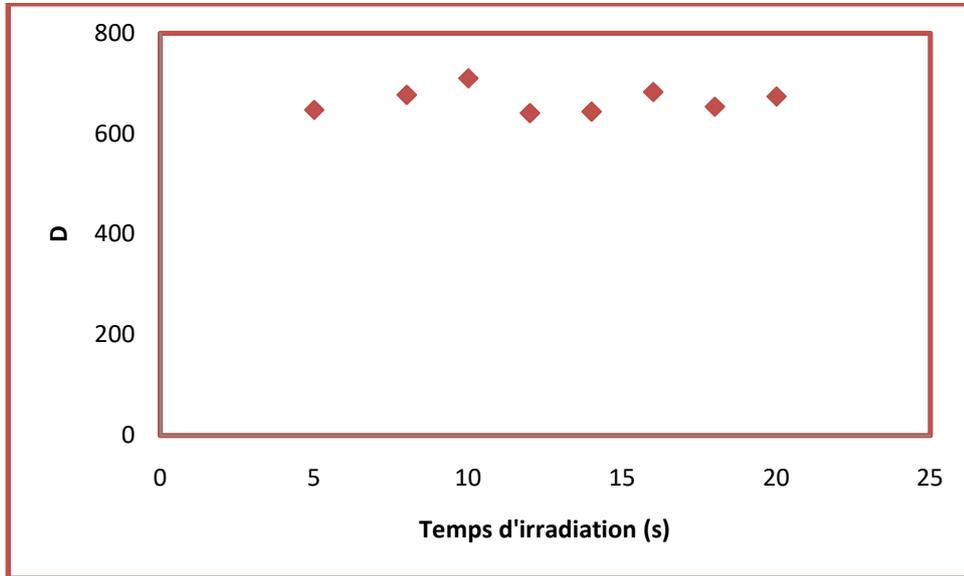


Figure V.24: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

6^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

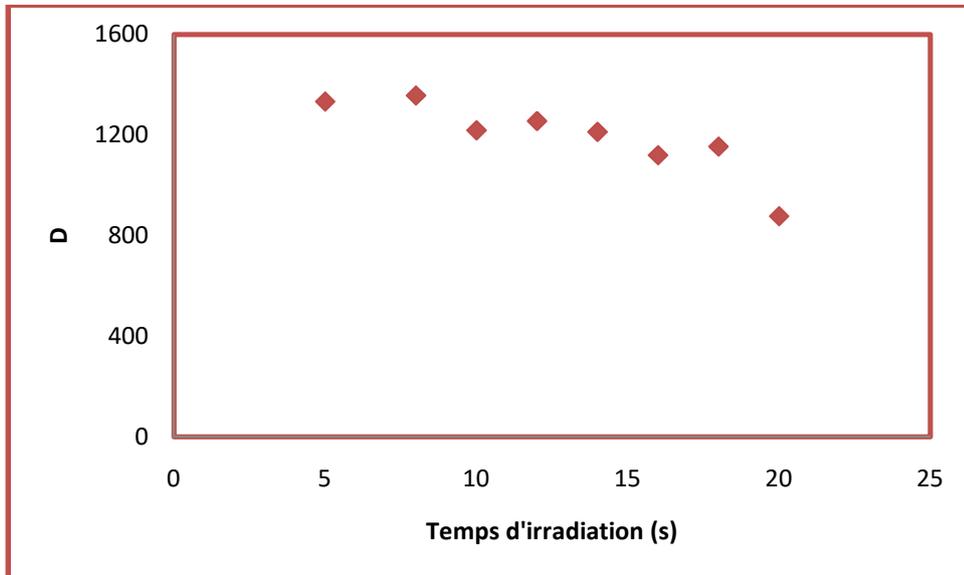


Figure V.25: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

7^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

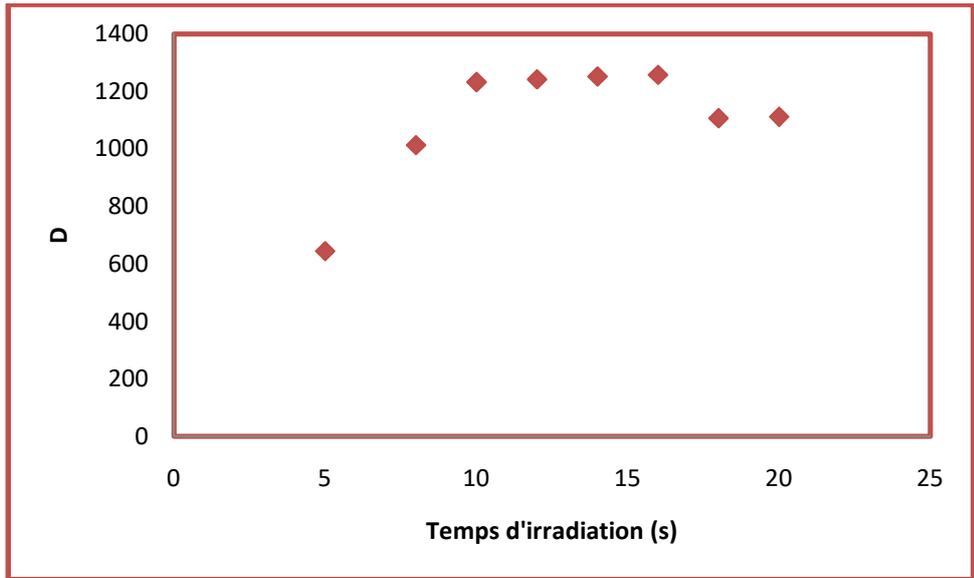


Figure V.26: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

8^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

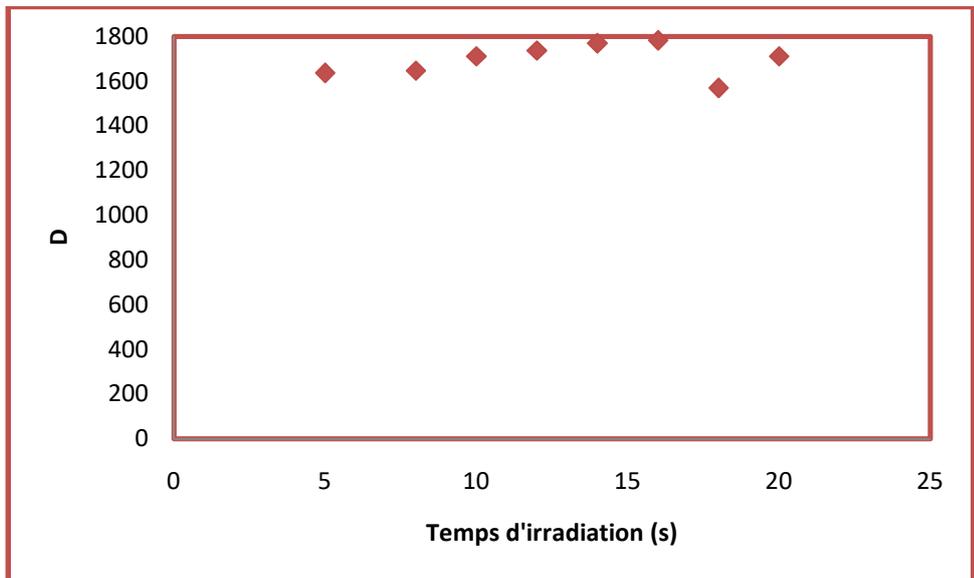


Figure V.27: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

E.2) Influence de temps d'irradiation sur le rendement

1^{er} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

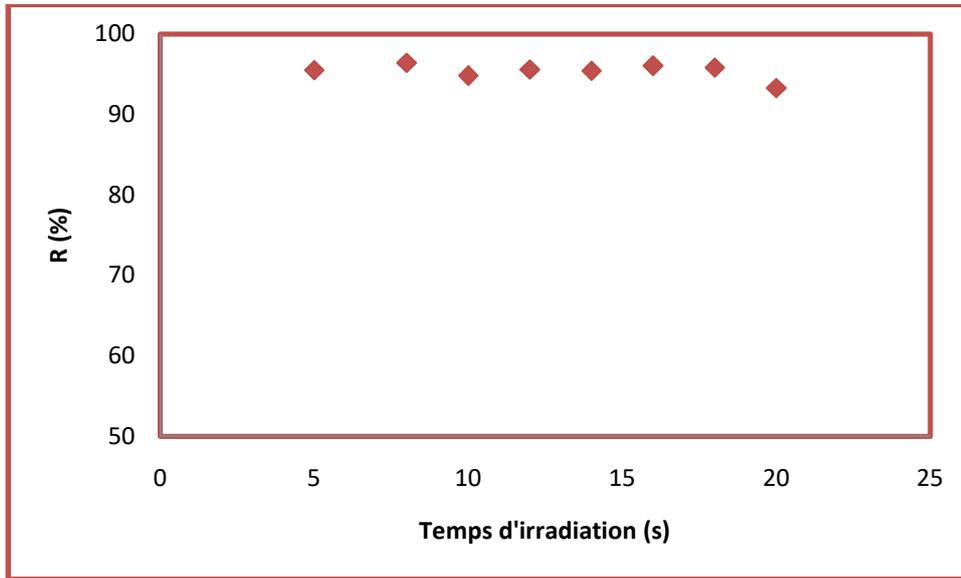


Figure V.28: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

2^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

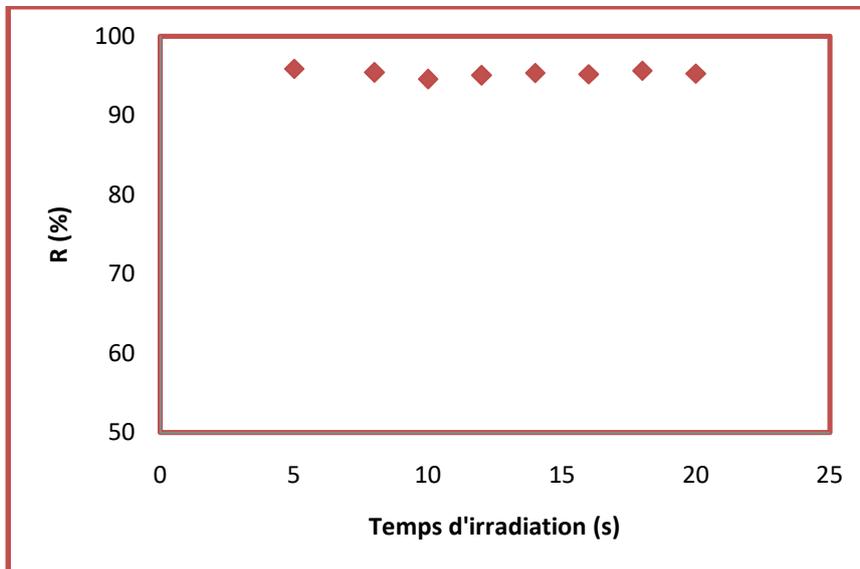


Figure V.29: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

3^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 1M$, $[HSA] = 0,02M$

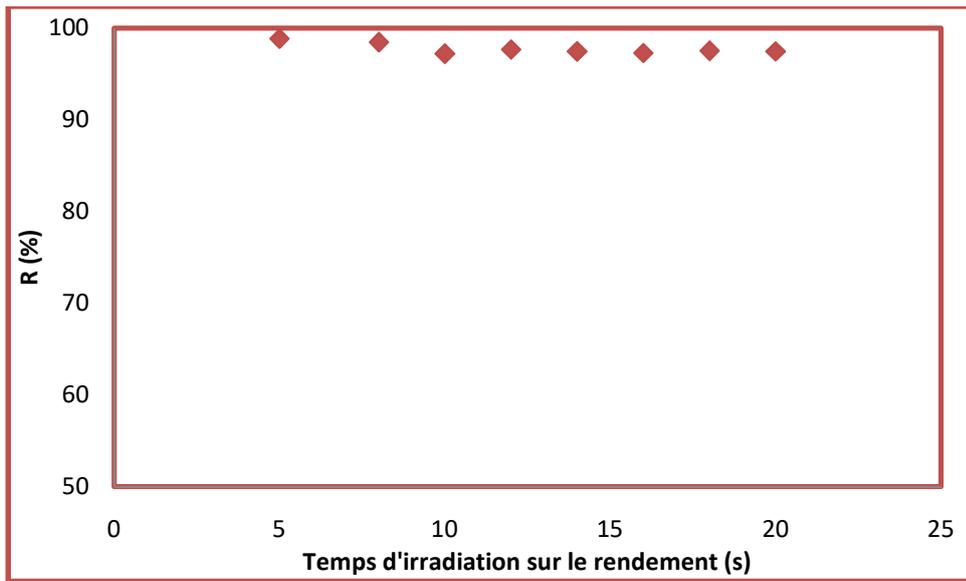


Figure V.30: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

4^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 1M$, $[HSA] = 0,1M$

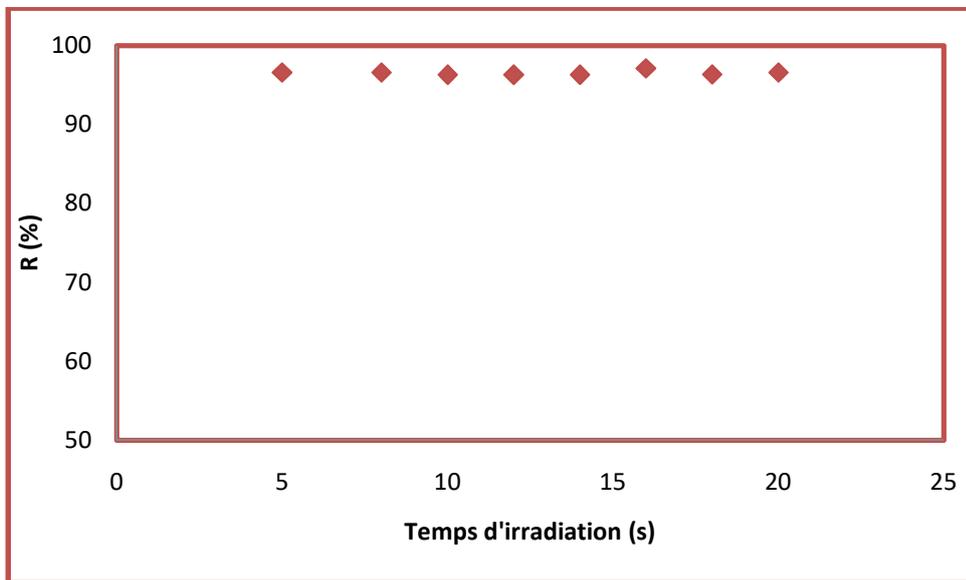


Figure V.31: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

5^{ème} cas : [Mo] = 10⁻²M, [HCl] = 0,01M, [HSA] = 0,02M

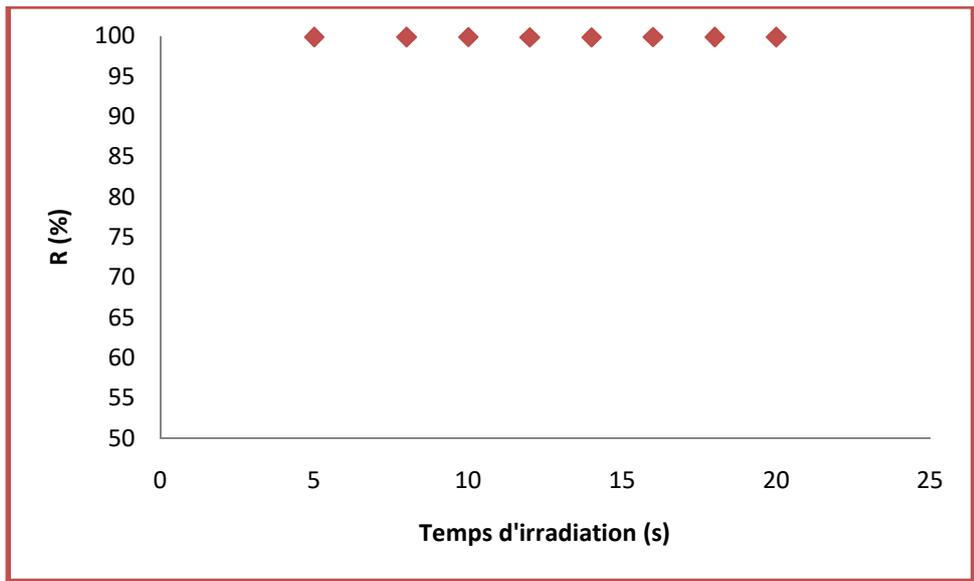


Figure V.32: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

6^{ème} cas : [Mo] = 10⁻²M, [HCl] = 0,01M, [HSA] = 0,1M

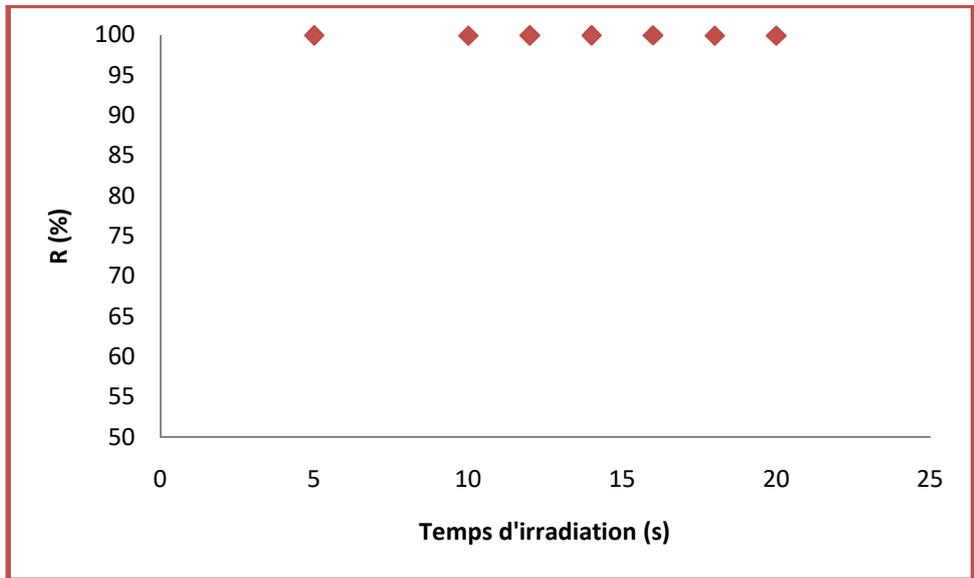


Figure V.33: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

7^{ème} cas : [Mo]= 10^{-2} M, [HCl]= 1M, [HSA]= 0,02M

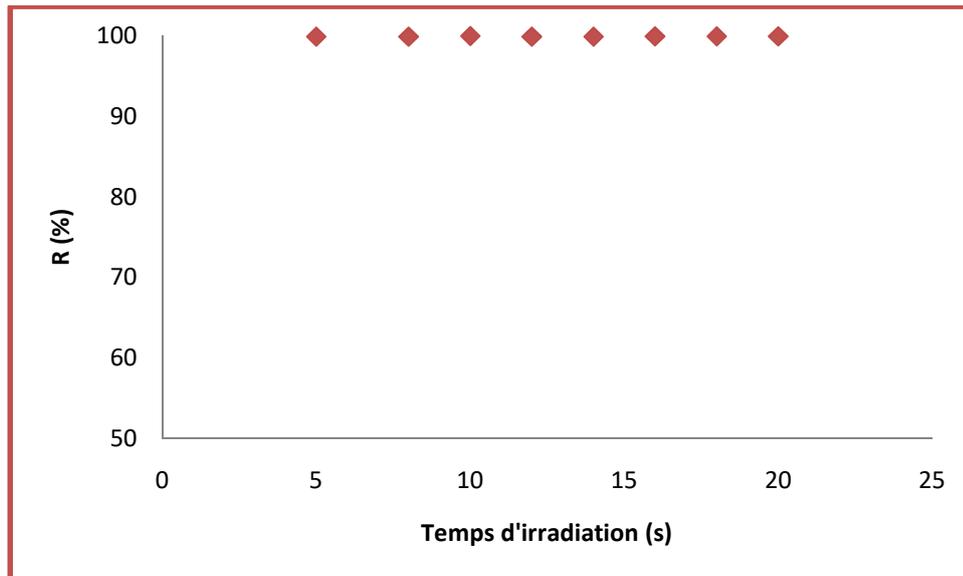


Figure V.34: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

8^{ème} cas : [Mo]= 10^{-2} M, [HCl]= 1M, [HSA]= 0,1M

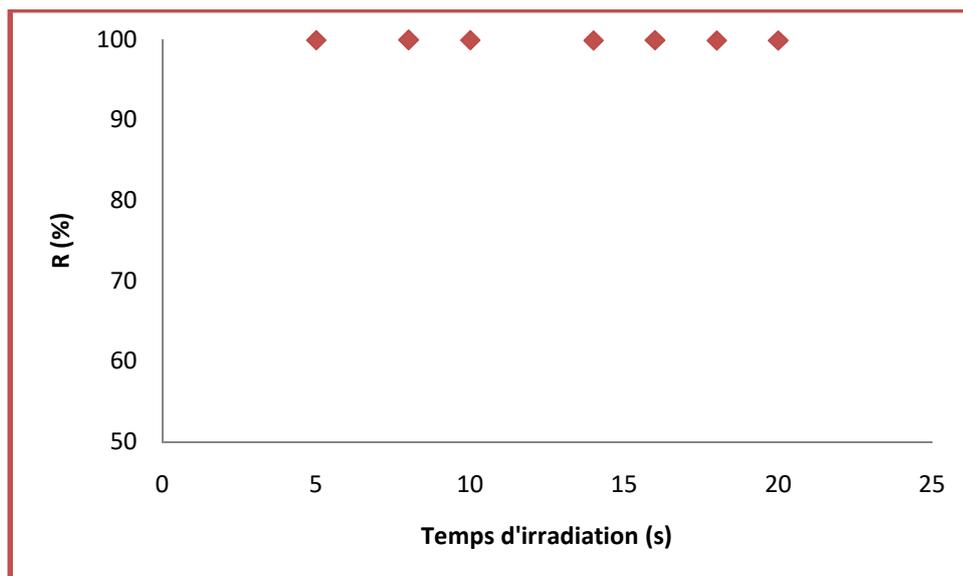


Figure V.35: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

D'après notre étude sur la cinétique sous irradiations micro-ondes, on a constaté que le rendement évolue en fonction de la concentration de molybdène (VI).

Pour les 8 cas étudiés sous irradiations micro-ondes, nous avons obtenu un temps d'équilibre de 10 s qui correspond à un rendement moyen de 97% pour une concentration de molybdène faible [10^{-4} M] et 99% pour une concentration élevée de molybdène(VI) [10^{-2} M].

Pour cela nous avons préféré de faire nos extractions du molybdène en fixant le temps d'irradiation à 15seconde.

F) Variation des rendements d'extractions du molybdène

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus lors de l'extraction du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et conventionnelle.

Tableau V.1 : Résultats de l'extraction du molybdène.

[Mo] (M)	10^{-4}				10^{-2}			
[HCl] (M)	0,01		1		0,01		1	
[HSA] (M)	0,02	0,1	0,02	0,1	0,02	0,1	0,02	0,1
Rendement(%)après extraction sous irradiation micro-onde	96,14	96,28	96,37	96,90	99,82	99,89	99,86	99,85
Rendement(%) après extraction sous agitation mécanique	97,43	97,21	96,44	97,05	99,89	99,88	99,82	99,89

Après l'extraction du Molybdène par les deux méthodes et les résultats obtenus, on remarque que seule la concentration du molybdène (VI) influe sur l'évolution du rendement d'extraction.

Pour la concentration de 10^{-2} M de molybdène(VI) on a des rendements plus élevés que ceux pour une concentration de 10^{-4} M en molybdène(VI).

L'extraction conventionnelle a donné presque les mêmes rendements que ceux obtenus en extraction sous irradiation micro-onde.

F.1) Interprétations

D'après les résultats obtenus, l'extraction sous irradiations micro-ondes a donné des valeurs de rendements qui sont bien comparables à ceux obtenus en extraction conventionnelle.

Vu l'avantage des irradiations micro-ondes, sur l'augmentation de la vitesse du transfert en bombardant les molécules et en créant un meilleur contact entre les molécules de l'extractant et du métal, mais on obtient des résultats de rendements presque les mêmes que ceux obtenus en extraction conventionnelle.

A) But de la simulation du procédé d'extraction

Cette méthode simulation nous permet de faire la planification des expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace qui va ce concordé avec la pratique.

