

UNIVERSITE DE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

THESE de DOCTORAT

en Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU MOLYBDENE PAR
DIVERS AGENTS EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES :
ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACTIVATION
PAR IRRADIATIONS MICRO-ONDES ET ULTRASONS**

Présentée par : **Mr. Ahmed BOUCHERIT**

devant le Jury composé de :

Mr. Aouabed Ali	Professeur, Université de Blida 1	Président
Mr. Ahmed-Zaid Toudert	Professeur, Ecole Nationale Polytechnique, Alger	Examineur
Mr. Krea Mohamed	Professeur, Université Dr.Yahia Fares, Médéa	Examineur
Mr. Elias Abdelhamid	Professeur, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou	Examineur
Mr. Khalaf Hussein	Professeur, Université de Blida 1	Rapporteur
Mr. Todoli José-Luis	Professeur, Université de Alicante, Espagne	Co-Rapporteur

Blida, 04 décembre 2014

ملخص

يمثل هذا العمل دراسة لعملية الإستخلاص بطريقة سائل - سائل لعنصر الموليبيدين المنحل في أوساط حمضية مختلفة كأحماض كلور الماء و الكبريت أو الفوسفور، وهذا بإستعمال المستخلصات الفوسفورية- العضوية مثل ثلاثي بيوتيل الفوسفات و ثنائي أثيل هكسيل حامض الفوسفوريك مذاببين في الهكسان.

سمحت الدراسة الأولية للإستخلاص بالطريقة التقليدية بتحديد الشروط العملية المثلى لإستخلاص الموليبيدين مثل: زمن التوازن ، تركيز المستخلص ، درجة حموضة الطور المائي ، نسبة حجوم الطورين المائي و العضوي ، التركيز الأولى للموليبيدين وكذلك درجة الحرارة. وقد تم أيضا دراسة التأثير المتناغم لهذه العوامل وتحديد تأثير العوامل الحرارية (الترموديناميكية).

بعد ذلك تم تطوير طريقة جديدة للإستخلاص سميت بالإستخلاص بإستعمال العوالم الهوائية والذي يعتمد على تحويل الطور المائي إلى رذاذ فوق الطور العضوي و ذلك للحصول على أكبر سطح تلامس ممكن بين الطورين. و تم تطبيق طريقة الإستخلاص هذه لفصل الموليبيدان من المحاليل المائية لحمض الكلور بواسطة ثلاثي بيوتيل الفوسفات ومن حمض الفوسفوريك بواسطة ثنائي أثيل هكسيل حامض الفوسفوريك. و تم دراسة تأثير العوامل مثل (زمن التوازن و تركيز المستخلص ، درجة حموضة المرحلة المائية) على سرعة الاستخلاص. وكاستنتاج فقد تم التوصل إلى أن إستخلاص الموليبيدين عبر استعمال العوالم الهوائية أسرع مقارنة بالإستخلاص بالطريقة التقليدية حيث تم تخفيض زمن الوصول إلى التوازن وكذلك الحصول على مردودية أفضل.

وتم إجراء المزيد من التجارب لإستخلاص الموليبيدين بواسطة ثلاثي بيوتيل الفوسفات و ثنائي أثيل هكسيل حامض الفوسفوريك من عدة أوساط حمضية (كأحماض الكلور و الكبريت و الفوسفور) ولكن مع إستخدام أشعة الميكروويف و الموجات فوق الصوتية لدراسة تأثير عوامل مثل: قوة أشعة الميكروويف ، طول موجات الأشعة فوق الصوتية و درجة حموضة الطور المائي وتم التوصل إلى أن سرعة إستخلاص الموليبيدين أعلى مقارنة مع تلك التي حصلنا عليها بإستعمال الطريقة الكلاسيكية ، وكذلك تؤكد أن استعمال هذه التقنيات الجديدة للإستخلاص يؤدي إلى زيادة مردودية الإستخلاص وهذا لدى استعمال هذين النوعين من الأشعة ولو لوقت قصير جدا.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-liquide du molybdène à partir de divers milieux aqueux acides (chlorhydrique, sulfurique et phosphorique) par deux extractants organophosphorés tels que le phosphate de tributyle (TBP) et l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) dissouts dans le n-hexane.

En extraction conventionnelle, une étude paramétrique a été effectuée pour déterminer les conditions opératoires optimales d'extraction du molybdène. Les paramètres investigués sont (le temps d'agitation, la concentration de l'extractant, la concentration en acide de la phase aqueuse, le rapport volumique des deux phases aqueuse et organique, la concentration initiale du molybdène et la température). L'étude de l'effet synergique a aussi été étudiée. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

Dans ce travail, nous avons développé une nouvelle méthode d'extraction appelée extraction sous phase aérosol. Cette dernière méthode est basée sur la nébulisation d'un échantillon aqueux sur la phase organique de manière à maximiser la surface de contact. La méthode a été appliquée à l'extraction du molybdène à partir de l'acide chlorhydrique par le TBP et à partir de l'acide phosphorique par le D2EHPA. Les paramètres investigués sont (le temps d'agitation, la concentration de l'