B) Conditions opératoires en valeurs réelles et réduites

Le tableau suivant regroupe les valeurs réduites et réelles des différentes paramètres ainsi que les rendements obtenus.

Tableau VI.1 : Valeurs des rendements d'extraction du molybdène

essais	Valeurs réelles			Valeurs réduites			R(%) conventionnelle	R(%) Sous irradiation micro- onde
	M _i	A _i	B _i	X _{i1}	X _{i2}	X _{i3}		
1	10 ⁻⁴	0,01	0,02	-1	-1	-1	97,43	96,14
2	10 ⁻⁴	0,01	0,1	-1	-1	+1	97,21	96,28
3	10 ⁻⁴	1	0,02	-1	+1	-1	96,44	96,37
4	10 ⁻⁴	1	0,1	-1	+1	+1	97,05	96,90
5	10 ⁻²	0,01	0,02	+1	-1	-1	99,89	99,82
6	10 ⁻²	0,01	0,1	+1	-1	+1	99,88	99,89
7	10 ⁻²	1	0,02	+1	+1	-1	99,82	99,86
8	10 ⁻²	1	0,1	+1	+1	+1	99,89	99,85

B.1) Simulation de l'extraction sous irradiations micro-ondes

Les modèles obtenus en se basant sur la méthode des plans factorielles sont exprimées par les relations suivantes.

a) Modèle exprimé avec des paramètres réduits adimensionnels

$$R(\%) = 98,10 + 1,75X_1 + 0,068X_2 + 0,053X_3 - 0,068X_1X_2 - 0,038X_1X_3 + 0,0012X_3X_2 - 0,021X_1X_2X_3$$

Equation VI.1

b) Modèle exprimé avec des paramètres réels dimensionnels

$$R(\%) = 2,01 + 361,02M + 0,207A + 1,718B - 14,9MA - 181,09MB + 1,14AB - 214,2MBA$$

Equation VI.2

On remarque dans cette simulation que les 3 effets : molybdène, acide chlorhydrique, anilinesalicylidène influent sur le rendement de l'extraction du molybdène sous irradiations micro-ondes.

L'effet le plus important est celui du molybdène où un coefficient de 361,02 est obtenu, l'effet de la concentration de l'acide et de la base de Schiff n'est pas très important.

En effet si on examine le modèle, les coefficients relatifs à l'acide et à la base de Schiff sont de 0,207 et 1,71.

B.2) Simulation de l'extraction en extraction conventionnelle

Deux modèles de simulations ont été obtenus en utilisant la méthode des plans factoriels.

a) Modèle exprimé avec des paramètres réduits adimensionnels

$$R(\%) = 98,45 + 1,41X_1 - 0,15X_2 + 0,056X_3 + 0,136X_1X_2 - 0,04X_1X_3 + 0,113X_3X_2 - 0,093X_1X_2X_3$$

Equation VI.3

b) Modèle exprimé avec des paramètres réels dimensionnels

$$R(\%) = 0,96 + 240,2M - 1,20A - 2,87B + 1\ 21,41MA - 277,06MB + 10,48BA - 9\ 48,78MBA$$

Equation VI.4

Pour la méthode d'extraction conventionnelle, on remarque une similarité d'interprétation des effets que ceux de l'extraction sous irradiations micro-ondes et dans les mêmes conditions de concentrations de molybdène, de l'acide chlorhydrique et l'extractant.

Conclusion générale

Ce projet a fait l'étude sur la comparaison de l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et en extraction conventionnelle par l'anilinesalicyldène diluée dans le n-hexane comme agent extractant.

Les résultats obtenus des rendements en extraction conventionnelle et en extraction sous irradiations micro-ondes ont convergés pour donner les mêmes valeurs de rendements. L'extraction du molybdène est quantitative pour une concentration initiale de molybdène égale à 10^{-2} M ($R(\%) = 100\%$) et est égale à 97% pour une concentration initiale de molybdène égale à 10^{-4} M. Dans le domaine des conditions opératoires investiguées, aucune activation de l'extraction du molybdène n'a été enregistrée en utilisant les irradiations micro-ondes.

Cependant, on a remarqué une légère augmentation du rendement avec la concentration du molybdène (VI). Vu les rendements obtenus on peut conclure que la base de Schiff de type anilinesalicyldène est un bon agent extractant du molybdène.

De ce fait, seul le facteur temps a un avantage pour notre cas d'étude car, nous avons obtenu l'équilibre d'extraction sous irradiations micro-ondes au bout de 10s, par contre en extraction conventionnelle, il a fallu 10min pour atteindre l'équilibre d'extraction. Les rendements obtenus en extraction conventionnelle sont obtenus pour un temps d'agitation de 15 min. Alors que ceux obtenus en extraction sous irradiations micro-ondes sont obtenus pour un temps d'irradiation de 15 secondes. Il y'a donc un gain en temps d'extraction très important entre les deux méthodes utilisées.

La simulation par la méthode des plans factoriels à deux niveaux (2^3) nous a conduit à une similarité entre les données pratiques et les données expérimentales et de voir l'influence des effets de chaque paramètre sur le rendement d'extraction.

En extraction conventionnelle, le modèle proposé est :

$$R(\%) = 0,96 + 240,2M - 1,20A - 2,87B + 121,41MA - 277,06MB + 10,48BA - 948,78MBA$$

Et en extraction sous irradiations micro-ondes, le modèle propose est :

$$R(\%)=2,01 +361,02M +0,207A +1,718B -14,9MA -181,09MB+1,14AB -214,2MBA$$

Nos résultats prouvent que l'agent extractant de type anilinesalicydène peut être utilisé pour l'extraction liquide-liquide du molybdène (VI) et peuvent être améliorés en utilisant d'autres conditions expérimentales.

Références bibliographiques

[1] Sadou, H., « synthèse et caractérisation de la N,N'BIS-(Salicylidène) ethylènediamine étude des propriétés extractives vis-à-vis du cuivre (II) en milieu sulfate », thèse de magister, 2010, université Mohamed Boudiaf- Oran (Algerie).

[2] Mortad, I.R., « complexes de cuivre avec des ligands de type salen : synthèse et caractérisation », thèse de master, 2015, université Abou BekrBelkaid –Tlemcen (Algerie)

[3] Abdelaziz, N., « Extraction liquide-liquide du molybdène en milieu nitrique par le MOPA dissout dans le n-dodecane sous irradiations micro-ondes », mémoire de masters, 2007, université de Blida (Algerie).

[4] Yim, K.H, « Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches », thèse de doctorat, 2013, école centrale PARIS

[5] Guerdouh, A., « Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide du Cuivre(II) et du Chrome(III) par l'acide Laurique et La Salicylidèneaniline », 2017, Université Mohamed Khider – Biskra (Algerie).

[6] Aidi, A., « Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition salicylidèneaniline », Thèse de doctorat, (2013), université Mohamed Khider-Biskra (Algérie).

[7] Boukraa, Y., « synthèse, caractérisation et étude en solution d'une série d'anilinesalicylidènesdifféremmentsubstituées. Application dans l'extraction liquide-liquide du Cu (II), Co(II), Ni(II) », thèse de doctorat, (2014), université Mohamed Boudiaf-Oran

[8] Ahmed, E.S., « l'extraction liquide-liquide de samarium(III) par le D2EHPA, TBP, TOPO, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOPO et du cuivre(II) par le D2EHPA », thèse de master, (2014), université ABOU-BAKR BELKAID-Tlemcen (Algerie).

[9] Bouraqadi, A.I., « l'extraction par solvant : étude et modélisation du système Tributylphosphate-Acides Mono carboxyliques », thèse de doctorat, (2006), Institut National Polytechnique de Toulouse (France).

[10] Alamine, B.M., « effet du diluant sur l'extraction du chrome (III) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique », thèse de master, (2014), université Mohamed Khider-Biskra master.

[11] Kahina, A.H., « chélation de Cu(II) par stéaroyl-isoxazolone (HPSI) dans un système liquide-liquide », thèse de doctorat, (2012), université Ahmed Ben Bella-Oran.

- [12] Aidi, A., et Barkat, D., « Extraction liquide-liquide du Ni(II) et Co(II) par une hydroxy base de Schiff », thèse de doctorat, (2013), université de Biskra.
- [13] Nabil, M., « L'application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'ELL du phénol », thèse de doctorat, (2008), Université BADJI Mokhtar-Annaba
- [14] Cécile, B., « Etude d'un procédé de valorisation du molybdène par extraction par solvant organophosphoré », (1994), Université d'AIX Marseille III (France).
- [15] Djalila, A., « L'ELL du Mo par le tri-noctyl phosphine oxyde par la méthode classique et sous irradiation micro-ondes : modélisation par la méthode des plans factoriels », (2015), mémoire de mastère Université de Blida
- [16] j.nurg.mecl.chem, « Existence du molybdène IV en solution aqueuse ».1975.vol.37 pp. 1307-1308. Pergamon. Pressprinted in greatBritain.
- [17] Ghezali, A., « Extraction liquide-liquide de Mo en milieu nitrique par le TBP sous irradiation micro-ondes », (2005), Université de Blida (Algerie)
- [18] Nguyen, T.H., et Lee, M.S., « Separation of molybdenum(VI) and tungsten(VI) from sulfate solutions by solvent extraction with LIX 63 and PC 88A », Institut du métal rare, Université nationale de Mokpo, Chonnam 534-729, République de Corée (2015).
- [19] Panda, C.R., et Chakravorty, V., Dash, K.C., « l'extraction liquide-liquide du thorium (IV) avec deux bases de Schiff bidentées la N-salicylidène-p-toluidine et la N-salicylidène-phénétidine », « Solvant Extraction and Ion Exchange », vol.3, Issue 6, p. 857-866, (1985).
- [20] Ritcey, G.M., et Lucas, G.H., Proceeding of International Solvent Extraction Conference, London, 3, 2437-2481, 1974
- [21] Barkat, D., et Kameche, M., Physics and Chemistry of Liquids, vol.3, p.289-293, (2007).
- [22] Barkat, D., « Extraction du cuivre(II) par l'anilinesalicylidène différemment substitué en milieu sulfate », (2001), thèse de Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie,
- [23] Kerma, F., « Synthèse de quelques bases de Schiff », thèse de master, (2015), Université Ziane Achour– Djelfa (Algérie).
- [24] Rhmoune, M. et Ouadjene, Z. « synthèse, caractérisation et étude des propriétés antibactérienne des bases de Schiff à base de 2-amino-5-nitro-phénols », (2016), Université de khemis Miliana.
- [25] Meriem, R., et Zahra, O., « Synthèse et caractérisation des complexes issues des basses de Schiff par voie extractive », thèse de master, (2015), université de Biskra.

- [26] Fatma, A., « Synthèse et caractérisation des produits issus des l'anilinesalicylidènes », thèse de mémoire, (2017), Université de Biskra 2017.
- [27] Djellab, R., « Synthèse et étude du comportement acido-basique et de distribution des hydroxybases de Schiff substituées. Application de l'équation de Hammett », thèse de doctorat, (2015), Université Mohamed Khider – Biskra.
- [28] Charmond, S., « Développement d'un four micro-onde monomode et frittage de poudres céramique et métallique », thèse de doctorat, (2009), Institut polytechnique de Grenoble (France).
- [29] Grossin, D., « Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières », (2006), Université de Caen / Basse-Normandie (France).
- [30] Jacques GOUPY, Revue MODULAD, num 34, (2006).
- [31] Chegrouche, S., et Kebi, A., "Study of ammonium uranyl carbonate re-extraction-crystallization process by ammonium carbonate", Hydrometallurgy, 28 (1992) 135-147, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

DIRECTIVES DE REDACTION D'UN MEMOIRE DE MASTER

Ces directives concernant la présentation matérielle des mémoires de Master 2 ; le but étant d'uniformiser ce document à l'échelle du département et leur assurer une bonne qualité de présentation.

1. LA MISE EN PAGE :

1.1. La saisie du texte

Le mémoire de master doit être saisi sur micro-ordinateur, au recto des feuilles seulement, en utilisant une cartouche noire. La police utilisée pour le texte doit être 'Times New Roman' avec une taille de police égale à 12. Les équations doivent être écrites en utilisant un éditeur d'équations.

1.2. Le papier

Utiliser un papier blanc de 80 grammes de format 21 x 29,7 cm (A4).

1.3. Les marges et les espacements

Observer les marges suivantes : 2,5 cm en haut ; 2 cm à droite ; 3.5 cm à gauche et 2,5 cm en bas. Le premier paragraphe d'un chapitre commence à 4 interlignes sous le titre.

Dans le texte, on laisse une interligne et demi (1.5) entre les lignes et deux interlignes entre les paragraphes.

1.4. Les titres

Centrer et titrer en majuscules, en gras, avec concision, sans souligner. Titrer les chapitres, la liste des illustrations, la liste des tableaux, la liste des graphiques et les appendices.

Les sous-titres des chapitres et leurs subdivisions en section sont écrits en minuscules et soulignés.

1.5. Les illustrations, les graphiques et les tableaux

On appelle « figures » les illustrations (dessins, schémas, photographies ...) et les graphiques (courbes de variation de paramètres ...), donner un titre à chaque figure et les numéroter de façon continue pour chaque chapitre.

Le titre de chaque figure doit paraître en dessous de chaque figure.

Par exemple pour une 5^{ième} figure dans le chapitre 2, le titre sera :

Figure 2.5 : Schéma du montage expérimental.

Pour une 3^{ième} figure du chapitre 3, le titre commencera par Figure 3.3 :

De même, titrer et numéroter les tableaux servant à la présentation de données et résultats.

Le titre doit paraître au dessus du tableau. Exemple :

Tableau 1.4 : Données et résultats pour une solution aqueuse de natrosol 0.8 % de concentration.

1.6. La pagination

Numéroter les pages dans le coin supérieur droit. Compter, sans paginer, les pages qui portent un titre : page-titre, première page du sommaire, des remerciements, de la table des matières, de la liste des illustrations, graphiques et tableaux et des appendices

Paginer les illustrations, graphiques et tableaux qui apparaissent dans le texte et occupent une pleine page. Ne pas compter les pages de garde.

Utiliser les chiffres arabes pour paginer tout le mémoire.

1.7. Les références :

Les références sont des notes bibliographiques qui ont trait aux sources de renseignements. Elles sont indispensables à tout travail de recherche. Les supprimer serait malhonnête.

L'appel de référence se fait dans le texte par un numéro en chiffre arabe entre crochets, placé immédiatement après le mot auquel est donné le numéro correspondant.

Dans le texte, les noms des auteurs auxquels on réfère sont écrits en majuscules.

1.8. Les symboles et les abréviations

On peut utiliser certaines abréviations, pourvu que cela ne nuise pas à la clarté et à la précision du texte.

Définir les symboles et les abréviations là où ils sont employés pour la première fois dans le texte. Par la suite, le lecteur doit se référer à la liste donnée en appendice.

1.9. Les fautes

Aucune faute de frappe, de grammaire ou d'orthographe ne peut être tolérée dans un mémoire

1.10. Les unités S.I.

Les unités employées dans les calculs et formules sont celles du Système International.

2. LE CONTENU ET L'ORDRE

2.1. Une page de garde

2.3. Le résumé

Cette page est titrée : **RESUME**

Le candidat résume, en une seule page si possible, en arabe, anglais et français le travail présenté dans le mémoire.

2.4. La page des remerciements

Cette page est titrée : **REMERCIEMENTS**

Le candidat y exprime sa reconnaissance aux personnes dont la direction, la collaboration et l'assistance représentent un apport au travail soumis.

2.5. La table des matières

Cette page est titrée : **TABLE DES MATIERES**

Disposer, si possible, la table des matières dans une seule page ; il n'est pas nécessaire d'y inclure toutes les subdivisions du travail.

Employer les majuscules pour les titres, les minuscules pour les sous-titres, et placer ceux-ci en retrait de quelques espaces, à simple interligne.

Terminer les lignes des titres et des sous-titres avec des espaces blancs et aligner verticalement le dernier quelques espaces avant le numéro de la page correspondante.

2.6. La liste des illustrations, graphiques et tableaux

Cette page est titrée : **LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.**

La liste peut-être disposée sur une ou plusieurs pages, selon les besoins, et indique le numéro, le titre et la page de chaque figure et tableau apparaissant dans le mémoire

Utiliser des minuscules et suivre la même méthode de présentation que pour la table des matières.

2.7. L'introduction

Cette page est titrée : **INTRODUCTION.**

C'est une présentation générale du sujet traité, où l'auteur situe le problème et définit les objectifs du mémoire ou de la thèse. On peut y résumer brièvement les travaux d'autres auteurs qui ont travaillé dans le même domaine ; cependant, si ce développement historique est trop élaboré, on le reporte au premier chapitre.

Ne pas compter l'introduction comme un chapitre faisant partie du corps du mémoire

2.8. Le corps du mémoire

Chaque partie du corps constitue un chapitre auquel on donne un titre ; par exemple :

CHAPITRE 2

LES FORMES PHARMACEUTIQUES

L'auteur y développe et expose ses idées personnelles sur le sujet choisi, en se basant sur ses propres recherches. Toutes les autres sections du mémoire se greffent sur ce texte et n'existent que pour lui.

Ordonner les chapitres et les subdivisions de façon claire et logique, pour faciliter la compréhension de l'ensemble de l'ouvrage.

2.9. La conclusion

Cette page est titrée : **CONCLUSION.**

Le candidat revoit les points essentiels de son travail et présente une synthèse des résultats obtenus.

Ne pas compter la conclusion comme un chapitre faisant partie du corps de mémoire.

2.10. Les appendices

Les appendices sont identifiés par une lettre majuscule (A, B, C, ...) et un titre ; par exemple :

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES

2.11. La Bibliographie

La bibliographie contient toutes les références citées dans le mémoire et aucune autre. Il doit donc y avoir correspondance parfaite entre les références citées dans le texte et celles qui sont listées en bibliographie. Les références sont présentées par ordre d'apparition dans le texte et numérotées de 1 à n.

Le format des références diffère selon qu'il s'agisse d'un article, d'un ouvrage, d'un chapitre d'ouvrage, ou d'un document non publié.

Attention ! Le format des références est très strict. Il doit être rigoureusement respecté. Se conformer aux exemples ci-dessous.

Chaque référence doit comporter dans l'ordre :

- le nom de l'auteur, suivi du prénom ou des initiales et écrit en minuscules ; s'il y a plus d'un auteur, donner le nom des autres auteurs

-Dans le cas d'un article de périodique, ajoute ensuite :

- le titre complet de la référence, entre guillemets ;

- le nom officiel du périodique ou de la revue ;

- le numéro du volume et le numéro du mois, de la façon suivante : vol. 8, n° 6,

- le mois (optionnel) et l'année de publication, entre parenthèse et dans la langue de référence par exemple : (January 1998)

- les pages auxquelles on réfère particulièrement ; par exemple : 200-210

Dans le cas d'un volume, ajouter le titre, souligner le nom de l'éditeur et l'endroit d'édition, soit le nombre de pages de l'ouvrage soit les pages auxquelles on se réfère particulièrement.

Le mémoire doit comporter entre 50 et 60 pages dont 20 pages maximum en partie bibliographique

Calendrier et déroulement de la soutenance

Les mémoires seront déposés sous format papier en 3 exemplaires, impérativement le 24 juin 2018 de 10h00 à 14h00 accompagnés de l'autorisation de soutenance signée par l'encadreur. Le dépôt se fera au niveau de la salle des enseignants.

Soutenance: 27, 28 juin , 01, 02 juillet 2018 devant un jury composé de 3 enseignants (01 Président et 02 examinateurs), durée: 01 heure (15 à 20 mn d'exposé, 40 à 45 mn de débat).

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

Laboratoire de Génie chimique



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE CHIMIE

Intitulé du mémoire

**EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU
MOLYBDENE PAR UNE BASE DE SHIFF DE
TYPE : ANILINESALICYLIDENE EN
EXTRACTION CONVENTIONNELLE ET SOUS
IRRADIATIONS MICRO-ONDES**

Présenté par :

Haliba Med Hamida

Encadré par :

M^r M.Boucherit Ahmed

M^{elle} Djellab Rihana

Année universitaire 2018/2019

Listes des figures

Liste des tableaux

Introduction général..... 1

Chapitre I : Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux et sur le molybdène

A) Extraction liquide-liquide des métaux 3

A-1) Introduction 3

A-2) Principe de l'extraction liquide-liquide..... 4

A-3) Evaluation du pouvoir d'extraction 5

3-1 Coefficient de partition 5

3.2. Loi de distribution ou coefficient de distribution..... 6

3-3) Facteur de séparation 6

3-4) Rendement d'extraction..... 7

A-4) Les différents systèmes d'extraction 7

4.1) Extraction par échange de cations..... 7

4.2) Extraction par échange d'anion 8

4-3) Extraction par chélation..... 8

4-4) Extraction par solvant..... 9

A.5. Choix du diluant..... 9

A.6) Aspects cinétiques 10

A.7) Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide..... 10

A.8) Application de l'extraction liquide-liquide..... 10

B) Généralités sur le molybdène 11

B.1) Historique..... 11

B.2) Généralité..... 12

B.3) Utilisation du molybdène..... 14

B.4) Molybdène en solution..... 14

C) Etude bibliographique sur l'extraction liquide-liquide du molybdène 16

Chapitre II: Généralités sur les bases de Schiff et sur l'anilinesalicydène en particulier

A) Généralités..... 18

A-1) Synthèse générale d'une base de Schiff 18

A.2) Mécanisme réactionnel d'une base de Schiff 19

A.3) Classification des bases de Schiff..... 19

B) Synthèse et caractérisation de l'anilinesalicylidène	21
B.1) Synthèse de l'anilinesalicylidène (HSA)	21
B.1.1) Mode opératoire	22
B.2.2 : Caractérisation de la salicylidéneaniline	22
C) Application des bases de Schiff.....	23

Chapitre III : Généralités sur les micro-ondes

A) Historique	24
B) Rayonnement électromagnétique	24
C) Propagation des micro-ondes.....	25
C.1) Structure permettant la propagation.....	25
C.2) Modes de propagation.....	25
D) Théorie des interactions micro-ondes matières	26
E) Transferts thermiques	27
F) Avantages et inconvénients des micro-ondes	28

Chapitre IV : Méthode et matériels utilisés

A) Introduction	29
B) Dosage du molybdène	29
B.1) Méthode d'analyse	29
C) Méthode des plans factoriels.....	30
C.1) Introduction	30
C.2) Principe du plan factoriel complet à deux niveaux	30
C.3) Notion d'interaction- calcul des effets.....	32
D) Appareillages et réactifs utilisés.....	32
D.1) Appareillages	32
D.2) Réactifs utilisés	33
E) Détermination de la courbe d'étalonnage :	33
F) Modes opératoires.....	34
F.1) Etude cinétique	34
F.2) Préparation des phases.....	34
F.3) Méthode d'extraction	35
F.3-1) Extractions sous irradiations micro-ondes	35
F.3.2) Extraction conventionnelle	35
F.4) Extraction du molybdène par la base de Schiff : Anilinesalicylidène.....	35

F.4.1) Extraction du molybdène sous irradiations micro-ondes.....	36
F.4.2) Extraction du molybdène par la méthode d'extraction conventionnelle	36

Chapitre V : Résultats et discussions

A) Résultats de calcul	37
B) Dosage du molybdène	37
B.1) Principe	37
B.2) Courbe d'étalonnage	38
C) Cinétique en extraction conventionnelle	39
C.1) Influence du temps d'agitation sur la cinétique sur le coefficient de distribution	39
C.2) Influence du temps d'agitation sur le rendement.....	43
D) Influence du temps d'irradiation sur la température.....	47
E) Cinétique sous irradiations micro-ondes.....	47
E.1) Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution	47
E.2) Influence de temps d'irradiation sur le rendement.....	52
F) Variation des rendements d'extractions du molybdène	56
F.1) Interprétations.....	56

Chapitre VI : Méthode de simulation du procédé d'extraction

A) But de la simulation du procédé d'extraction	57
B) Conditions opératoires en valeurs réelles et réduites.....	57
B.1) Simulation de l'extraction sous irradiations micro-ondes	57
B.2) Simulation de l'extraction en extraction conventionnelle	58
Conclusion générale.....	59
Références bibliographiques.....	61

ANNEXES

Introduction générale

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier ; bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans différents domaines industriels.

Les métaux se présentent parfois à l'état pur, mais ils sont la plupart du temps mélangés à d'autres éléments. Pour qu'ils puissent être utilisés, ils doivent être séparés et dissociés des autres éléments. Cependant, de nombreuses techniques séparatives ont été développées durant ses dernières années (extraction, adsorption, filtration.....).

L'extraction liquide-liquide ou par solvant constitue une technique de choix permettant l'exploitation des minerais pauvres et la récupération d'éléments métalliques divers. Les nombreux ouvrages et publications rapportés dans ce domaine mettent en relief l'étendue de son efficacité ainsi que l'importance qu'elle revêt, aussi bien en recherche, dans les laboratoires de chimie analytique que dans l'industrie [1-5].

Un grand intérêt est porté à la synthèse et l'application des bases de Schiff vue la simplicité de leurs méthodes de préparations, leur grande stabilité thermique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide [2].

Dans le présent travail, une base de Schiff de type salicylidèneaniline a été utilisée comme extractant du molybdène. Cette base de Schiff a soulevé des recherches intéressantes dans différents domaines (pharmaceutiques, biologiques, chimiques).

Le molybdène a été choisi comme métal vue sa grande importance dans l'environnement et dans l'industrie. De nombreux travaux ont déjà porté sur son extraction par divers extractants.

Dans ce travail, nous avons voulu tester une base de Schiff telle que la salicylidèneaniline pour l'extraction du molybdène. L'extraction liquide-liquide assistée par les micro-ondes a aussi été utilisée.

Outre l'introduction et la conclusion générale, le travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante:

Le chapitre I énoncera des généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux, des généralités sur le molybdène et une synthèse bibliographique sur son extraction.

Dans le second chapitre, nous présenterons d'une manière générale les bases de Schiff et la silicylidèneaniline en particulier : synthèse et caractérisation.

Le troisième chapitre est consacré à des généralités sur les ondes micro-ondes.

L'élaboration des différents résultats et la méthode de simulation établit ainsi que leurs interprétations, feront l'objet du quatrième et dernier chapitre.

Une conclusion générale soulignera les principaux résultats obtenus dans ce travail.

A) Extraction liquide-liquide des métaux

A-1) Introduction

L'extraction liquide-liquide représente une opération unitaire de génie chimique. L'extraction est parmi les méthodes les plus utilisées en analyse pour séparer les mélanges. Elles reposent sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases non-miscibles entre elles. L'extraction liquide-liquide se base essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré. C'est une méthode de purification basée sur la différence de solubilité d'un soluté dans deux phases non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique [3].

- La phase organique, ou solvant, est constituée le plus souvent d'un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant, permettant d'augmenter la solubilité de l'extractant ou la sélectivité de l'extraction,
- Une phase aqueuse, qui est une solution aqueuse métallique, peut exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres.

L'extractant interagit avec l'espèce à extraire et favorise sa solubilisation en phase organique. La phase organique est un mélange d'extractant et de diluant. C'est l'extractant qui réagit avec le soluté à extraire. Différentes classes d'extractants ont été proposées en fonction de leur mécanisme de réaction chimique avec le soluté [4].

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, telles que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas, elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [5] :

- La séparation des constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques)
- La séparation azéotropique
- La séparation des composés thermosensibles ou instables (antibiotiques)

- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

A-2) Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est fondée sur la distribution inégale d'un soluté entre deux solvants en fonction de sa solubilité dans chacun d'entre eux. Elle permet de récupérer, avec une grande sélectivité, un élément chimique présent dans un mélange complexe ou un matériau, afin de le recycler.

Généralement, on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné comme l'extrait, la solution d'alimentation ayant perdue la majeure partie de ces mêmes constituants est appelé raffinat.

En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- ❖ une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les soluté(s) sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant ; à l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.
- ❖ après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) par décantation naturelle [6].

Durant ce processus, il y'a augmentation du potentiel chimique du soluté dans la phase organique et une diminution de celle-ci dans la phase aqueuse. A l'équilibre, il y'a égalité du potentiel chimique du soluté entre les deux phases ; donc par définition [7] :

$$\mu_{\text{aq}} = \mu_{\text{org}} \quad \text{Equation I.1}$$

avec :

$$\mu_{\text{aq}} = \mu_{\text{aq}}^0 + RT \ln a_{\text{aq}} \quad \text{Equation I.2}$$

$$\mu_{\text{org}} = \mu_{\text{org}}^0 + RT \ln a_{\text{org}} \quad \text{Equation I.3}$$

et

$$\frac{a_{org}}{a_{aq}} = \frac{e^{(\Delta\mu^\circ)}}{RT} = P \text{ Equation I.4}$$

avec :

a : Activité chimique de M

μ^0 : potentiel chimique standard

$(\Delta\mu_M^0)/RT$: enthalpie libre 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/K)

P : constante de partage

A-3) Evaluation du pouvoir d'extraction

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " D ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction " R " [5].

3-1 Coefficient de partition

Le coefficient de partition « P » est donné par la formule suivante

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \exp (\Delta\mu_i/RT) \text{ Equation I.5}$$

où :

$\Delta\mu_i$: représente l'énergie de transfert du soluté « i » d'une phase à l'autre.

a_i : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par :

$$a_i = \gamma \times C_i \text{ Equation I.6}$$

d'où

γ : coefficient d'activité.

C_i : concentration de l'espèce i.

3.2. Loi de distribution ou coefficient de distribution

Le coefficient de distribution ou de partage « D » qui sert à évaluer le degré d'extraction représente le rapport de la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat de l'élément métallique « M » [5] :

$$D = \frac{C_{Maq}}{C_{Morg}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \text{Equation I.7}$$

avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \text{Equation I.8}$$

où :

“j” représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j coefficient stœchiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution « D » dépend de plusieurs facteurs : la température, le rapport des volumes V_{aq} / V_{org} , la concentration de l'extractant, le pH initial de la phase aqueuse, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases [8].

3-3) Facteur de séparation

Pour la séparation de deux solutés 1 et 2, on doit prendre compte de la sélectivité du solvant pour le soluté 2 par rapport à celle du soluté 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation.

β = facteur de séparation

$$\beta = \frac{C_1/C_2}{\bar{C}_1/\bar{C}_2} = \frac{m_1}{m_2} \text{Equation I.9}$$

C_1 = concentration du soluté 1 dans la phase aqueuse

C_2 = concentration du soluté 2 dans la phase aqueuse

\bar{C}_1 = concentration du soluté 1 dans la phase organique

\bar{C}_2 = concentration du soluté 2 dans la phase organique

Plus le facteur de séparation est élevé plus les deux solutés sont facile à séparer. Donc le choix d'un extractant pour l'extraction par solvant est conditionné par des facteurs de séparation satisfaisants [9].

3-4) Rendement d'extraction

Le rendement de l'extraction liquide-liquide peut être défini par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_{org}V_{org}}{C_{org}V_{org} + C_{aq}V_{aq}} \times 100 \text{ Equation I.10}$$

Cette relation peut être écrite en fonction du coefficient de distribution, on a :

$$R(\%) = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \times 100 \quad \text{Equation I.11}$$

Dans le cas où on a des volumes aqueux et organique identiques, l'expression du rendement devient :

$$R(\%) = \frac{D}{D+1} \times 100 \text{ Equation I.12}$$

A-4) Les différents systèmes d'extraction

Le processus d'extraction simple est basé sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants ; on distingue généralement quatre types d'extraction :

- Extraction par échange de cations ;
- Extraction par échange d'anions ;
- Extraction de solvation ;
- Extraction de chélation.

4.1) Extraction par échange de cations

Dans cette étape l'extraction se fait par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ses derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide (HL) s'écrit selon l'équilibre de la manière suivante :



L'expression de la constante d'équilibre est:

$$K = \frac{[ML_m][H^+]^m}{[M^{m+}][HL]^m} \quad \text{Equation I.13}$$

et le coefficient de distribution s'écrit :

$$D = \frac{[ML_m]}{[M^{m+}]} \quad \text{Equation I.14}$$

d'où

$$\log D = \log K + m\text{pH} + \log [HL] \quad \text{Equation I.15}$$

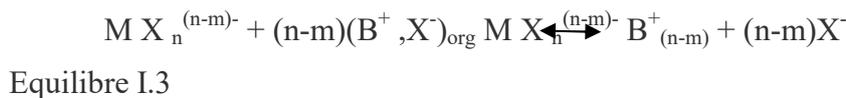
La courbe $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log [HL])$, nous renseigne sur le nombre de protons échangés et par conséquent sur la nature du complexe métallique extrait [10].

4.2) Extraction par échange d'anion

Dans plus part des cas, l'interaction entre un cation métallique M^{m+} et un anion minéral X^- peut donner naissance à une espèce anionique.



L'extraction en phase organique se fait par un extractant échangeur d'anion (B^+ , X^-) ; l'équilibre s'écrit :



4-3) Extraction par chélation

Dans ce système, le métal est extrait sous forme d'un chélate métallique très stable. L'extractant réagit comme échangeur de cations et comme solvant.

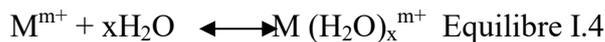
Dans un tel extractant, l'hydrogène acide est remplacé par une charge de cation métallique à extraire et les atomes donneurs d'électrons saturant les sites de coordination du cation. Cette famille d'extractant comprend : les hydroxy-oximes, la 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés (oximes), les thiocarbonates et les dicétones.

Les équilibres mis en jeu par ces extractants sont identiques aux équilibres qui décrivent l'extraction par les échangeurs de cations [11].

4-4) Extraction par solvant

Dans cette méthode, l'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des immixtions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse tels que : (O, N, S, P).

L'espèce extraite se trouve solvaté sous forme moléculaire électriquement neutre. La réaction d'extraction d'un cation M^{m+} par ce type d'extraction s'écrit :



L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera plus forte si la concentration en extractant E sera élevée [11].

A.5. Choix du diluant

Les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique non miscible à la phase aqueuse, sont :

- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre la phase organique et la phase aqueuse.
- Le bon pouvoir solvant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- La faible volatilité
- La faible viscosité
- Le point éclair élevé.

Le solvant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction dans quelque cas [12].

A.6) Aspects cinétiques

Les procédés de séparation liquide-liquide se basent en général sur les données thermodynamiques, mais ne fournissent aucune information sur la vitesse à laquelle s'effectue le transfert du soluté d'une phase à une autre.

En générale, le transfert de cette extraction a été considérée comme un processus de diffusion entre deux phases qui dépendent des étapes successives suivantes [13] :

- ❖ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase alimentée ;
- ❖ La diffusion à travers les films d'interface;
- ❖ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase extractante.

Dans le cas où le temps d'agitation est accéléré, il est important après équilibre de séparer les deux phases assez rapidement. Pour éviter la formation de mousse, la tension superficielle entre les deux phases doit être gardée aussi faible que possible. En tenant compte de la différence assez importante de la viscosité et de la masse volumique [11].

A.7) Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

Avantages :

- Production élevée avec moins de consommation d'énergie
- Sélectivité
- Traitement des produits thermosensibles

Inconvénients :

- Perte d'extractant (par entraînement de la phase aqueuse)
- Perte de solvant organique
- Formation d'une troisième phase

A.8) Application de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est utilisée dans de nombreux domaines industriels voir tableau (I.1).

Tableau I.1: Application de l'extraction liquide-liquide

Applications et état d'activité de l'extraction liquide-liquide		
Industrie	Application	Activités
Pétrochimique	Production d'aromatiques Purification du pétrole Alkylation	Optimisation de procédés
Chimique	Synthèse de polymères, fibres Pesticides, herbicides	Optimisation et développement de procédés
Alimentaire et pharmaceutique	Récupérations des antibiotiques, et vitamines Purification des produits génétiques	Optimisation et développement des procédés
Hydro métallurgique	Récupération et purification des métaux	Recherche des solvants plus efficaces
Nucléaire	Traitement des déchets	Développement des procédés
Environnementale	Traitement des eaux polluées Récupération et recyclage de sous produits	Optimisation et développement des procédés

B) Généralités sur le molybdène

B.1) Historique

Les minerais contenant du molybdène sont connus depuis l'antiquité, connu (du grec molybdos signifiant "qui ressemble au plomb"), cet élément a longtemps été confondu avec d'autres éléments comme le graphite ou encore le plomb.

En 1778 Carl Scheele un chimiste suédois en analysant un minéral connu actuellement sous le nom de molybdénite, a obtenu un composé constitué de l'oxyde d'un élément encore inconnu en le séparant du plomb et du graphite : l'oxyde de molybdène.

En 1781, le chimiste suédois Peter Jacob Hjelm devient le premier scientifique à isoler du molybdène métallique à partir de l'oxyde de molybdène.

En 1894, les usines Schneider utilisent le molybdène pour la première fois comme élément d'alliage dans des aciers de blindage.

Longtemps considéré comme métal rare, le molybdène n'a véritablement suscité un intérêt qu'au cours de la première guerre mondiale en tant que substitut du tungstène dans les aciers.

B.2) Généralité

Le molybdène est un élément présent naturellement dans la croûte terrestre sous forme de sulfure (molybdénite MoS_2). C'est un métal blanc-argenté, très dur, obtenu sous forme de poudre en tant que sous-produit du cuivre ou du tungstène. Figurant parmi les métaux de transition dans le tableau périodique sur le sixième groupe (VIA), de symbole Mo, de masse atomique 42, de masse molaire 95,94 g/mol et il possède deux couches électroniques externes incomplètes.

Le métal de molybdène et les alliages à base de molybdène sont largement utilisés pour les applications nécessitant une résistance à haute température. La faible absorption neutronique du molybdène autorise son utilisation, en faibles quantités, aux côtés de l'uranium dans les réacteurs nucléaires.

Le molybdène est un élément dit réfractaire assurant le durcissement, la résistance mécanique et la résistance à la corrosion des alliages auxquels il participe. Il est souvent utilisé avec d'autres métaux tels que : Cr, Nb, Ni, Co, etc... Dans le domaine des alliages, les deux principaux produits d'utilisation sont les aciers inoxydables et les aciers alliés. A l'état naturel, le molybdène se présente sous forme de 07 isotopes représentés sur le tableau (I.2) suivant.

Tableau I.2: Isotopes naturels et artificiels du molybdène [15]

Isotopes stables		Isotopes radioactifs		
Poids moléculaire (gr)	Abondance(%)	Poids moléculaire (g)	Décomposition	Période
92	15,8	90	β^+, γ	5,7h
94	9,00	91	β^+, γ	65s
95	15,7	91	β^+	15,5min
96	16,5	93	γ	6,9h
100	9,6	99	β^-, γ	67h

Le tableau suivant représente les caractéristiques physico-chimiques du molybdène.

Tableau I.3 : propriétés physico-chimiques du molybdène [15]

Propriétés	Valeurs
Structure cristalline	cubique centré
Masse atomique à 20 ⁰ C	95.94
Point de fusion (°C)	2623
Point d'ébullition à 101.3KPa (°C)	4612
Coefficient de dilatation thermique linéaire à 20 ⁰ C (K ⁻¹)	5,1 10 ⁻⁶
Energie de fusion (KJ.mol ⁻¹)	26.4
Energie de vaporisation (KJ.mol ⁻¹)	598
Volume atomique (m ³)	1,53.10 ⁻²⁹
Pression de vapeur à 1800 ⁰ C (Pa)	1.10 ⁻⁴
Chaleur massique à 20 ⁰ C (J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	251
Conductivité électrique à 20 ⁰ C (S.m ⁻¹)	18,7.10 ⁶
Conductivité thermique à 20 ⁰ C(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	138

Le molybdène à l'état fondamental possède la configuration électronique : 1s² 2s² 2p⁶, 3s² 3p⁶, 3d¹⁰, 4s² 4p⁶ 4d⁵, 5s¹, et les états d'oxydation 0, I, II, IV, V, et VI. L'état d'oxydation VI est le plus stable ce qui va faire l'objet de notre travail.

Le trioxyde de molybdène MoO₃, formé par calcination du métal, est soluble en solution alcaline, en formant les sels de molybdate et dans les acides minéraux. L'acidification des solutions de molybdate conduit à la formation de précipités avec les cations Ca, Sr, Ba, Cd, Ag, et Pb, qui peuvent se redissoudre lorsque l'aciditéaugmente [14].

Le molybdène a une propriété d'être très dur. Son procédé de fabrication peut se décomposer en deux étapes

- D'une part un minerai de molybdénite, composé de sulfure de molybdène (MoS₂) a un traitement de grillage à haute température (700⁰C) se transforme en oxyde de molybdène par une réaction de type :



- D'autre part, l'oxyde de molybdène est sublimé à une température de 1100⁰C, puis réduit à l'aide du dihydrogène, ce qui conduit à la formation du molybdène métallique pur. L'équation est de la forme :



En terme de réactivité, à haute température (600⁰C) et sous oxygène, le molybdène se transforme en oxyde de molybdène, suivant la réaction suivant :



Plusieurs complexes molybdène-ligands existent. Les ligands peuvent être indifféremment :

- Minéraux (Cl^- , NO_3^-)
- Organique (EDTA, acide ascorbique)

Dans le cas du molybdène (VI), le complexe est constitué autour de l'ion molybdène MoO_2^{2+} par une réaction de type [15].



B.3) Utilisation du molybdène

Le molybdène est utilisé principalement dans les métallurgies et les alliages, notamment pour l'acier car il augmente la dureté, la résistance aux produits chimiques et la température de fusion de l'acier. Il est utilisé comme :

- Alliages pour les avions, missiles, revêtements de protection des résistances chauffantes, super-aimants, moteurs à réaction.
- Electrode pour les fours électriques de chauffage,
- Catalyseur dans l'industrie
- Lubrifiant
- Pigment dans les peintures, encre, plastique, caoutchouc, dans l'industrie du verre.
- Alliage dentaire pour la réalisation de couronnes, bridges ou châssis métallique
- Engrais

B.4) Molybdène en solution

A l'état d'oxydation (VI), le molybdène se présente sous de nombreuses formes chimiques, qui se répartissent en fonction de la concentration en métal et de l'acidité du milieu [14]. Ses différents états d'oxydation, attribuent au molybdène un comportement très complexe et sous différentes formes d'espèces anioniques, cationiques ou polymériques [15].

En solution, la concentration en métal et le pH de la solution sont les deux facteurs essentiels qui permettent de déterminer le domaine de prédominance des divers ions à faible teneur (inférieure à 10^{-1}M), le molybdène se trouve principalement sous forme monomère, protonée ou non, selon le degré d'acidité de la solution. Pour les concentrations supérieures, les espèces polymérisées interviennent, leur domaine d'existence étant défini par le pH de la solution [14].

Lors de l'acidification des solutions ($\text{pH} < 1$), les espèces monomères ou dimères cationiques commencent à apparaître, respectivement à faible et forte concentration en Molybdène (VI). La réduction électrochimique du molybdène (VI) en milieu acide ; le molybdène (IV) se forme entre les stades (VI) et (III), ne pouvant l'obtenir que par électrolyse, peut stable et se dismute rapidement en Mo^{V} et Mo^{III} [16]. Dans ce milieu le molybdène se trouve sous forme d'acides molybdiques essentiellement cationiques.

En milieu dilué, l'acide molybdique se trouve sous forme de monomère H_2MoO_4 ou $\text{Mo}(\text{OH})_6$ vis-à-vis des acides agissants essentiellement par leurs ions H^+ , l'acide molybdique se conduit en amphotère et donne des cations molybdyles dérivés de Molybdène (VI) [17].

En fonction de l'acidité de la solution initiale, différentes espèces molybdiques sont donc présentés [14] :

- en milieu fortement acide ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_i = 6\text{M}$) : les formes cationiques $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}^{2+}$ ou les formes complexées par les anions sulfates ;
- en milieu faiblement acide ($\text{pH}_{\text{eq}} = 1$) : les formes isopolyanioniques ou hétéropolymolybdiques ;
- en milieu neutre : les ions mono molybdates (MoO_4^{2-}).

En milieu modérément acide ($6 > \text{pH} > 2$), les formes polymérisées anioniques présentes lors de l'acidification de l'ion mono molybdate sont les ions [15]

- $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, et ses formes protonées : $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$;
- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, et sa forme protonée : $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$
- $\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, et ses formes protonées: $\text{HMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$;
- $\text{Mo}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{10-}$;
- $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8-}$.

En milieu fortement acide, les espèces cationiques font leur apparition. A faible concentration en $\text{Mo}(\text{VI})$ ($< 10^{-4}\text{M}$), les espèces monomères HMoO_4^+ et $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2+}$ (ou MoO_2^{2+} , ion molybdényle) sont prédominantes. Lorsque la concentration en métal augmente (de 10^{-3}M à 10^{-1}M), elles sont en équilibre avec les formes dimères : HMo_2O_6^+ , $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_6^{2+}$, et $\text{H}_3\text{Mo}_2\text{O}_6^{3+}$. Ces espèces cationiques se retrouvent généralement complexées par les anions des acides du milieu environnant.

En solution faiblement acide, dans le domaine de $\text{pH} 3 - 6,5$, le molybdène (VI) est présent sous forme d'anions monomères MoO_4^{2-} et HMoO_4^- , et de complexes polyanioniques $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$ [14].

C) Etude bibliographique sur l'extraction liquide-liquide du molybdène

Plusieurs études ont été réalisées sur l'extraction du molybdène par différentes méthodes, dans différents milieux acides et par divers extractants.

En 2006, Thi Hong Nguyen et Man Seung Lee [18] ont étudié l'extraction du molybdène (VI) et du tungstène (VI) à partir de solution de sulfate en utilisant le LIX 63 et le PC 88A. L'extraction a été étudiée en faisant varier le pH de la solution. En utilisant le LIX 63, l'extraction sélective du Mo (VI) par rapport W (VI) dans la plage de pH initiale de 2,0 à 6,0, Thi Hong Nguyen et Man Seung Lee ont obtenus un facteur de séparation de 406. Cependant, il était impossible de séparer le Molybdène (VI) du W (VI) en utilisant le PC 88A dans la même gamme de pH. Le pH d'équilibre était supérieur au pH initial, ce qui suggère un mécanisme de solvatation possible. Le Mo (VI) a été extrait quantitativement par le LIX 63 et il était possible d'obtenir une solution de Molybdène (VI) avec une pureté de 99%.

En 2014, une étude a été élaborée sur l'extraction liquide-liquide du molybdène avec le tri-noctyl phosphine oxyde (TOPO) [15], des résultats satisfaisants de rendements ont été obtenus pour l'extraction sous irradiations micro-ondes. Une augmentation des rendements avec l'augmentation des concentrations des différents paramètres investigués a été obtenue.

C.R. Panda et coll [19], ont étudié l'extraction liquide-liquide du thorium (IV) avec deux bases de Schiff bidentées la N-salicylidène-p-toluidine et la N-salicylidène-p-phénétidine, le calcul des constantes d'équilibre d'extraction des deux extractants a montré une bonne extraction vis-à-vis de ce métal.

G.M. Ritcey [20], a étudié l'effet du diluant sur l'extraction des métaux. Il a constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une réduction de l'efficacité de l'extraction.

Une série des bases de Schiff du type anilinesalicylidène différemment substituées ont été utilisées comme des nouvelles molécules extractantes vis-à-vis de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate dans le chloroforme. Les constantes d'extraction dépendaient de la position du substituant sur la partie aniline.

Nous évoquons enfin comme dernière référence l'étude réalisée par D. Barkat [21] qui concerne l'extraction du cuivre(II) par l'anilinesalicylidène différemment substitué en milieu sulfate. Après l'étude de l'influence du pH et la concentration des bases de Schiff sur

l'extraction du cuivre(II), les constantes d'extraction et de distribution ont été déterminées. Les résultats obtenus ont montré une meilleure extraction lors de l'utilisation de l'anilinesalicylidène non substituée comparé aux autresanilinecalicylidène substitués par les groupements méthyl et méthoxy.

Après les revus cités ci-dessus, montrant l'importance des bases de Schiff bidentées du type anilinesalicydène dans le domaine de l'extraction des métaux, ceci nous a conduit à entreprendre une étude d'extraction liquide-liquide du molybdène par une des bases deSchiff du type anilinesalicylidène. L'étude sera entreprise en extraction conventionnelle qui sera comparée à une extraction sous irradiations micro-ondes.

ChapitreII Généralités sur les bases de Schiff et sur l'anilinesalicylidène en particulier

A) Généralités

Hugo Schiff fut le premier chercheur qui a réalisé la synthèse des composés iminiques en 1864. D'où le nom des bases de Schiff. Ce sont des ligands largement exploités en chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variés dans plusieurs domaines.

Une base de Schiff est toute molécule comportant une fonction imine (C=N). Elle est le produit de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire. A cause de cette réactivité, les imines sont utilisées pour détecter la présence d'un groupement carbonyle dans un composé, et pour former les dérivés cristallins des composés carbonylés. Lorsque le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène, les bases de Schiff possèdent donc pour formule générale RCH=NR ; la base de Schiff est donc synonyme d'azométhine [23].

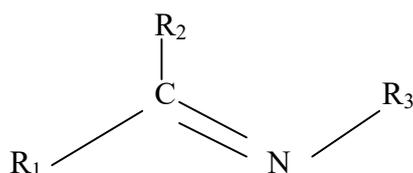


Figure II.1 : structure générale des bases de Schiff. R₁, R₂, R₃ sont des groupements alkyles ou aryles.

A-1) Synthèse générale d'une base de Schiff

Les bases de Schiff qui ont des substituants aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système π , de ce fait la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieure à celle des bases de Schiff aromatiques, mais elles s'intègrent facilement au phénomène d'hydrolyse et se dégradent donc rapidement en milieu aqueux par l'effet de la réaction inverse donnant les réactifs de départ [24].

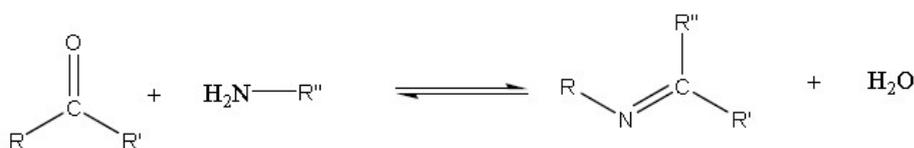


Figure II.2: synthèse générale d'une base de Schiff.

A.2) Mécanisme réactionnel d'une base de Schiff

La synthèse de la base de Schiff se déroule généralement dans un milieu alcoolique et souvent au reflux. Cela consiste à l'ajout nucléophile d'une amine primaire sur la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone. La transformation hydroxyle (-OH) par un groupement (-OH⁺) dû à la protonation de l'atome d'oxygène peut être éliminé par déplacement du doublet électronique libre de l'azote. La déprotonation conduit à l'ion iminium à l'imine [25].

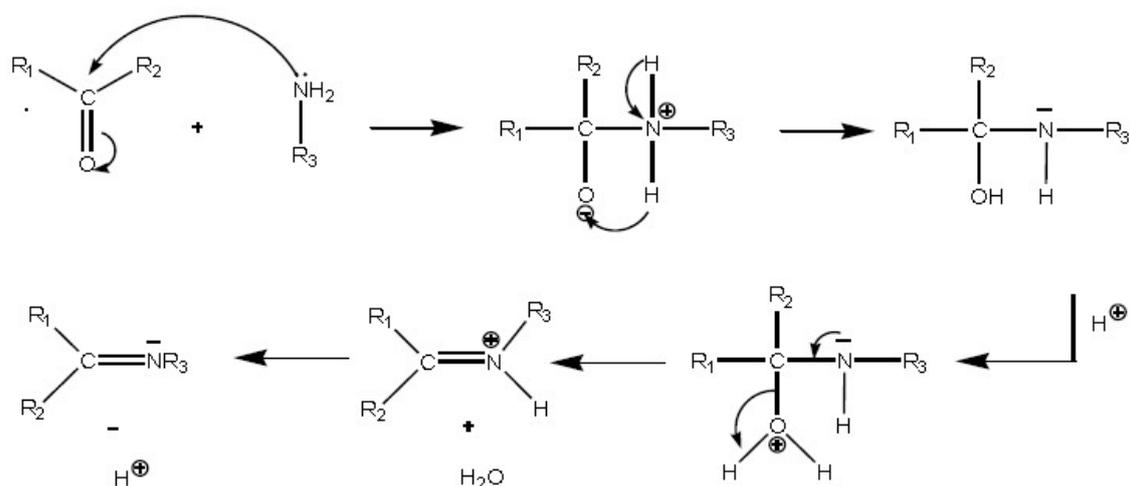


Figure II.3 : Mécanisme de formation d'une base de Schiff

A.3) Classification des bases de Schiff

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites de coordination comme est montré dans le tableau suivant [26] :

Tableau II.1 : Différents types des bases de Schiff

Type	Nature du site de coordination
N	Site de coordination monodentate 1N
NN	Site de coordination bidentate 2N
NON	Site de coordination mixtes tridentates 2N et 1O
NONO	Site de coordination mixtes tétradentates 2N et 2O
NONON	Site de coordination mixtes pentadentates 3N et 2O
OONNNO	Site de coordination mixtes hexadentates 3N et 3O
NONONON	Site de coordination mixtes pentadentates 4N et 3O

Un exemple typique, que l'on peut citer dans ce cas, est celui des bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde comme est représenté sur la figure suivante :

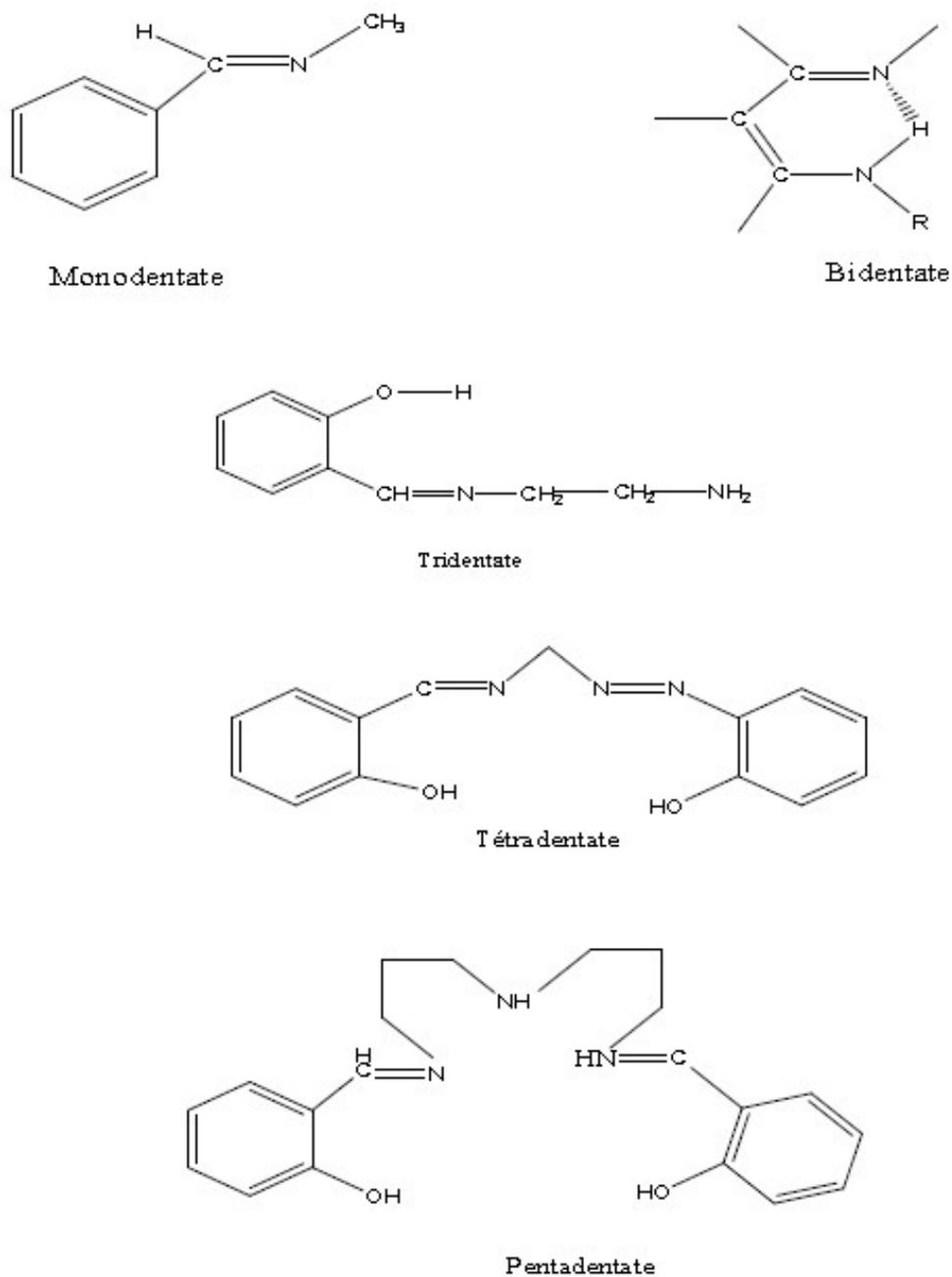


Figure II.4 : Différents types de base deSchiff.

B) Synthèse et caractérisation de l'anilinesalicylidène

B.1) Synthèse de l'anilinesalicylidène (HSA)

La condensation de l'aniline sur l'aldéhyde salicylique a permis d'élaborer la base de Schiff de type salicylidèneaniline [12].

B.1.1) Mode opératoire

La salicylidènaniline a été synthétisée de la manière suivante :

Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur est placées dans un ballon muni, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué.

L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures. Le mélange est ensuite refroidi à une température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporation. Le produit solide obtenu est alors filtré puis recristallisé dans le minimum d'éthanol pur.

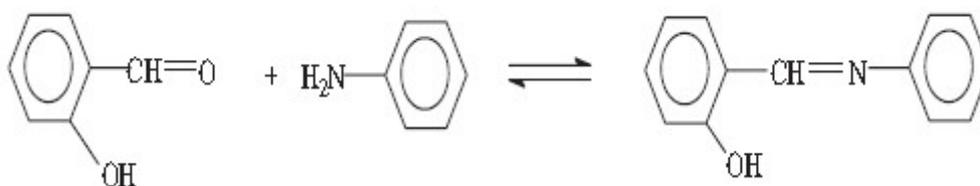


Figure II.5: synthèse de la salicylidènaniline.

B.2.2 : Caractérisation de la salicylidènaniline

La salicylidènaniline est obtenue avec un bon rendement 80%.

Aspect et couleur	Température de fusion (°C)	Spectroscopie IR (cm ⁻¹)	
Cristaux jaunes	50	C-N 1618	OH 3440

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'anilinesalicylidène.

Parmi les bandes les plus importantes caractérisant notre extractant, celles correspondant aux hydroxyles phénolique et azométhine $>C=N-$.

La bande au voisinage de 3440cm^{-1} correspond au OH phénoliques. La vibration de valence de la double liaison $>C=N-$ est caractérisée par une bande au voisinage de 1618cm^{-1} . Outre ces deux fonctions principales, les bandes observées dans la région $1500-1600\text{cm}^{-1}$ sont causées par les vibrations des squelettes $>C=C-$ dans le plan et caractérisent généralement les structures aromatiques. Les vibrations des liaisons C-H des noyaux aromatiques sont caractérisées par deux bandes relativement intenses à $750-686\text{cm}^{-1}$ respectivement.

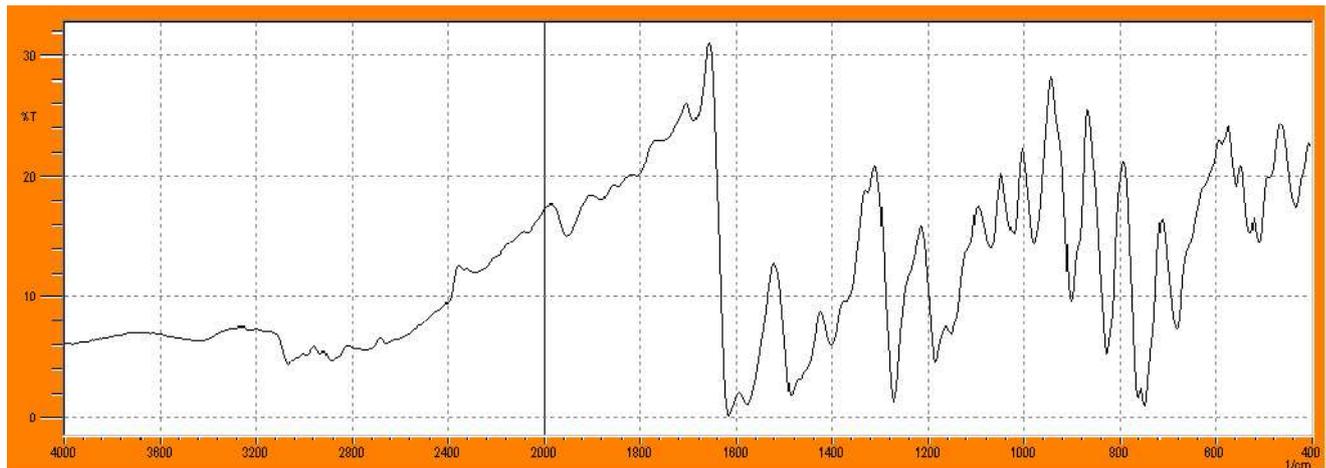


Figure II.6 : Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène (HSA) [27].

C) Application des bases de Schiff[23]

Depuis la découverte des bases de Schiff et de ses complexes, des études ont été entreprises dans différents domaines (chimique, santé, industriel, biologique...), parmi lesquels :

- Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau, et les reins ou certaines formes de cancer) ;
- L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne) ;
- Dans le domaine d'optimisation, le taux de décharge des batteries ainsi leur capacité ;
- Le domaine de la chimie analytique (tirage, précipitation et séparation des métaux) ;
- L'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de la fonction chimique des composés organiques, tels que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaires, les phénols et les hydrocarbures.

A) Historique

En 1946, l'ingénieur américain Percy Spencer a eu l'idée d'utiliser les micro-ondes pour faire cuire ou réchauffer des aliments sous l'effet d'un rayonnement micro-onde.

Bien connu, le chauffage par micro-ondes est utilisé pour la cuisson, le séchage, la stérilisation, l'élaboration de matériaux et de polymères, la vulcanisation du caoutchouc etc....

De nombreuses réactions de synthèse organique sont plus rapidement effectuées dans des fours à micro-ondes domestiques que dans des fours classiques à température identique, soit en quelques minutes au lieu de plusieurs heures, et souvent avec des meilleurs rendements et des meilleures sélectivités.

B) Rayonnement électromagnétique

Connu par un échauffement intense et en profondeur sous l'effet des rayonnements électromagnétiques à très haute fréquence. Dans les fours à micro-ondes, les fréquences usuelles sont situées entre 800 et 3 000 MHz, soit des longueurs d'ondes de l'ordre du décimètre.

Une fréquence spécifique a été attribuée par la législation mondiale aux applications industrielles, médicales et domestiques $\nu = 2\,450$ MHz soit $\lambda = 12,2$ cm qui sera utilisée au cours de notre travail.

Une onde électromagnétique peut être assimilée à un flux de particules sans masse appelées photons. En ce qu'elles se déplacent à la vitesse de la lumière (c_0) dans le vide. Ce dernier est caractérisé par sa longueur d'onde ou par sa fréquence liée par la relation :

$$\lambda = \frac{c_0}{f} = \frac{2\pi c_0}{\omega} \quad \text{Equation III.1}$$

avec :

c_0 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) : célérité de la lumière

λ (m) : longueur d'onde

f (s^{-1} ou Hz) : fréquence

ω ($\text{rad}\cdot\text{S}^{-1}$) : pulsation

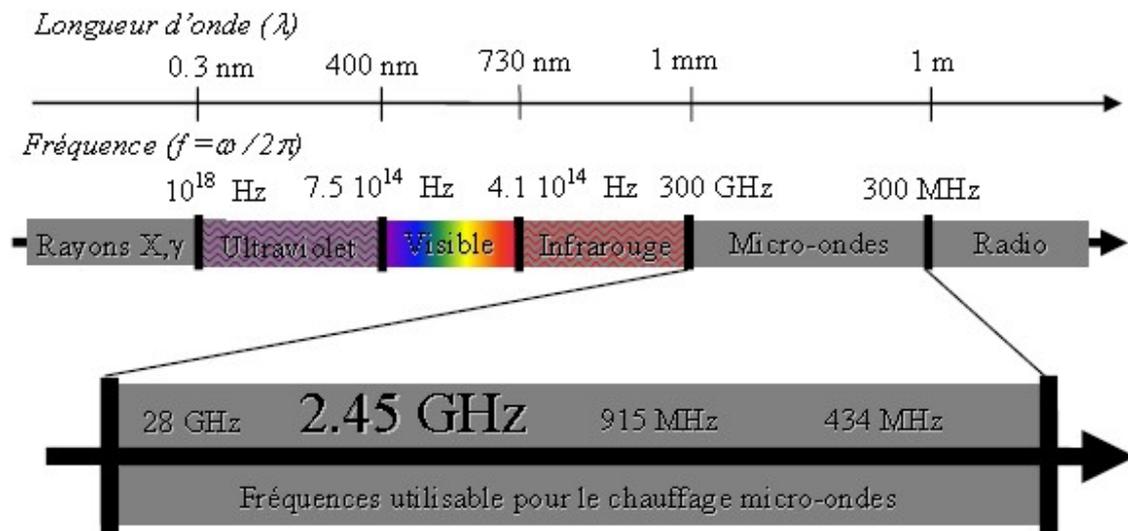


Figure III.1 : Spectre électromagnétique.

C) Propagation des micro-ondes[28]

C.1) Structure permettant la propagation

Il existe un grand nombre de structures, appelées (bifilaires, coaxiales, à bandes, à fentes ou fibres optiques) ou guides d'ondes (diélectriques ou métalliques), qui permettent la propagation guidée des signaux électromagnétiques. Ainsi, les guides d'ondes sont aux cavités ce que les lignes de transmission sont aux télécommunications et aux circuits électroniques.

Ces guides d'ondes sont des tuyaux métalliques, de section cylindrique ou rectangulaire remplis en général par l'air. Les parois conductrices engendrent des réflexions multiples de l'onde qui imposent une certaine distribution des champs à l'intérieur du guide et des courants de conduction à la surface de ses parois.

C.2) Modes de propagation

La propagation d'une onde peut se faire selon deux modes fondamentaux de polarisation suite aux réflexions multiples sur les parois :

- Le mode TE (Transverse Electrique) : le champ électrique est perpendiculaire à la direction de propagation et le champ magnétique se trouve alors dans le plan perpendiculaire au champ électrique.

- Le mode TM (Transverse Magnétique) : le champ magnétique est perpendiculaire à la direction de propagation et le champ électrique se trouve alors dans le plan perpendiculaire au champ magnétique.

D) Théorie des interactions micro-ondesmatières[29]

- Lorsque la matière est irradiée par une onde électromagnétique, plusieurs comportements sont possibles:
- Le matériau est transparent, l'onde électromagnétique est transmise sans perte d'énergie.
- Le matériau est absorbant, une fraction plus ou moins importante de l'énergie de l'onde est absorbée.
- Le matériau est opaque, l'onde est réfléchie.

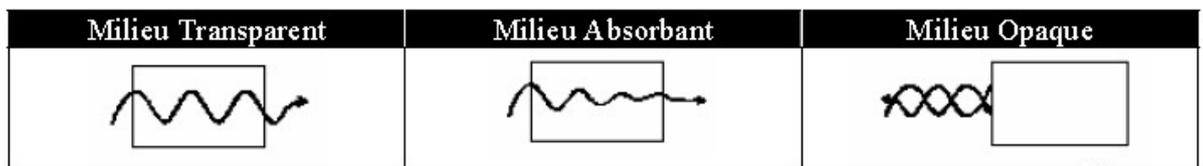


Figure III.2:Comportement de la matière vis-à-vis d'une onde électromagnétique.

L'origine de ces différents comportements est liée à la nature de la matière qui est constituée de charges mobiles (caractérisées par une conduction σ) et par des charges fixes (caractérisées par la permittivité complexe : ϵ^*) pouvant s'orienter plus ou moins sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique.

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu peut conduire à un transfert d'énergie. Ainsi l'application d'un champ alternatif fait osciller ces charges qui peuvent suivant les fréquences devenir trop grandes et ne plus suivre la fréquence du champ appliqué.

Il y a alors un déphasage entre le champ d'excitation et la réponse. C'est ce déphasage qui va être à l'origine de l'absorption de l'énergie engendrant le chauffage.

E) Transferts thermiques

Le chauffage par micro-ondes présente des différences fondamentales avec le chauffage conventionnel.

- cas du chauffage conventionnel, les longueurs d'ondes associées au transfert d'énergie entre les ondes électromagnétiques et la matière sont de l'ordre du micromètre. Ce qui a provoqué par conséquent un chauffage de surface du matériau, ce dernier va assurer la diffusion thermique dans tout le volume et homogénéiser la température.
- contrairement au chauffage par micro-ondes, les longueurs d'ondes sont de l'ordre de la centaine de millimètres. L'énergie électromagnétique va pénétrer dans le matériau en s'atténuant sous l'effet des pertes et en créant de la chaleur. Ce phénomène mène la conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur dans tout le volume de la pièce à chauffer si la profondeur de pénétration est du même ordre de grandeur que sa dimension.

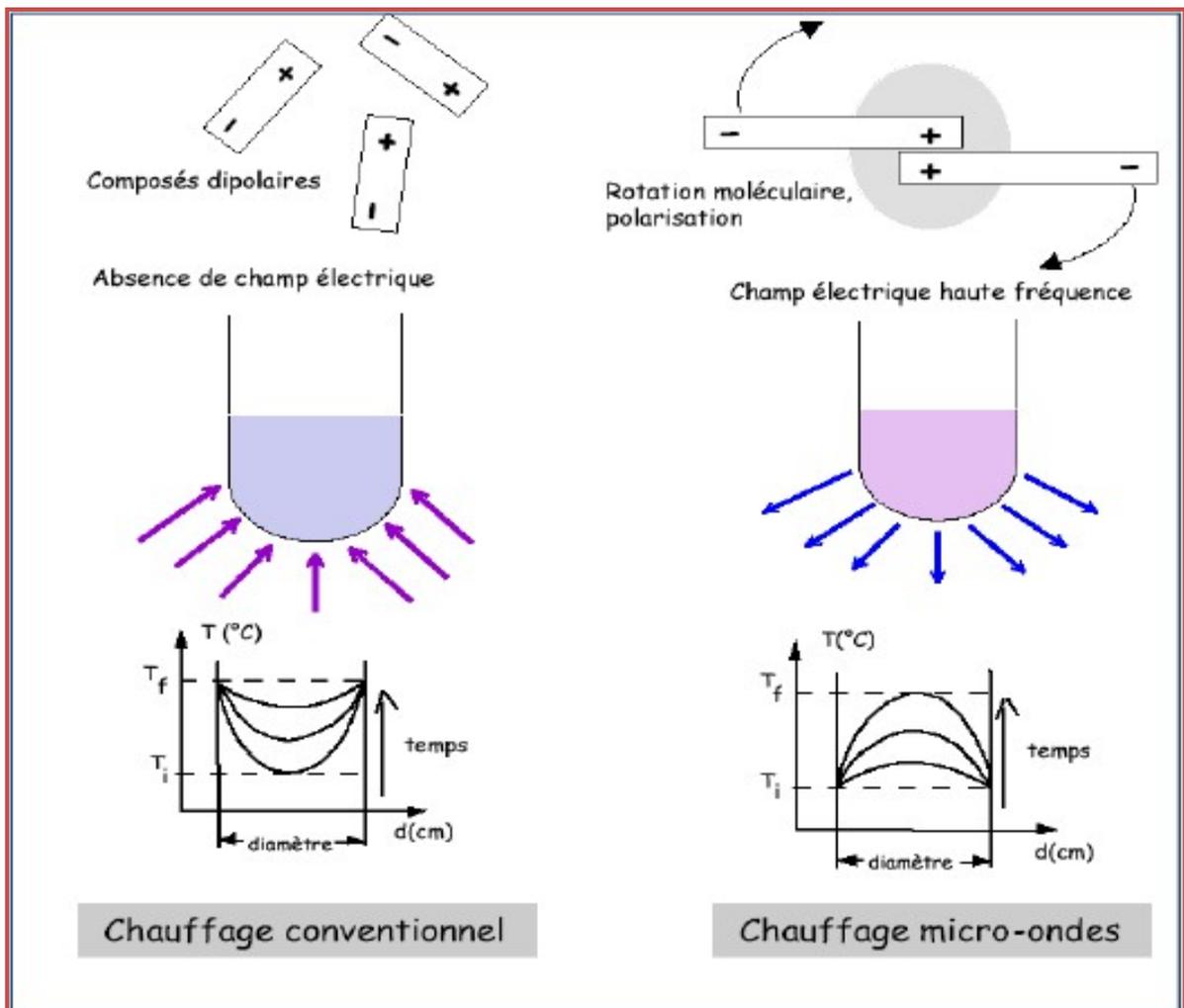


Figure III.3 : Transfert thermique sous les deux modes de chauffage.

F) Avantages et inconvénients des micro-ondes

Avantages :

- Amélioration des rendements ;
- Amélioration des sélectivités ;
- Réduction des temps de chauffage ;
- Possibilité de travailler au-dessus du point d'ébullition des solvants ;
- Température uniforme dans le réacteur ;
- Possibilité de travailler sans solvant ;
- Vitesse de réaction plus élevée.

Inconvénients :

- Coût élevé de l'investissement ;
- Des précautions spéciales de sécurité sont exigées pour éviter les fuites de radiations ;
- Protection nécessaire des équipements électroniques utilisés dans ce type de chauffage contre les facteurs de l'environnement de l'usine : humidité, atmosphère chaude et corrosive.

A) Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous présentons l'ensemble des matériels, des réactifs utilisés et des expériences mises en œuvre au niveau du laboratoire :

- L'élaboration de la courbe d'étalonnage par le dosage du molybdène
- Préparation de la phase aqueuse et de la phase organique
- Etude cinétique pour la détermination du temps d'équilibre
- L'extraction conventionnelle du molybdène
- L'extraction sous irradiation micro-ondes du molybdène

On a aussi expliqué la méthode d'analyse par spectrométrie UV-Visible qui nous a permis d'obtenir la courbe d'étalonnage. Nous avons aussi explicité la méthode de calcul du rendement d'extraction du molybdène. La modélisation par la méthode des « plans factoriels » a aussi été présentée.

B) Dosage du molybdène

B.1) Méthode d'analyse

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qui permet de déterminer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. Cette dernière dépend de la nature et de la concentration de la substance chimique ainsi que de la longueur d'onde. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration d'une solution :

$$A = \epsilon.l.C$$

Equation IV.1

Avec :

- A : absorbance (-)
- ϵ : coefficient d'absorption molaire en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- C : la concentration de la solution en mol/l

La densité optique de la solution mère a été déterminée par un spectrophotomètre (UV-Visible) étalonné à une longueur d'onde d'absorption maximale de 460 nm.

C) Méthode des plans factoriels

C.1) Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, X_i [30].

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 et aussi prédire les modifications du système.

Les plans factoriels complets et fractionnaires à deux niveaux sont basés sur des modèles mathématiques du premier degré, ils couvrent la plupart des besoins des expérimentateurs et ils sont employés dans la majorité des cas par leurs simplicités [30].

Une expérience en modèle mathématique peut être représentée de la manière suivante (figIV.1)

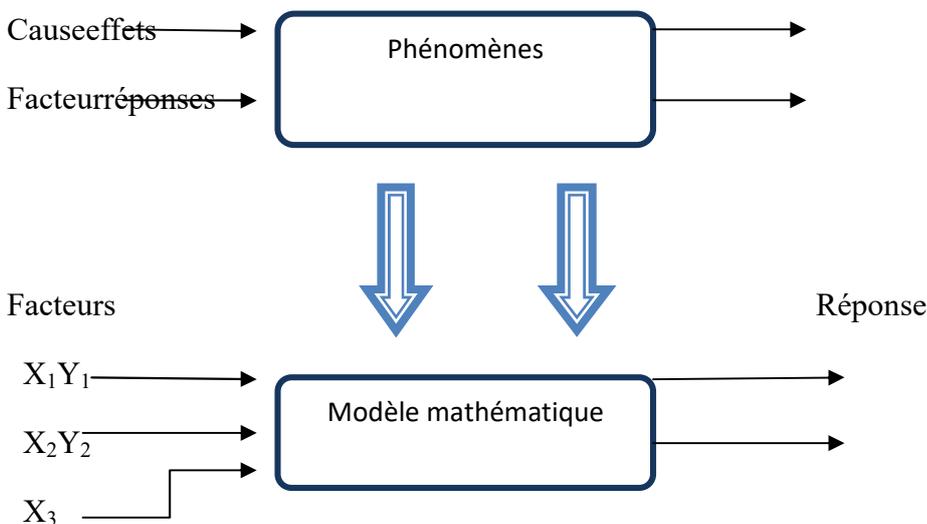


Figure IV.1 : Principe de la modélisation.

C.2) Principe du plan factoriel complet à deux niveaux

Le plan factoriel permet de réduire la complexité du nombre d'expériences, de modéliser et d'optimiser une étude. Le plan factoriel est dit à deux niveaux (2^n), car chaque facteur est étudié pour deux extrémités de variation.

avec n : le nombre de facteurs à faire varier.

Dans notre étude, 3 facteurs ont été variés d'où un plan 2^3 , c'est-à-dire 8 expériences au minimum à réaliser avec deux niveaux pour chaque facteur.

Ces facteurs varient entre un niveau haut (+1) et un niveau bas (-1). L'étude de la variation du rendement avec les paramètres opératoires (M, B, A) est exprimée par le modèle mathématique suivante :

$$R(\%) = a_0 + a_1 M + a_2 A + a_3 B + a_{12} MB + a_{13} MA + a_{23} BA + a_{123} MBA \quad \text{Equation IV.2}$$

avec: M : molybdène A: acide chlorhydrique B: anilinesalicylidène

et: $a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{123}$ des constants à déterminer.

Cette relation peut être écrite avec des variables réduites (adimensionnelles) X_1, X_2, X_3 :

$$R(\%) = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{23} X_2 X_3 + A_{13} X_1 X_3 + A_{123} X_1 X_2 X_3 \quad \text{Equation IV.3}$$

Avec:

$$X_1 = \frac{[M - (M_{\max} + M_{\min})/2]}{(M_{\max} - M_{\min})/2} \quad \text{Equation IV.4}$$

$$X_2 = \frac{[B - (B_{\max} + B_{\min})/2]}{(B_{\max} - B_{\min})/2} \quad \text{Equation IV.5}$$

$$X_3 = \frac{[A - (A_{\max} + A_{\min})/2]}{(A_{\max} - A_{\min})/2} \quad \text{Equation IV.6}$$

Les valeurs des coefficients A_1, A_2, A_3 nous permettent d'évaluer l'influence des variables X_1, X_2, X_3 et les coefficients $A_{12}, A_{13}, A_{23}, A_{123}$ nous donnent l'influence combinée entre deux ou plusieurs facteurs (M, B, A). Ces coefficients sont calculés en se basant sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Relation entre les valeurs réduites et les conditions opératoires

essais	Valeurs réelles			Valeurs réduites			Rendement (%)
	M_i	A_i	B_i	X_{i1}	X_{i2}	X_{i3}	
1	M_{\min}	A_{\min}	B_{\min}	-1	-1	-1	R_1
2	M_{\min}	A_{\min}	B_{\max}	-1	-1	+1	R_2
3	M_{\min}	A_{\max}	B_{\min}	-1	+1	-1	R_3
4	M_{\min}	A_{\max}	B_{\max}	-1	+1	+1	R_4
5	M_{\max}	A_{\min}	B_{\min}	+1	-1	-1	R_5
6	M_{\max}	A_{\min}	B_{\max}	+1	-1	+1	R_6
7	M_{\max}	A_{\max}	B_{\min}	+1	+1	-1	R_7
8	M_{\max}	A_{\max}	B_{\max}	+1	+1	+1	R_8

Par ce tableau, les coefficients A_1, A_2, A_3, \dots sont calculés par les relations suivantes [30] :

$$A_0 = \sum_{i=1}^8 \frac{R}{8} \text{Equation IV.7} \quad A_1 = \sum_{i=1}^8 X_{1i} / 8 \text{Equation IV.8}$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^8 X_{2i} / 8 \text{Equation IV.9} \quad A_3 = \sum_{i=1}^8 X_{3i} / 8 \text{Equation IV.10}$$

$$A_{12} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} / 8 \text{Equation IV.11} \quad A_{13} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{3i} / 8 \text{Equation IV.12}$$

$$A_{23} = \sum_{i=1}^8 X_{2i} X_{3i} / 8 \quad \text{Equation IV.13} \quad A_{123} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} X_{3i} / 8 \quad \text{Equation IV.14}$$

C.3) Notion d'interaction- calcul des effets

On dit qu'il y'a interaction entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre. L'interaction entre deux facteurs X_1 et X_2 , par exemple, sera considérée comme un nouveau facteur que l'on notera $X_1 X_2$ et sera qualifiée d'interaction d'ordre 2. Dans la matrice d'expériences on ajoute alors une colonne que l'on nomme $X_1 X_2$ et que l'on obtient en faisant le produit "ligne à ligne" des colonnes des variables X_1 et X_2 .

Un plan factoriel complet 2^3 , par exemple, comprendra 3 facteurs, 3 interactions d'ordre 2 ($X_1 X_2$, $X_1 X_3$, $X_2 X_3$) et une interaction d'ordre 3 ($X_1 X_2 X_3$).

D) Appareillages et réactifs utilisés

D.1) Appareillages

- Spectrophotomètre UV-VIS : UV 1800 Shimadzu
- Four micro-onde Combi CE107B
- Balance analytique Kern
- Verrerie : des fioles, des béchers, des pipettes, des éprouvettes, des ampoules à décanter

D.2) Réactifs utilisés

L'ensemble des réactifs utilisés sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : réactifs et produits utilisés

Réactifs	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Provenance
Sel de molybdate de sodium hydraté	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	241,95	99,5	PANREAC CHEMICA
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	37	CHEMINOVA INTERNATIONAL
Hexane	C_6H_{14}	86,18	97	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Aniline salicylidène (HSA)	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$	197	100	DJELLAB [27]
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,08	96	PANREAC CHEMICA
Sulfate de cuivre hydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	99	PROLABO
Thiourée	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	76,12	98	PANREAC CHEMICA
Thiocyanate de potassium	KSCN	97,18	98	PANREAC CHEMICA
Indicateur phénolphtaléine	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	318,33	>99	RHONE-POULENC

E) Détermination de la courbe d'étalonnage :

Cette étude nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage qui nous aidera par la suite afin de déterminer les concentrations du molybdène en phase aqueuse après extraction.

❖ Procédure[15] :

Pour la construction de la courbe d'étalonnage avec un intervalle des concentrations de molybdène comprises entre 0 et 4 $\mu\text{g} / \text{ml}$, on a procédé de la manière suivante :

Réalisation d'une préparation à partir d'une solution mère de molybdène de 40 $\mu\text{g} / \text{ml}$ des solutions étalons de 0 à 100 μg dans des fioles de 25ml ont été préparées en ajoutant :

- 7,5 ml d'eau distillée.
- Quelques gouttes de phénolphtaléine (préparée dans l'éthanol).
- 4,5 ml d'acide sulfurique dilué dans un rapport volumique 1/1.
- 1 ml de sulfate de cuivre à 2%
- 3 ml de thiourée à 10%
- On laisse reposer 5 minutes
- 1,25 ml de thiocyanate de potassium à 25%
- Ajustement des volumes jusqu'à 25 ml
- Bien agiter les solutions
- Laisser reposer pendant 15 minutes
- Mesure de l'absorbance de la solution à une longueur d'onde de 460 nm.

F) Modes opératoires

Les concentrations de molybdène choisies sont celles rencontrées lors de l'exploitation des minerais algériens[31].

F.1) Etude cinétique

L'étude cinétique permet à la méthode d'extraction de fixer le temps d'équilibre de la réaction d'extraction du molybdène par la salicydèneaniline.

F.2) Préparation des phases

a) Phase organique

Une concentration de base de Schiff connue (0,02, 0,1 M) a été solubilisée dans un diluant organique (n-hexane).

b) Phase aqueuse

On a étudié deux différentes concentrations de sel de molybdène ; 10^{-4} M (10ppm) et 10^{-2} M (1000ppm) avec deux concentrations d'acide chlorhydrique commercial soit 0,01M et 1M. Pour la préparation, le sel de molybdène est dissout dans de l'eau distillée, auquel on ajoute une solution d'acide chlorhydrique selon la concentration désirée.

F.3) Méthode d'extraction

F.3-1) Extractions sous irradiations micro-ondes

Pour cette étape, des solutions de 5ml de chaque phase ont été préparées, ces solutions ont été mélangées dans un bécher.

Introduire le bécher dans le four à micro-onde après avoir réglé la puissance à une valeur de 100 Watt. Pendant différents instants, les échantillons ont été exposés aux irradiations micro-ondes.

Transfert des deux phases dans une ampoule à décanter afin que les deux phases se séparent par décantation. Prélèvement de 1ml de la phase aqueuse et complexer chaque solution par des réactifs mentionnés auparavant. Le molybdène peut être réduit en milieu acide par une solution de thiourée et forme un complexe coloré avec le thiocyanate de potassium. Une solution de sulfate de cuivre sera utilisée comme catalyseur pour la réaction.

La réduction du molybdène en présence de thiocyanate provoque la formation d'un complexe de thiocyanate de molybdène de couleur rouge-orangé qui a été analysée en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible [3].

F.3.2) Extraction conventionnelle

Pour la méthode d'extraction conventionnelle, la même préparation des solutions comme précédemment a été reproduite.

Un mélange de 5ml de la phase aqueuse et 5ml de la phase organique est agité dans une ampoule à décanter à différents instants. Décantation des échantillons et récupération de la phase aqueuse. Prélèvement de 1ml de la phase aqueuse et complexation du molybdène par des réactifs (voir procédure D.1) afin de mesurer l'absorbance des diverses solutions.

F.4) Extraction du molybdène par la base de Schiff : Anilinesalicylidène

8 manipulations ont été réalisées pour chaque méthode : conventionnelle et sous irradiations micro-ondes.

- La phase organique, deux solutions de différentes concentrations de base de Schiff ont été préparées de 0,1 et 0,02M dans un volume de 5ml de n-hexane.
- La phase aqueuse, diverses concentrations en molybdène et en acide ont été préparées dans un volume de 5ml composés de :
 - molybdène (10^{-2} M, 10^{-4} M)

- Acide chlorhydrique (1 M ; 0,01M)

F.4.1) Extraction du molybdène sous irradiations micro-ondes

Mélange de 5ml de la phase aqueuse et 5ml de la phase organique dans un bécher, introduire le bécher dans le four micro-ondes pendant 15 secondes.

Transfert des deux phases dans une ampoule à décanter après un temps de décantation de 5min, les phases ont été séparées. La récupération de la phase aqueuse, Prélèvement de 01ml de la phase aqueuse et complexations par les divers réactifs (procédure D.1).

L'extraction sous irradiations micro-ondes a été effectuée à une température de 29°C.

F.4.2) Extraction du molybdène par la méthode d'extraction conventionnelle

Même procédure pour la préparation des solutions, agitation des solutions manuellement pendant un temps de 15min.

Décantation des solutions, récupération de la phase aqueuse. Prélèvement de 01 ml et ajout des réactifs de complexations du molybdène.

Ces manipulations ont été réalisées à température ambiante à 26 °C.

Pour la concentration de molybdène à 10^{-2} M, on a réalisé une dilution des solutions aqueuses obtenues avant l'ajout des réactifs après extraction afin d'être dans le même intervalle que les absorbances des solutions soient dans le même domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.

A) Résultats de calcul

Pour l'exploitation des résultats, nous avons utilisés deux impacts paramètres qui sont le coefficient de distribution et le rendement.

Le coefficient de distribution est défini par la formule suivante :

$$D = \frac{[Mo]_{org}}{[Mo]_{aq}} \text{Equation V.1}$$

Avec: $[Mo]_{org} = [Mo]_{in} - [Mo]_{aq}$

$[Mo]_{org}$: concentration du molybdène de la phase organique après extraction

$[Mo]_{in}$: concentration initiale du molybdène

$[Mo]_{aq}$: concentration du molybdène de la phase aqueuse après extraction

Le rendement d'extraction est défini comme suit : lorsque le volume des deux phases est le mêmes.

$$R(\%) = \frac{D}{D+1} \times 100 \text{Equation V.2}$$

B) Dosage du molybdène

B.1) Principe

Le principe de cette étape est de réduire le molybdène en acide par la solution de thio-urée en formant un complexe de thiocyanate de potassium de couleur rouge-oranger et la solution de sulfate de cuivre est utilisée comme catalyseur.

La densité optique des échantillons a été établie par le spectrophotomètre UV-Vis étalonné à une longueur d'onde d'absorption du complexe molybdène-thiocyanate de potassium : $MoO_2(SCN)_2$ de 460 nm.

B.2) Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été obtenue par le dosage du molybdène. Cette courbe nous permet de déterminer les concentrations des phases aqueuses après extraction. La variation de l'absorbance des solutions en fonction de la concentration du molybdène est établie sur la figure V.1. Le coefficient d'absorption molaire est de $0,115 \text{ ml } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

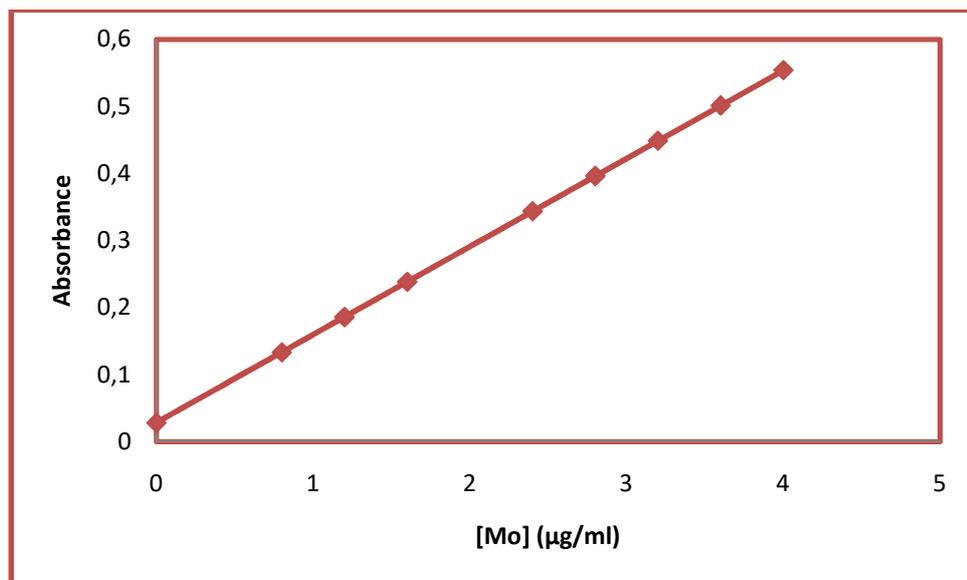


Figure V.1 : courbe d'étalonnage du molybdène

Un balayage de notre solution colorée a permis d'obtenir le spectre suivant :

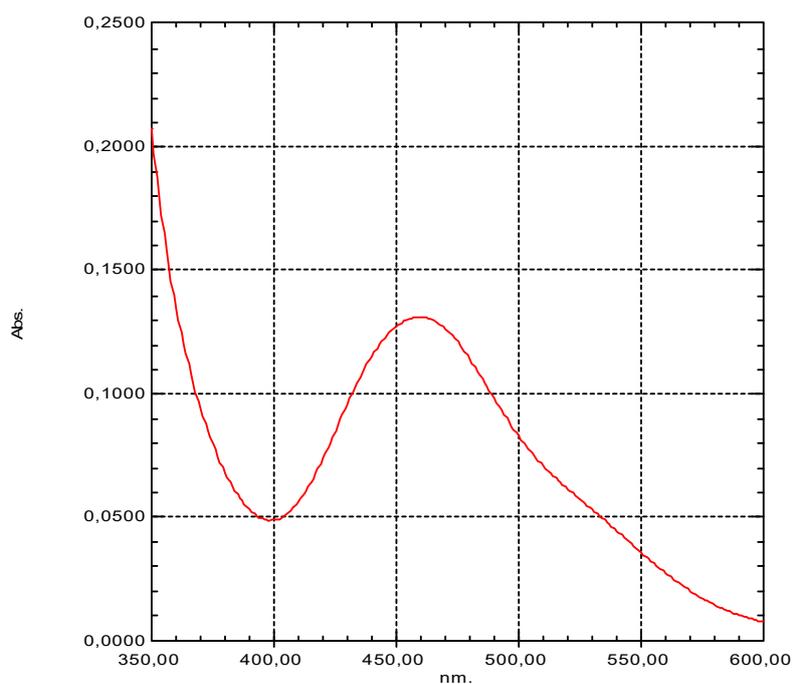


Figure V.2 : spectre du balayage de la solution colorée de molybdène

D'après le spectre la longueur d'onde d'absorption maximale est de 460nm.

C) Cinétique en extraction conventionnelle

L'étude cinétique permet de connaître le temps d'agitation optimal auquel l'équilibre de la réaction du molybdène par la salicylidèneaniline est atteint.

C.1) Influence du temps d'agitation sur la cinétique sur le coefficient de distribution

Nous présentons, dans ce qui suit, les différentes courbes de cinétique obtenues

1^{er} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$.

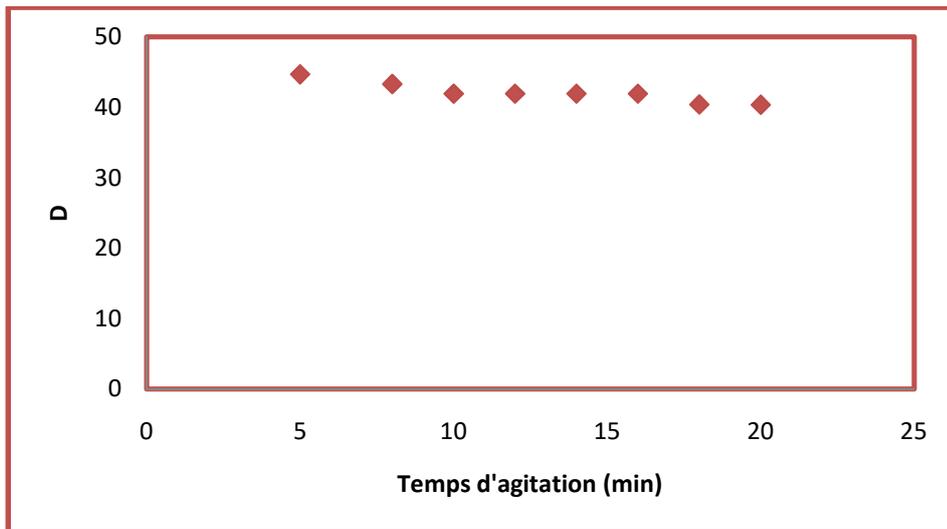


Figure V.3 : Influence du temps d'agitation sur le coefficient de distribution

2^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

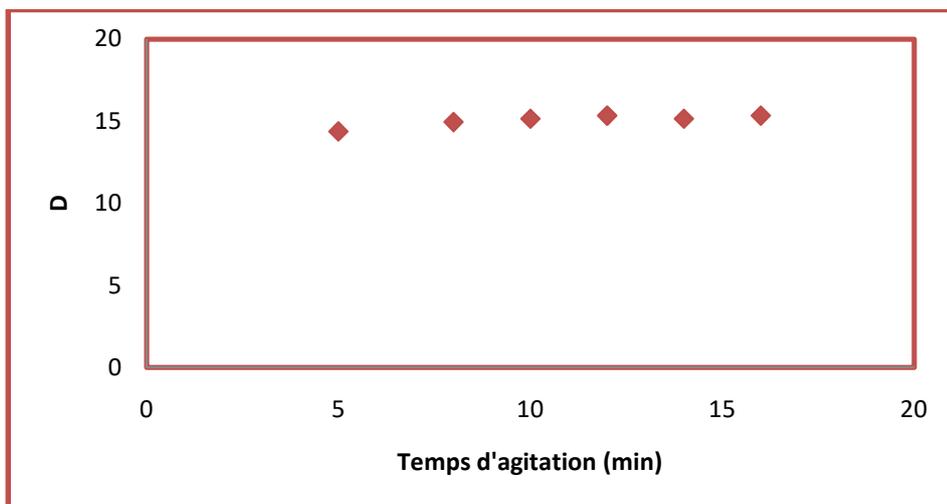


Figure V.4 : Influence du temps d'agitation sur le coefficient de distribution

3^{ème} cas : $[Mo]=10^{-4}M$, $[HCl]= 1M$, $[HSA]= 0,02M$

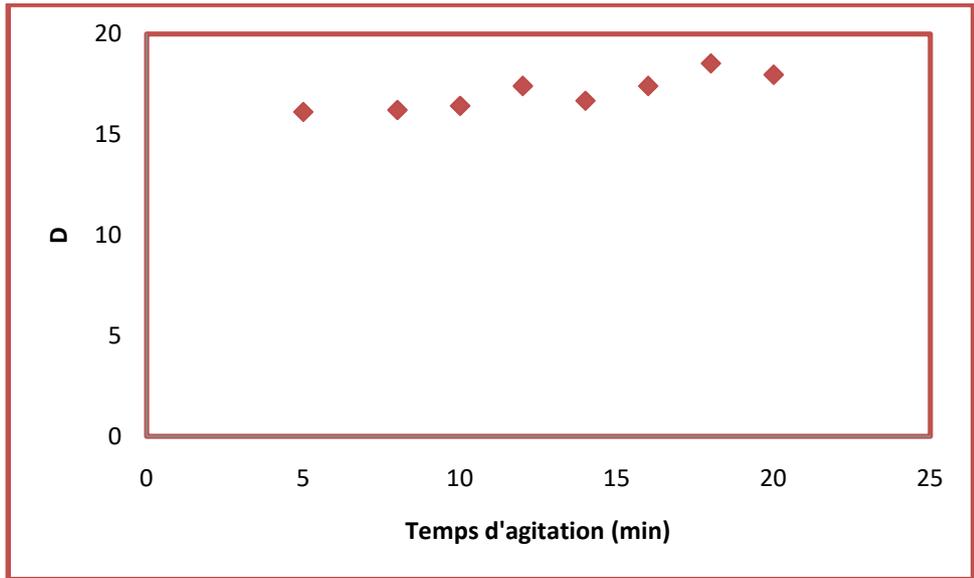


Figure V.5 : Influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

4^{ème} cas : $[Mo]=10^{-4}M$, $[HCl]= 1M$, $[HSA]=0,1M$

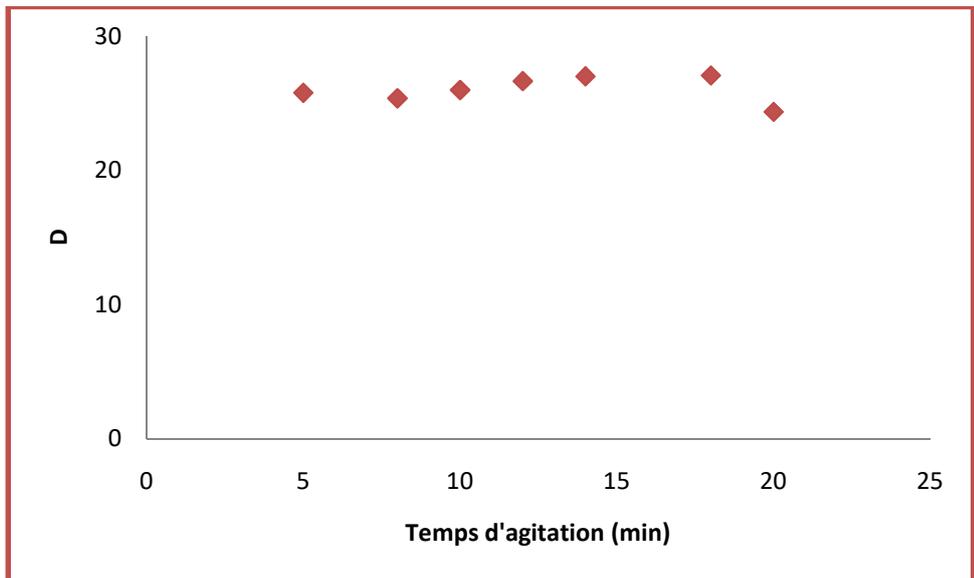


Figure V.6 : Influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

5^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

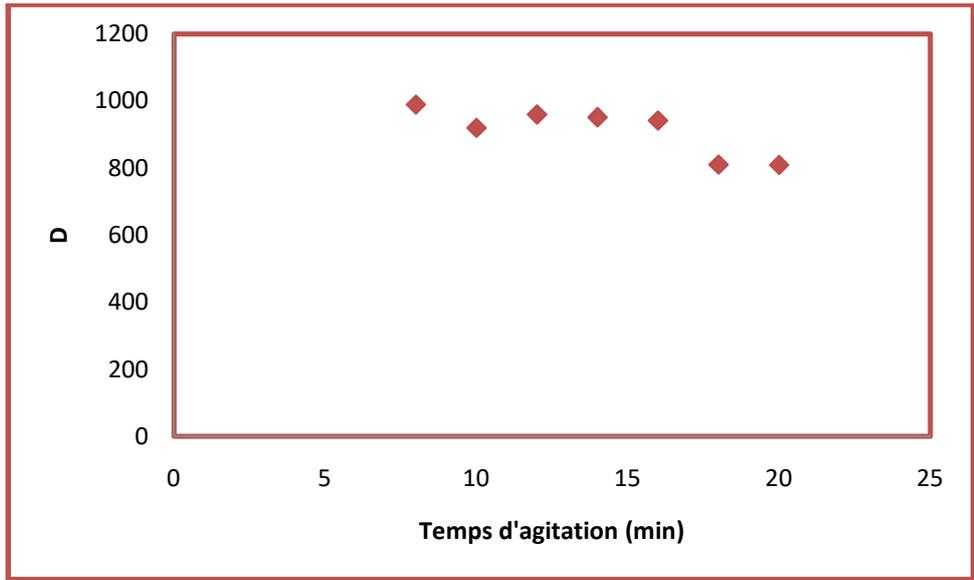


Figure V.7: influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

6^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

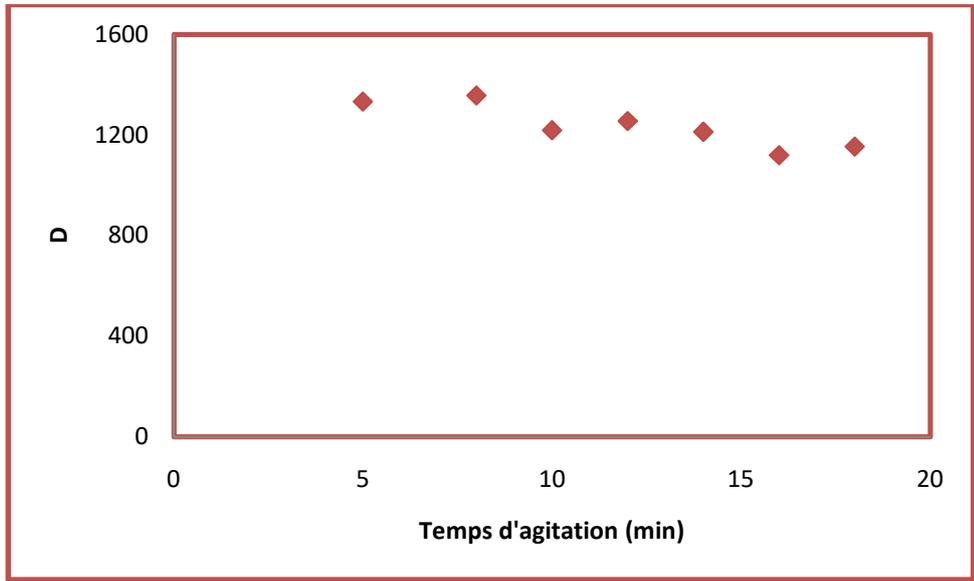


Figure V.8: influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

7^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

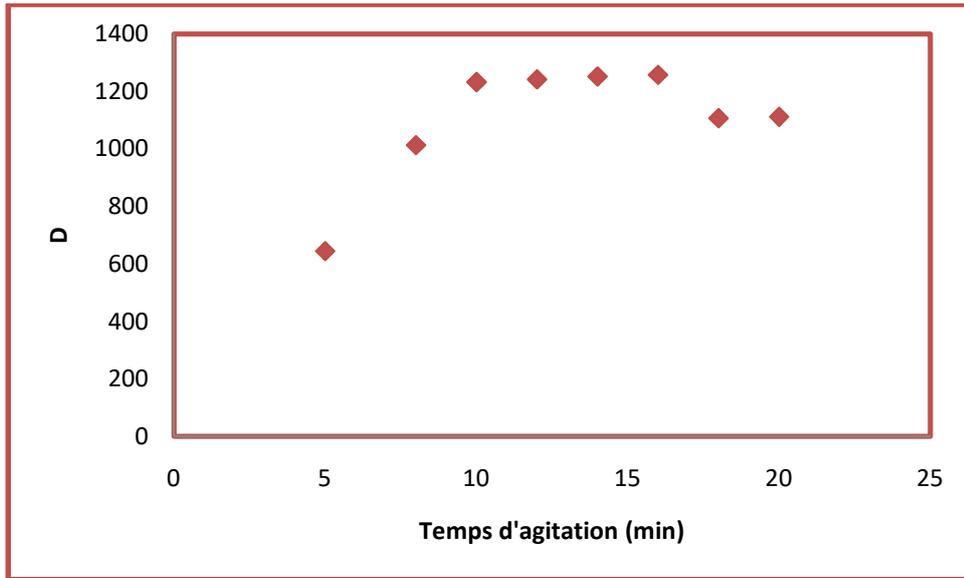


Figure V.9: Influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

8^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

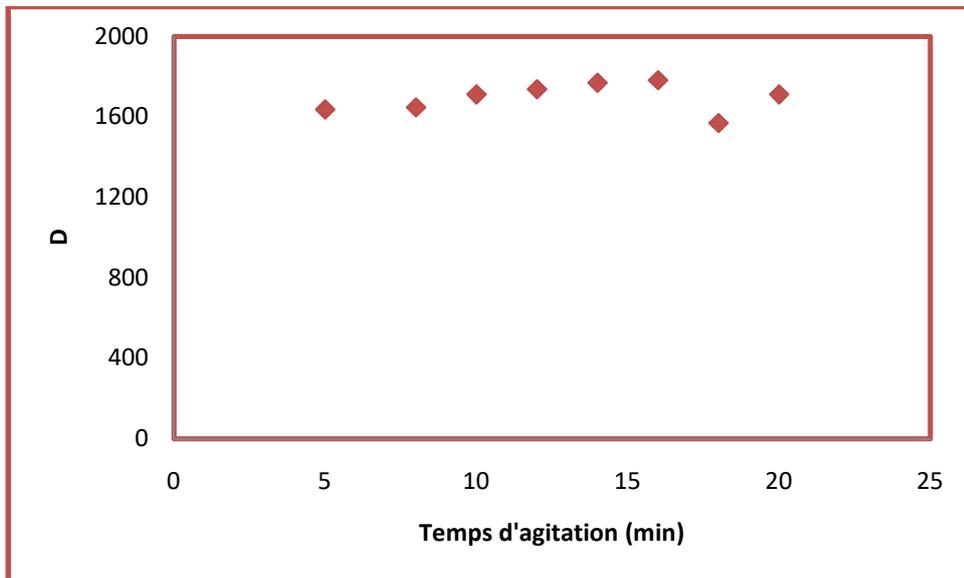


Figure V.10: Influence de temps d'agitation sur le coefficient de distribution

C.2) Influence du temps d'agitation sur le rendement

Les variations des rendements d'extraction du molybdène avec le temps d'agitation sont données par les figures ci-dessous.

1^{er} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

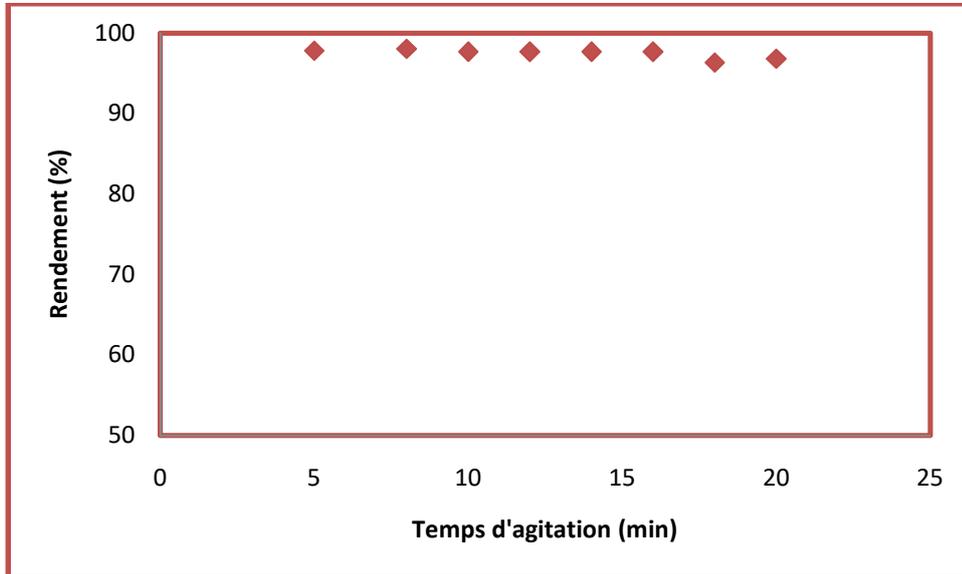


Figure V.11: Influence de temps d'agitation sur le rendement

2^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

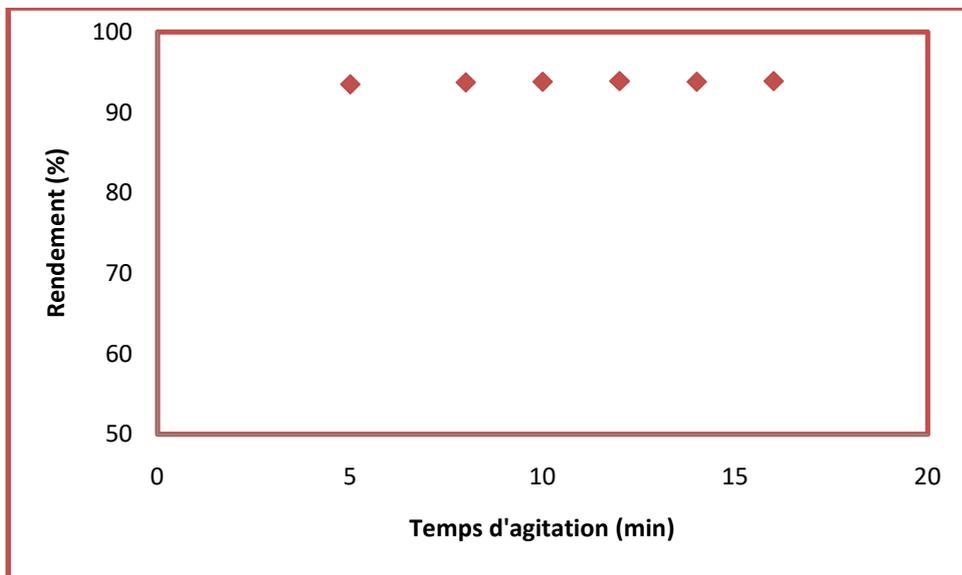


Figure V.12: Influence de temps d'agitation sur le rendement

3^{ème} cas : [Mo] = 10^{-4} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

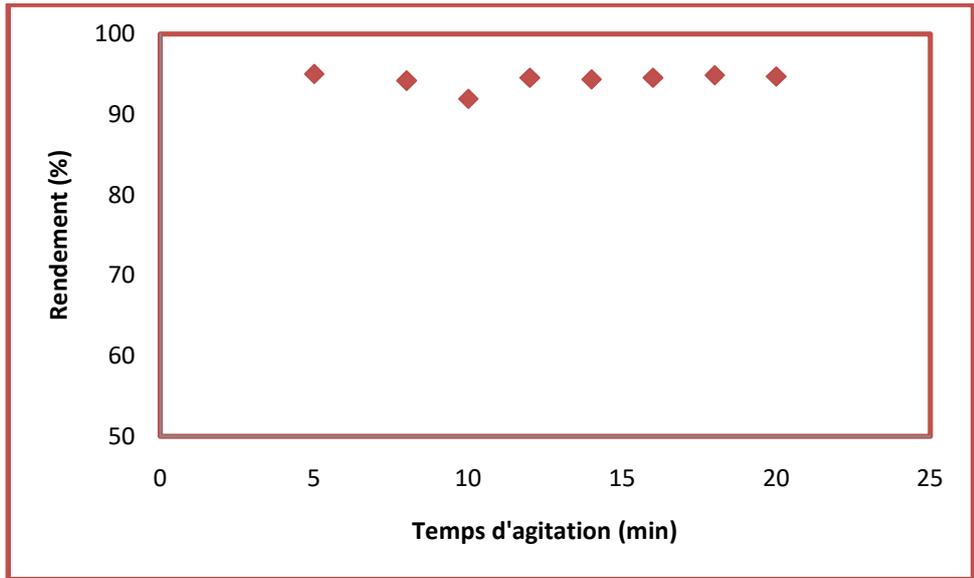


Figure V.13: Influence de temps d'agitation sur le rendement

4^{ème} cas : [Mo] = 10^{-4} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

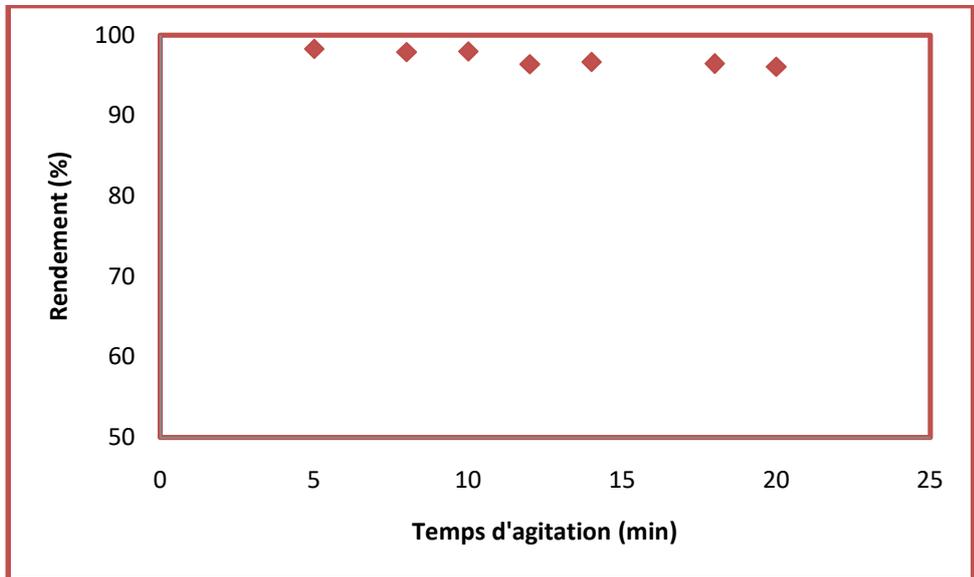


Figure V.14: Influence de temps d'agitation sur le rendement

5^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 0,01M, [HSA] = 0,02M

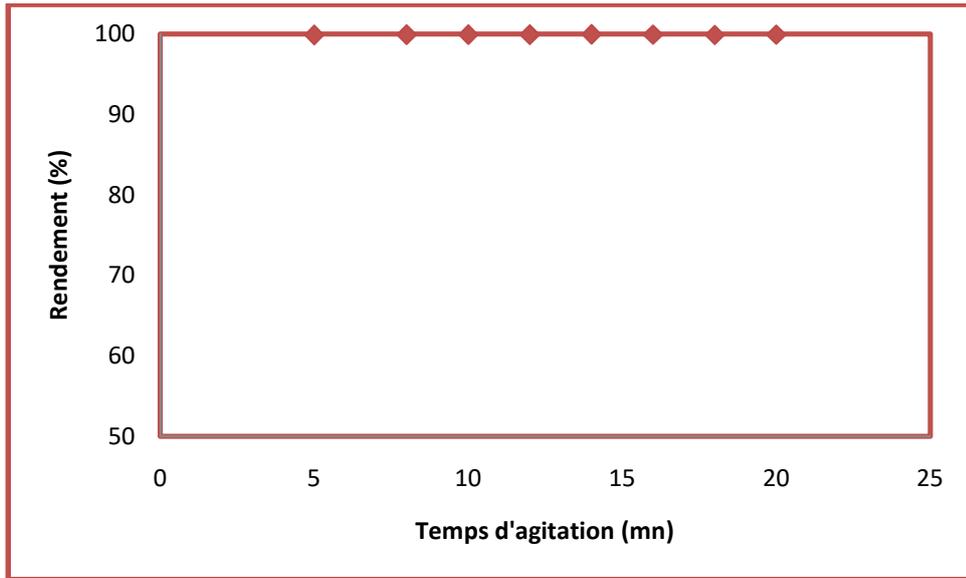


Figure V.15: Influence de temps d'agitation sur le rendement

6^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 0,01M, [HSA] = 0,1M

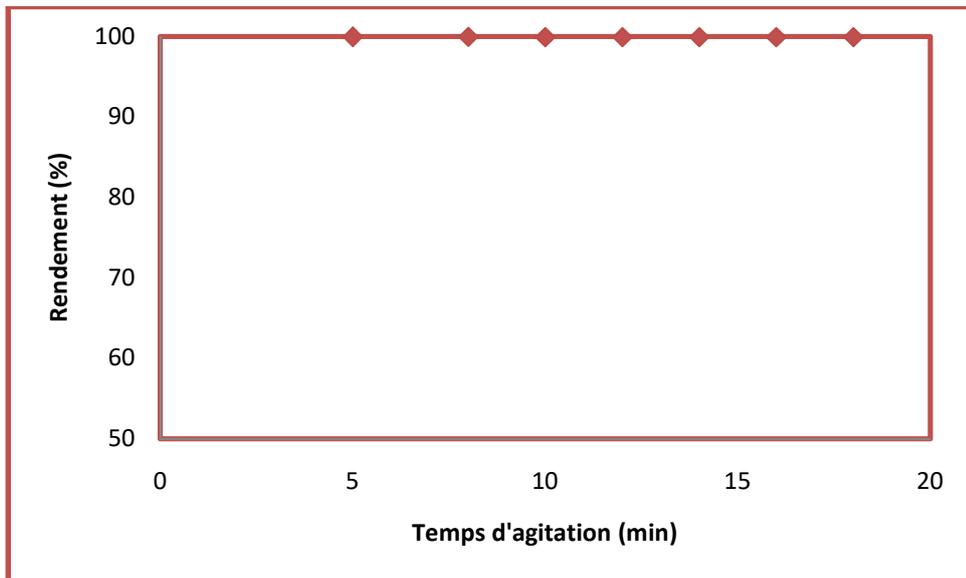


Figure V.16: Influence de temps d'agitation sur le rendement

7^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

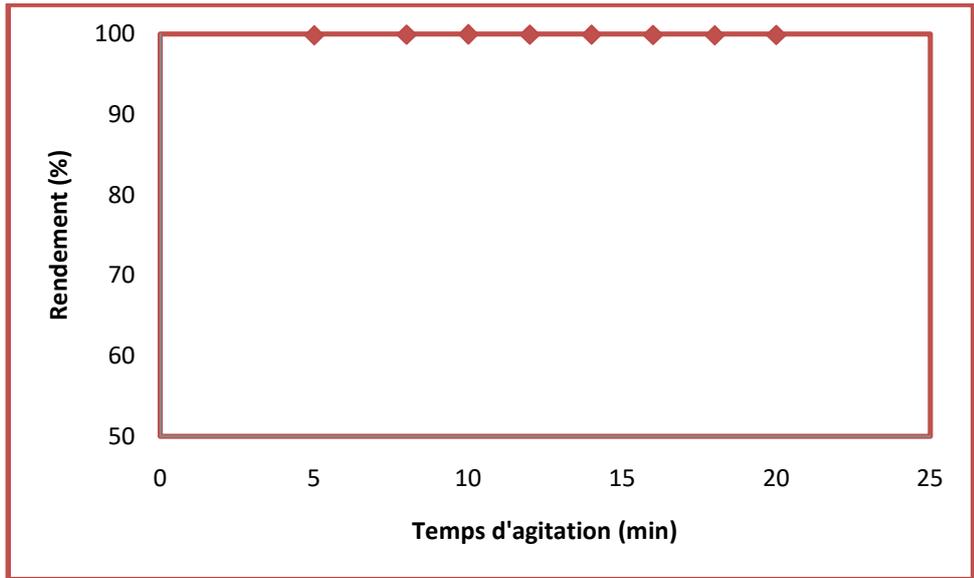


Figure V.16: Influence de temps d'agitation sur le rendement

8^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

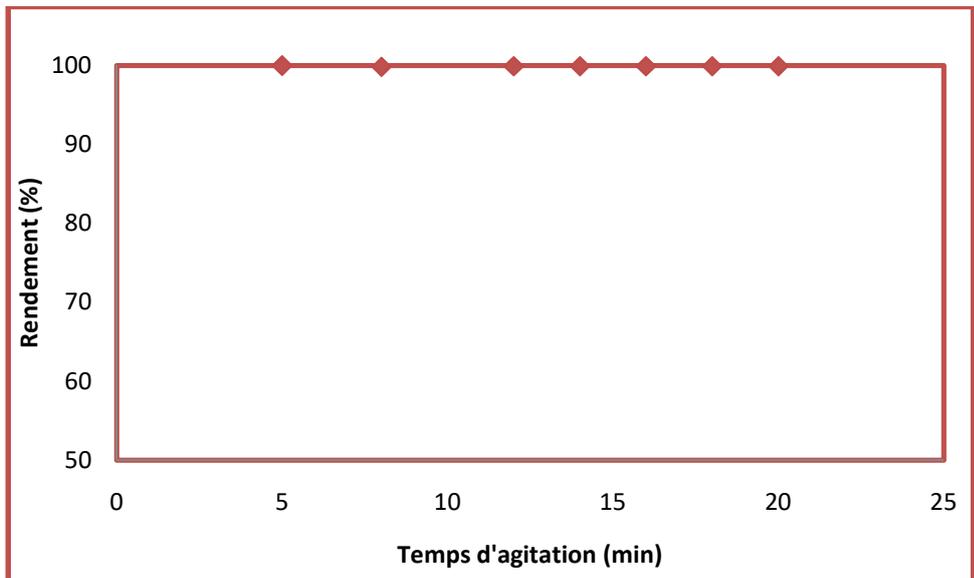


Figure V.17: Influence de temps d'agitation sur le rendement

On remarque qu'à partir d'un temps d'agitation de 10min, que le coefficient de distribution devient pratiquement constant.

Le temps d'agitation influe sur le coefficient de distribution et le rendement, pour notre étude cinétique établie, nous avons choisi un temps d'agitation de 15min afin de pouvoir réaliser une expérience d'extraction à une température de travail $T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$.

D) Influence du temps d'irradiation sur la température

Pour les concentrations suivantes : $[\text{Mo}] = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{HCl}] = 0,01\text{M}$, $[\text{HSA}] = 0,02\text{M}$ nous présentons la variation de la température en fonction du temps d'irradiation.

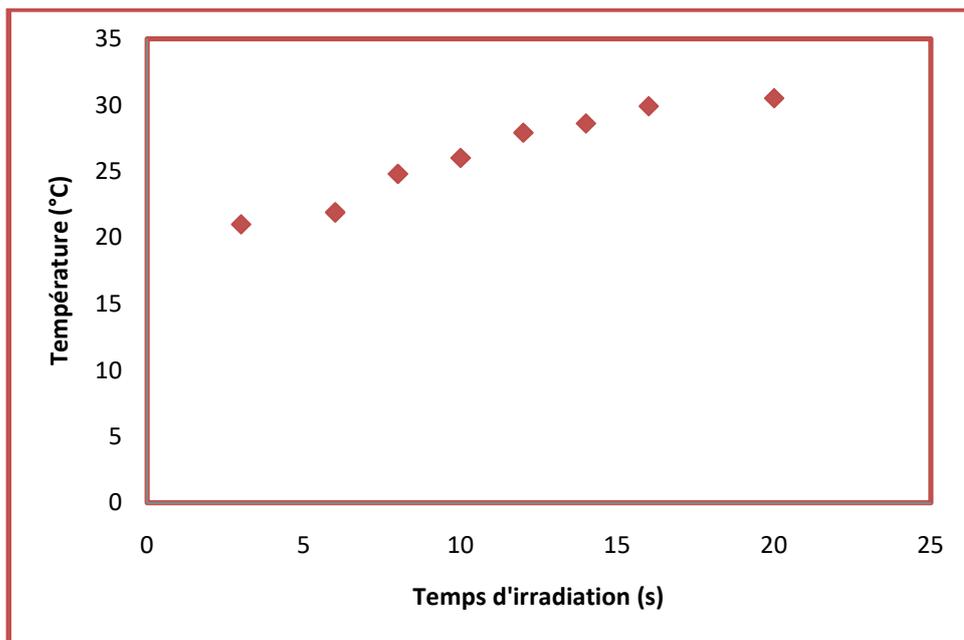


Figure V.19: Effet du temps d'irradiations micro-ondes sur la température

Sous l'effet des irradiations micro-ondes, les molécules polaires absorbent l'énergie portée par les irradiations micro-ondes et la transforment en énergie mécanique sous l'effet des vibrations, qui sera transformé à son tour en énergie calorifique sous l'effet du frottement des molécules. Plus le temps d'irradiation est long, plus le gain de température est important.

Au bout d'un temps d'irradiations de 15 seconde, la température est atteint $29\text{ }^{\circ}\text{C}$.

E) Cinétique sous irradiations micro-ondes

E.1) Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

Cette étude, nous permet de fixer un temps d'irradiation sous irradiations micro-ondes qui correspond au transfert du molybdène (VI) de la phase aqueuse vers la phase organique.

8 études cinétiques à été réalisées avec différentes concentrations sous irradiations micro-ondes, représentées ci-dessous :

1^{er} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

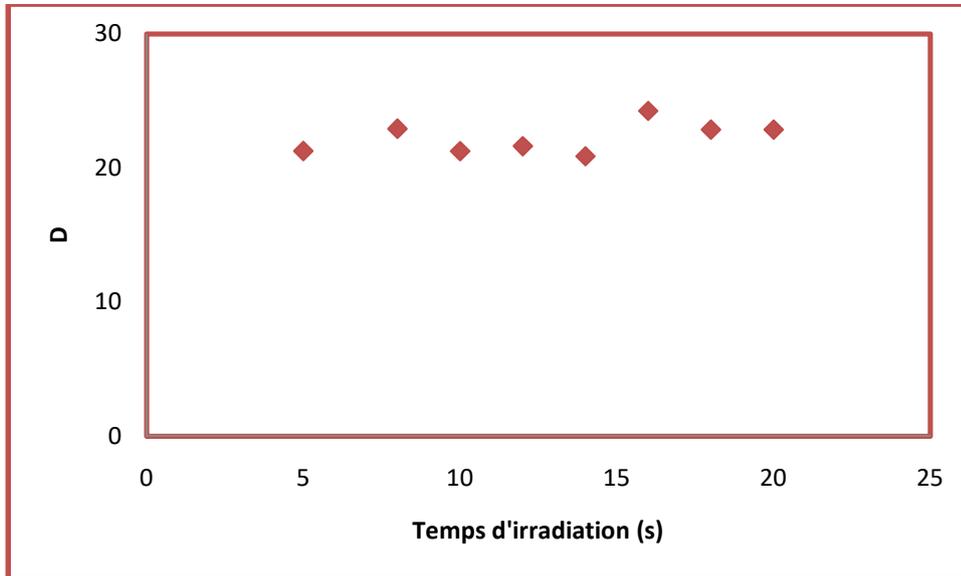


Figure V.20: Influence de temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

2^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

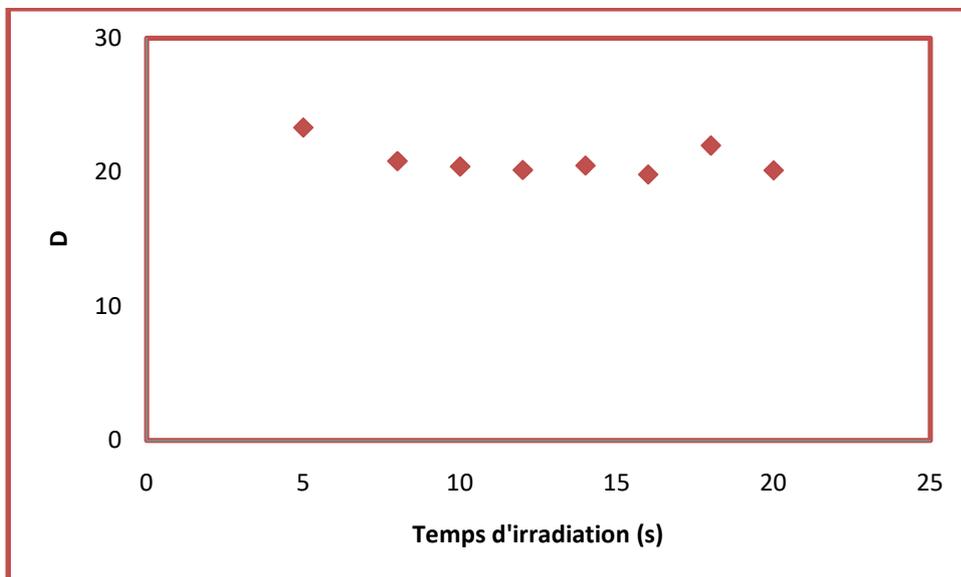


Figure V.21: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

3^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 1M$, $[HSA] = 0,02M$

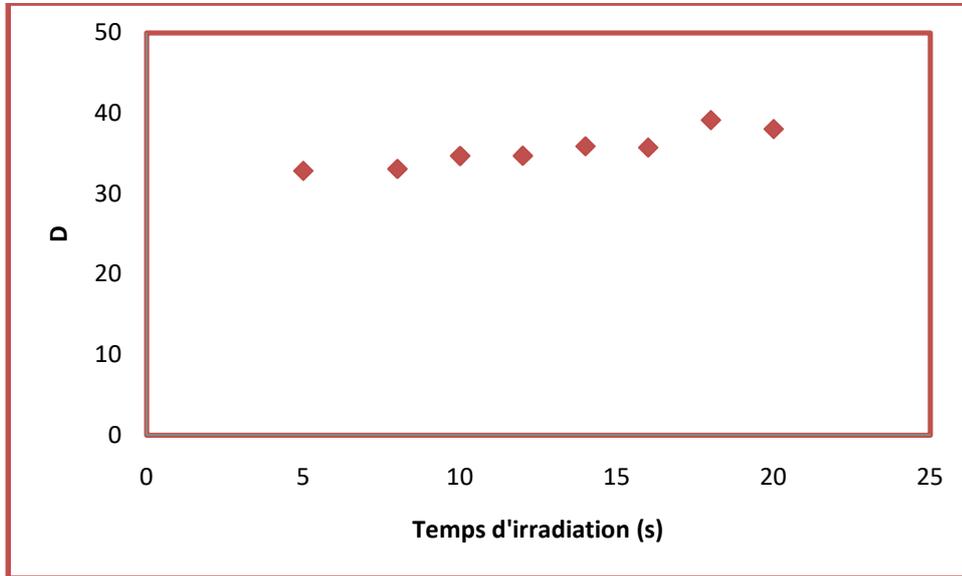


Figure V.22: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

4^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 1M$, $[HSA] = 0,1M$

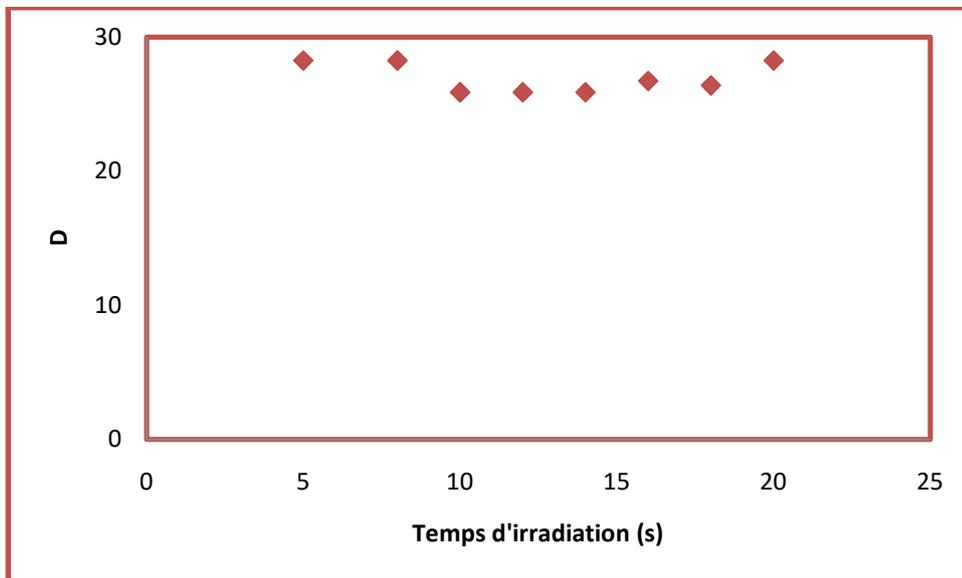


Figure V.23: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

5^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

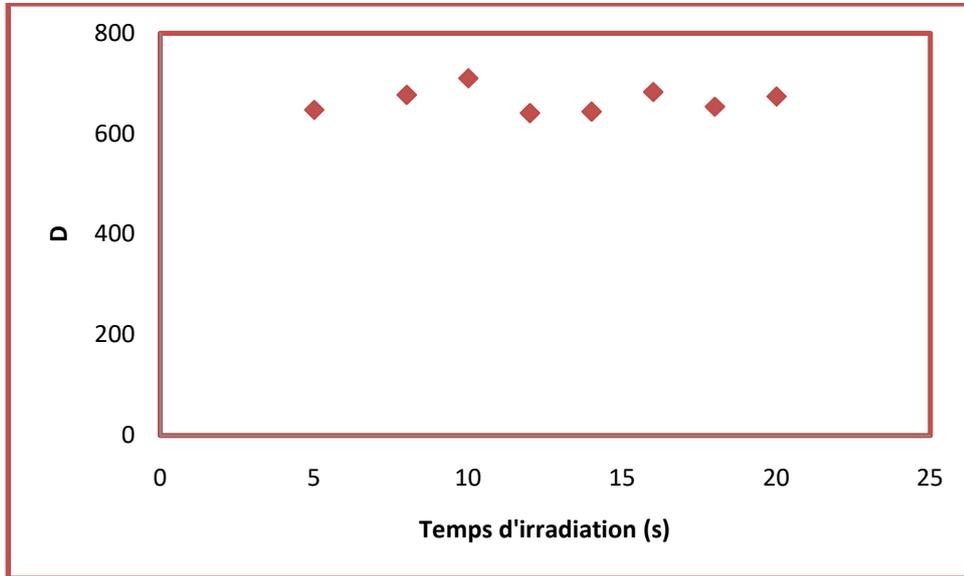


Figure V.24: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

6^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-2}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

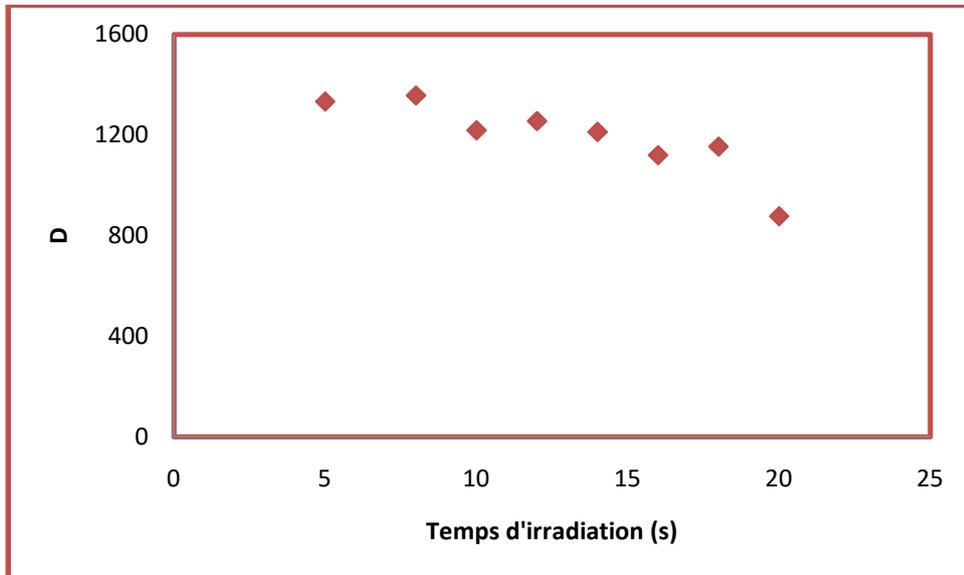


Figure V.25: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

7^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

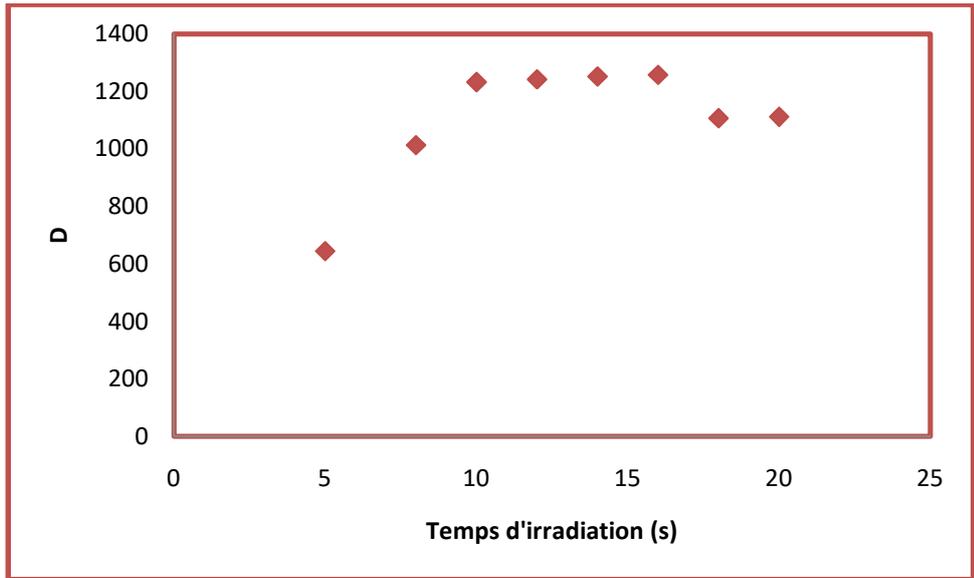


Figure V.26: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

8^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

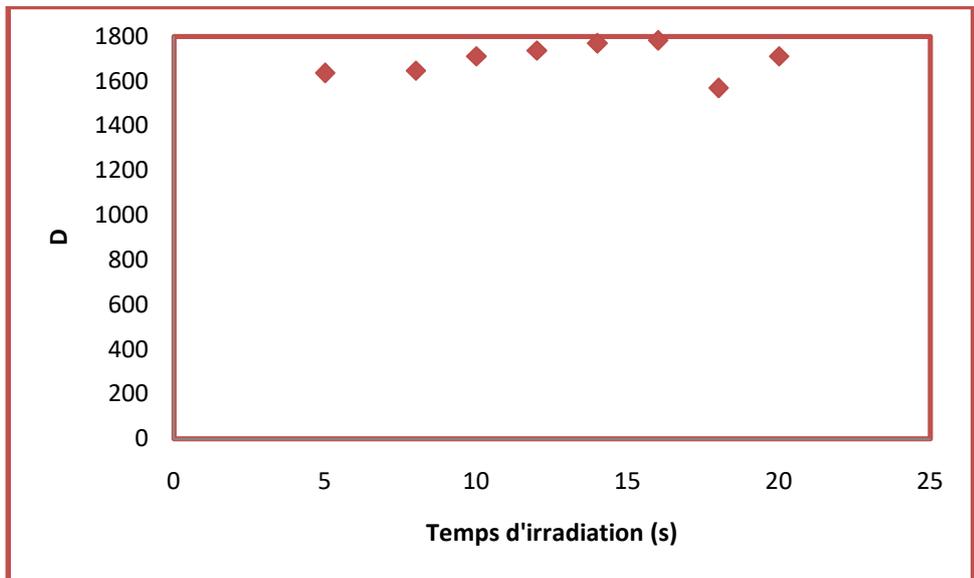


Figure V.27: Influence du temps d'irradiation sur le coefficient de distribution

E.2) Influence de temps d'irradiation sur le rendement

1^{er} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,02M$

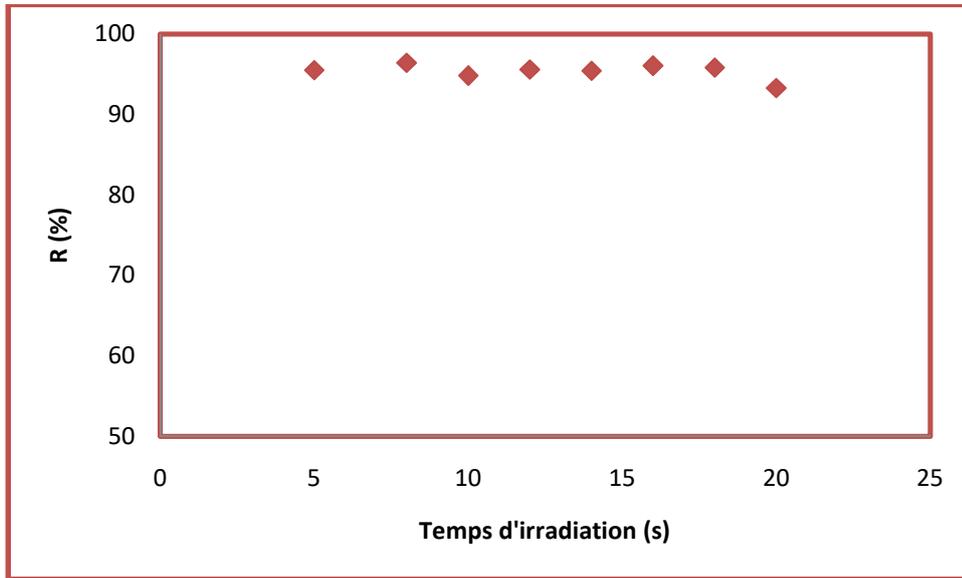


Figure V.28: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

2^{ème} cas : $[Mo] = 10^{-4}M$, $[HCl] = 0,01M$, $[HSA] = 0,1M$

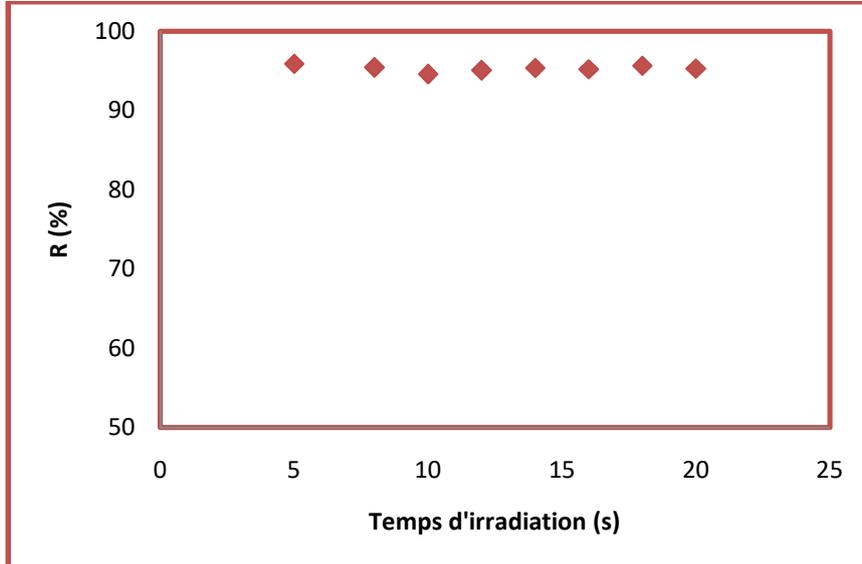


Figure V.29: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

3^{ème} cas : [Mo] = 10^{-4} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,02M

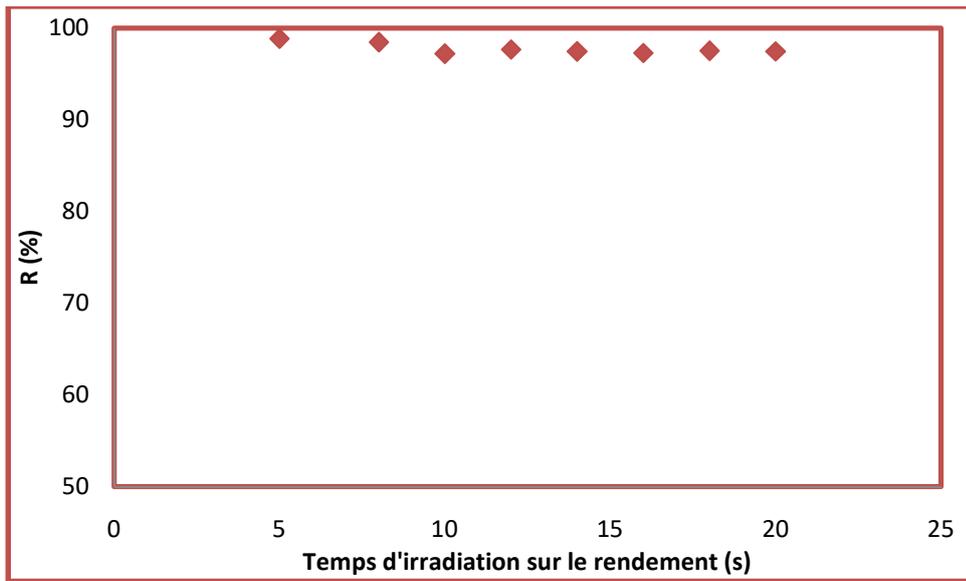


Figure V.30: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

4^{ème} cas : [Mo] = 10^{-4} M, [HCl] = 1M, [HSA] = 0,1M

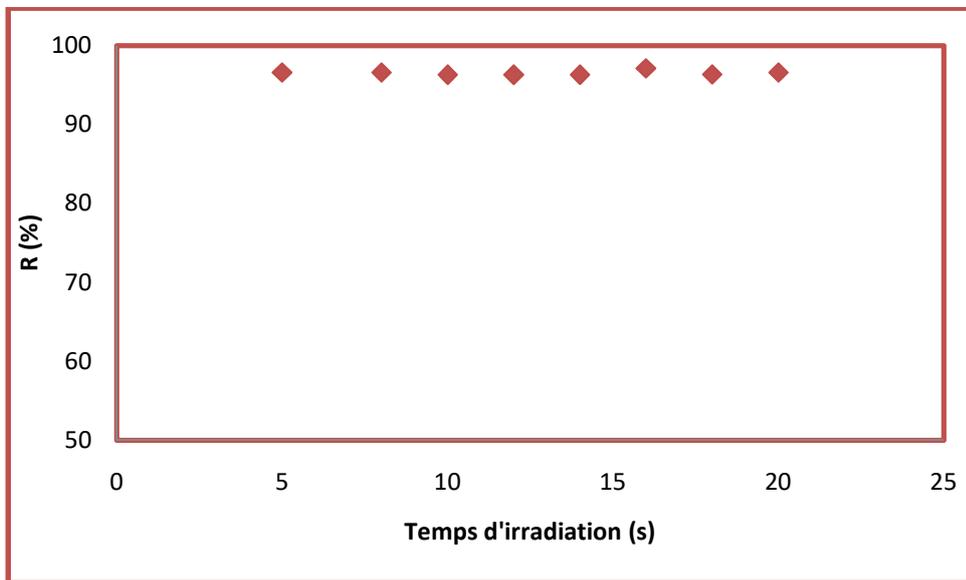


Figure V.31: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

5^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 0,01M, [HSA] = 0,02M

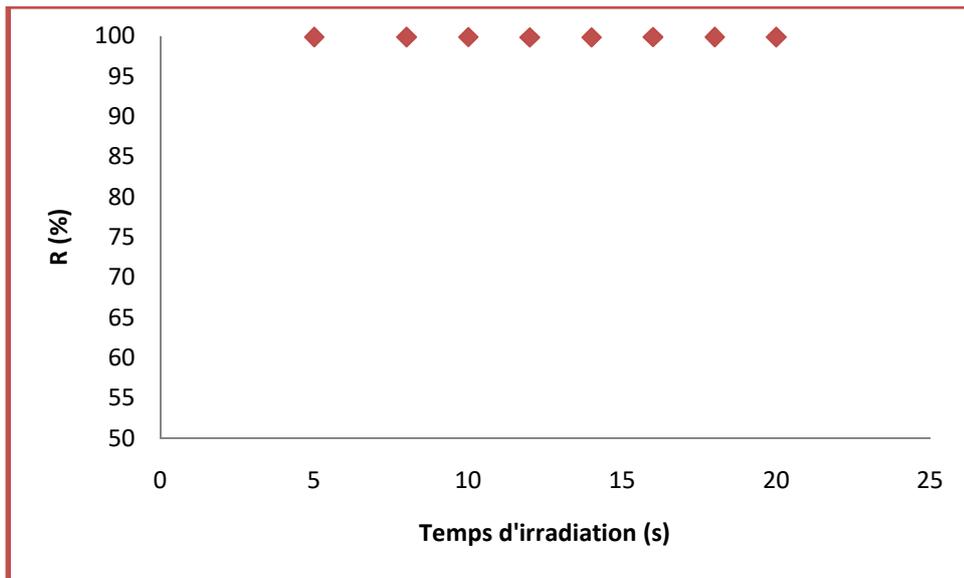


Figure V.32: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

6^{ème} cas : [Mo] = 10^{-2} M, [HCl] = 0,01M, [HSA] = 0,1M

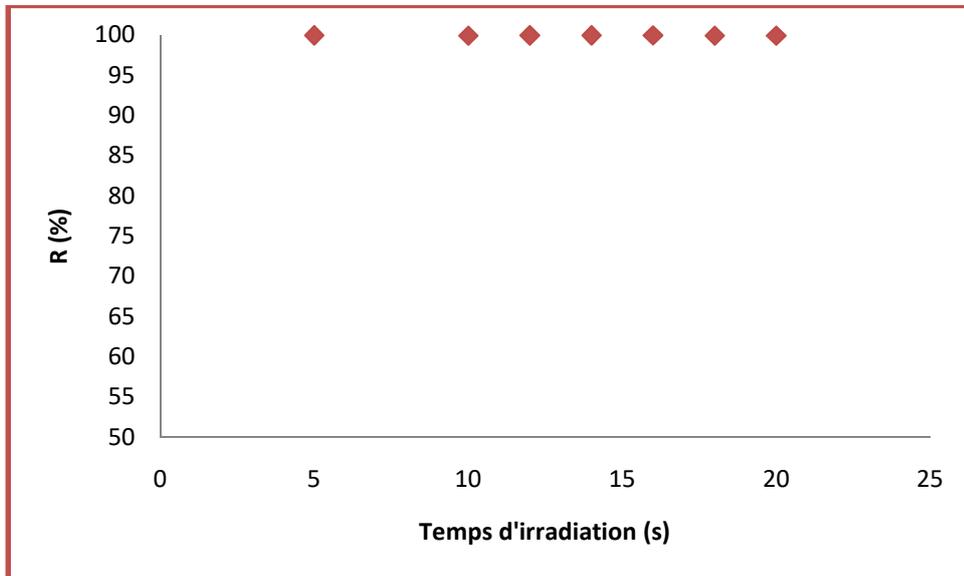


Figure V.33: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

7^{ème} cas : [Mo]= 10^{-2} M, [HCl]= 1M, [HSA]= 0,02M

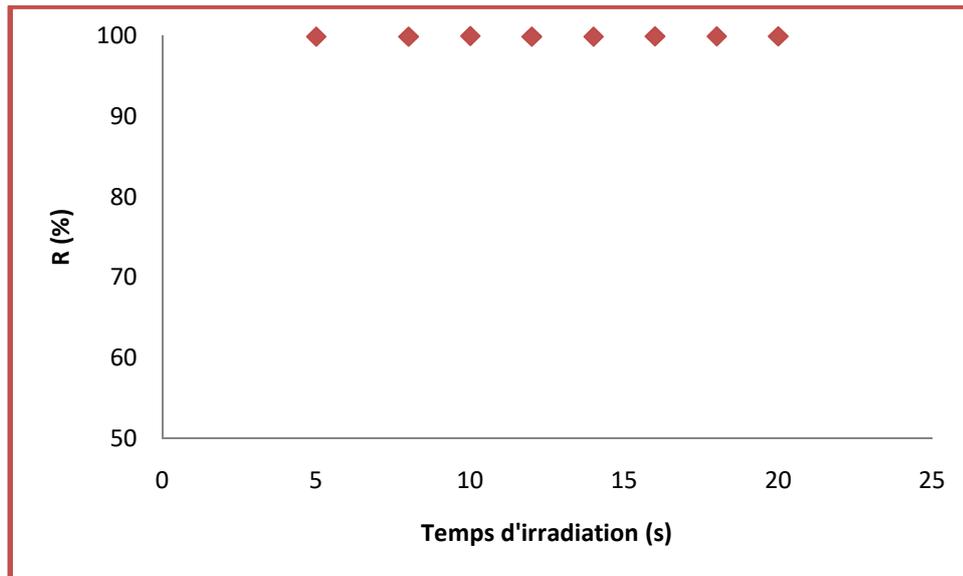


Figure V.34: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

8^{ème} cas : [Mo]= 10^{-2} M, [HCl]= 1M, [HSA]= 0,1M

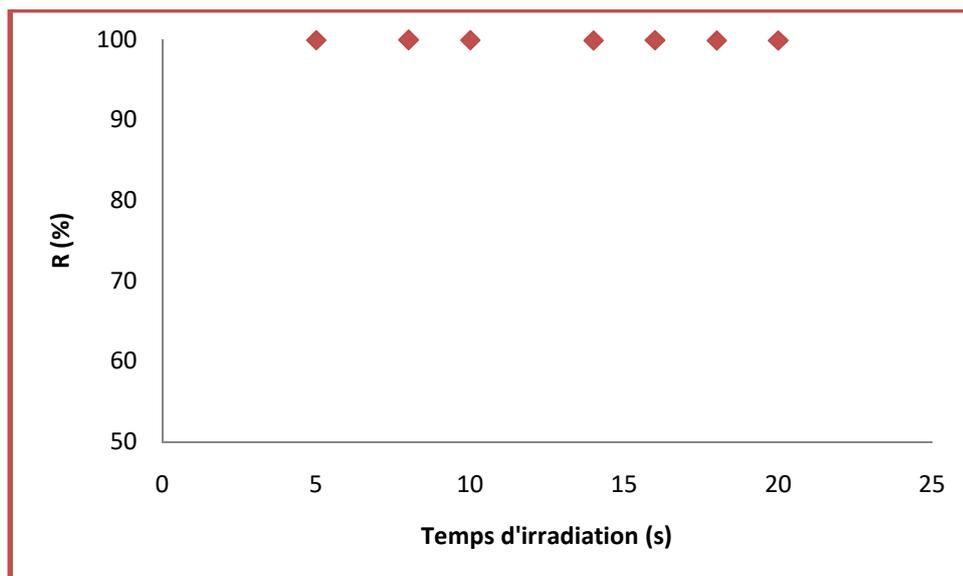


Figure V.35: Influence du temps d'irradiation sur le rendement

D'après notre étude sur la cinétique sous irradiations micro-ondes, on a constaté que le rendement évolue en fonction de la concentration de molybdène (VI).

Pour les 8 cas étudiés sous irradiations micro-ondes, nous avons obtenu un temps d'équilibre de 10 s qui correspond à un rendement moyen de 97% pour une concentration de molybdène faible [10^{-4} M] et 99% pour une concentration élevée de molybdène(VI) [10^{-2} M].

Pour cela nous avons préféré de faire nos extractions du molybdène en fixant le temps d'irradiation à 15seconde.

F) Variation des rendements d'extractions du molybdène

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus lors de l'extraction du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et conventionnelle.

Tableau V.1 : Résultats de l'extraction du molybdène.

[Mo] (M)	10^{-4}				10^{-2}			
[HCl] (M)	0,01		1		0,01		1	
[HSA] (M)	0,02	0,1	0,02	0,1	0,02	0,1	0,02	0,1
Rendement(%)après extraction sous irradiation micro-onde	96,14	96,28	96,37	96,90	99,82	99,89	99,86	99,85
Rendement(%) après extraction sous agitation mécanique	97,43	97,21	96,44	97,05	99,89	99,88	99,82	99,89

Après l'extraction du Molybdène par les deux méthodes et les résultats obtenus, on remarque que seule la concentration du molybdène (VI) influe sur l'évolution du rendement d'extraction.

Pour la concentration de 10^{-2} M de molybdène(VI) on a des rendements plus élevés que ceux pour une concentration de 10^{-4} M en molybdène(VI).

L'extraction conventionnelle a donné presque les mêmes rendements que ceux obtenus en extraction sous irradiation micro-onde.

F.1) Interprétations

D'après les résultats obtenus, l'extraction sous irradiations micro-ondes a donné des valeurs de rendements qui sont bien comparables à ceux obtenus en extraction conventionnelle.

Vu l'avantage des irradiations micro-ondes, sur l'augmentation de la vitesse du transfert en bombardant les molécules et en créant un meilleur contact entre les molécules de l'extractant et du métal, mais on obtient des résultats de rendements presque les mêmes que ceux obtenus en extraction conventionnelle.

A) But de la simulation du procédé d'extraction

Cette méthode simulation nous permet de faire la planification des expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace qui va ce concordé avec la pratique.

B) Conditions opératoires en valeurs réelles et réduites

Le tableau suivant regroupe les valeurs réduites et réelles des différentes paramètres ainsi que les rendements obtenus.

Tableau VI.1 : Valeurs des rendements d'extraction du molybdène

essais	Valeurs réelles			Valeurs réduites			R(%) conventionnelle	R(%) Sous irradiation micro- onde
	M _i	A _i	B _i	X _{i1}	X _{i2}	X _{i3}		
1	10 ⁻⁴	0,01	0,02	-1	-1	-1	97,43	96,14
2	10 ⁻⁴	0,01	0,1	-1	-1	+1	97,21	96,28
3	10 ⁻⁴	1	0,02	-1	+1	-1	96,44	96,37
4	10 ⁻⁴	1	0,1	-1	+1	+1	97,05	96,90
5	10 ⁻²	0,01	0,02	+1	-1	-1	99,89	99,82
6	10 ⁻²	0,01	0,1	+1	-1	+1	99,88	99,89
7	10 ⁻²	1	0,02	+1	+1	-1	99,82	99,86
8	10 ⁻²	1	0,1	+1	+1	+1	99,89	99,85

B.1) Simulation de l'extraction sous irradiations micro-ondes

Les modèles obtenus en se basant sur la méthode des plans factorielles sont exprimées par les relations suivantes.

a) Modèle exprimé avec des paramètres réduits adimensionnels

$$R(\%) = 98,10 + 1,75X_1 + 0,068X_2 + 0,053X_3 - 0,068X_1X_2 - 0,038X_1X_3 + 0,0012X_3X_2 - 0,021X_1X_2X_3$$

Equation VI.1

b) Modèle exprimé avec des paramètres réels dimensionnels

$$R(\%) = 2,01 + 361,02M + 0,207A + 1,718B - 14,9MA - 181,09MB + 1,14AB - 214,2MBA$$

Equation VI.2

On remarque dans cette simulation que les 3 effets : molybdène, acide chlorhydrique, anilinesalicylidène influent sur le rendement de l'extraction du molybdène sous irradiations micro-ondes.

L'effet le plus important est celui du molybdène où un coefficient de 361,02 est obtenu, l'effet de la concentration de l'acide et de la base de Schiff n'est pas très important.

En effet si on examine le modèle, les coefficients relatifs à l'acide et à la base de Schiff sont de 0,207 et 1,71.

B.2) Simulation de l'extraction en extraction conventionnelle

Deux modèles de simulations ont été obtenus en utilisant la méthode des plans factoriels.

a) Modèle exprimé avec des paramètres réduits adimensionnels

$$R(\%) = 98,45 + 1,41X_1 - 0,15X_2 + 0,056X_3 + 0,136X_1X_2 - 0,04X_1X_3 + 0,113X_3X_2 - 0,093X_1X_2X_3$$

Equation VI.3

b) Modèle exprimé avec des paramètres réels dimensionnels

$$R(\%) = 0,96 + 240,2M - 1,20A - 2,87B + 121,41MA - 277,06MB + 10,48BA - 948,78MBA$$

Equation VI.4

Pour la méthode d'extraction conventionnelle, on remarque une similarité d'interprétation des effets que ceux de l'extraction sous irradiations micro-ondes et dans les mêmes conditions de concentrations de molybdène, de l'acide chlorhydrique et l'extractant.

Conclusion générale

Ce projet a fait l'étude sur la comparaison de l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et en extraction conventionnelle par l'anilinesalicilydène diluée dans le n-hexane comme agent extractant.

Les résultats obtenus des rendements en extraction conventionnelle et en extraction sous irradiations micro-ondes ont convergés pour donner les mêmes valeurs de rendements. L'extraction du molybdène est quantitative pour une concentration initiale de molybdène égale à 10^{-2} M ($R(\%) = 100\%$) et est égale à 97% pour une concentration initiale de molybdène égale à 10^{-4} M. Dans le domaine des conditions opératoires investiguées, aucune activation de l'extraction du molybdène n'a été enregistrée en utilisant les irradiations micro-ondes.

Cependant, on a remarqué une légère augmentation du rendement avec la concentration du molybdène (VI). Vu les rendements obtenus on peut conclure que la base de Schiff de type anilinesalicilydène est un bon agent extractant du molybdène.

De ce fait, seul le facteur temps a un avantage pour notre cas d'étude car, nous avons obtenu l'équilibre d'extraction sous irradiations micro-ondes au bout de 10s, par contre en extraction conventionnelle, il a fallu 10min pour atteindre l'équilibre d'extraction. Les rendements obtenus en extraction conventionnelle sont obtenus pour un temps d'agitation de 15 min. Alors que ceux obtenus en extraction sous irradiations micro-ondes sont obtenus pour un temps d'irradiation de 15 secondes. Il y'a donc un gain en temps d'extraction très important entre les deux méthodes utilisées.

La simulation par la méthode des plans factoriels à deux niveaux (2^3) nous a conduit à une similarité entre les données pratiques et les données expérimentales et de voir l'influence des effets de chaque paramètre sur le rendement d'extraction.

En extraction conventionnelle, le modèle proposé est :

$$R(\%) = 0,96 + 240,2M - 1,20A - 2,87B + 121,41MA - 277,06MB + 10,48BA - 948,78MBA$$

Et en extraction sous irradiations micro-ondes, le modèle propose est :

$$R(\%)=2,01 +361,02M +0,207A +1,718B -14,9MA -181,09MB+1,14AB -214,2MBA$$

Nos résultats prouvent que l'agent extractant de type anilinesalicydène peut être utilisé pour l'extraction liquide-liquide du molybdène (VI) et peuvent être améliorés en utilisant d'autres conditions expérimentales.

Références bibliographiques

[1] Sadou, H., « synthèse et caractérisation de la N,N'-BIS-(Salicylidène) ethylènediamine étude des propriétés extractives vis-à-vis du cuivre (II) en milieu sulfate », thèse de magister, 2010, université Mohamed Boudiaf- Oran (Algerie).

[2] Mortad, I.R., « complexes de cuivre avec des ligands de type salen : synthèse et caractérisation », thèse de master, 2015, université Abou BekrBelkaid –Tlemcen (Algerie)

[3] Abdelaziz, N., « Extraction liquide-liquide du molybdène en milieu nitrique par le MOPA dissout dans le n-dodecane sous irradiations micro-ondes », mémoire de masters, 2007, université de Blida (Algerie).

[4] Yim, K.H, « Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches », thèse de doctorat, 2013, école centrale PARIS

[5] Guerdouh, A., « Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide du Cuivre(II) et du Chrome(III) par l'acide Laurique et La Salicylidèneaniline », 2017, Université Mohamed Khider – Biskra (Algerie).

[6] Aidi, A., « Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition salicylidèneaniline », Thèse de doctorat, (2013), université Mohamed Khider-Biskra (Algérie).

[7] Boukraa, Y., « synthèse, caractérisation et étude en solution d'une série d'anilinesalicylidènesdifféremmentsubstituées. Application dans l'extraction liquide-liquide du Cu (II), Co(II), Ni(II) », thèse de doctorat, (2014), université Mohamed Boudiaf-Oran

[8] Ahmed, E.S., « l'extraction liquide-liquide de samarium(III) par le D2EHPA, TBP, TOPO, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOPO et du cuivre(II) par le D2EHPA », thèse de master, (2014), université ABOU-BAKR BELKAID-Tlemcen (Algerie).

[9] Bouraqadi, A.I., « l'extraction par solvant : étude et modélisation du système Tributylphosphate-Acides Mono carboxyliques », thèse de doctorat, (2006), Institut National Polytechnique de Toulouse (France).

[10] Alamine, B.M., « effet du diluant sur l'extraction du chrome (III) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique », thèse de master, (2014), université Mohamed Khider-Biskra master.

[11] Kahina, A.H., « chélation de Cu(II) par stéaroyl-isoxazolone (HPSI) dans un système liquide-liquide », thèse de doctorat, (2012), université Ahmed Ben Bella-Oran.

- [12] Aidi, A., et Barkat, D., « Extraction liquide-liquide du Ni(II) et Co(II) par une hydroxy base de Schiff », thèse de doctorat, (2013), université de Biskra.
- [13] Nabil, M., « L'application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'ELL du phénol », thèse de doctorat, (2008), Université BADJI Mokhtar-Annaba
- [14] Cécile, B., « Etude d'un procédé de valorisation du molybdène par extraction par solvant organophosphoré », (1994), Université d'AIX Marseille III (France).
- [15] Djalila, A., « L'ELL du Mo par le tri-noctyl phosphine oxyde par la méthode classique et sous irradiation micro-ondes : modélisation par la méthode des plans factoriels », (2015), mémoire de mastère Université de Blida
- [16] j.nurg.mecl.chem, « Existence du molybdène IV en solution aqueuse ».1975.vol.37 pp. 1307-1308. Pergamon. Pressprinted in greatBritain.
- [17] Ghezali, A., « Extraction liquide-liquide de Mo en milieu nitrique par le TBP sous irradiation micro-ondes », (2005), Université de Blida (Algerie)
- [18] Nguyen, T.H., et Lee, M.S., « Separation of molybdenum(VI) and tungsten(VI) from sulfate solutions by solvent extraction with LIX 63 and PC 88A », Institut du métal rare, Université nationale de Mokpo, Chonnam 534-729, République de Corée (2015).
- [19] Panda, C.R., et Chakravorty, V., Dash, K.C., « l'extraction liquide-liquide du thorium (IV) avec deux bases de Schiff bidentées la N-salicylidène-p-toluidine et la N-salicylidène-phénétidine », « Solvant Extraction and Ion Exchange », vol.3, Issue 6, p. 857-866, (1985).
- [20] Ritcey, G.M., et Lucas, G.H., Proceeding of International Solvent Extraction Conference, London, 3, 2437-2481, 1974
- [21] Barkat, D., et Kameche, M., Physics and Chemistry of Liquids, vol.3, p.289-293, (2007).
- [22] Barkat, D., « Extraction du cuivre(II) par l'anilinesalicylidène différemment substitué en milieu sulfate », (2001), thèse de Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie,
- [23] Kerma, F., « Synthèse de quelques bases de Schiff », thèse de master, (2015), Université Ziane Achour– Djelfa (Algérie).
- [24] Rhmoune, M. et Ouadjene, Z. « synthèse, caractérisation et étude des propriétés antibactérienne des bases de Schiff à base de 2-amino-5-nitro-phénols », (2016), Université de khemis Miliana.
- [25] Meriem, R., et Zahra, O., « Synthèse et caractérisation des complexes issues des basses de Schiff par voie extractive », thèse de master, (2015), université de Biskra.

- [26] Fatma, A., « Synthèse et caractérisation des produits issus des l'anilinesalicylidènes », thèse de mémoire, (2017), Université deBiskra 2017.
- [27]Djellab, R.,« Synthèse et étude du comportement acido-basique et de distribution des hydroxybases de Schiff substituées. Application de l'équation de Hammett », thèse de doctorat, (2015), Université Mohamed Khider – Biskra.
- [28]Charmond, S., « Développement d'un four micro-onde monomode et frittage de poudres céramique et métallique »,thèse de doctorat, (2009), Institut polytechnique de Grenoble (France).
- [29] Grossin, D., « Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières », (2006),Université de Caen / Basse-Normandie (France).
- [30] Jacques GOUPY, Revue MODULAD, num 34, (2006).
- [31]Chegrouche, S.,etKebi, A., “Sudy of ammonium uranyl carbonate re-extraction-crystallization process by ammonium carbonate”, Hydrometallurgy, 28 (1992) 135-147, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.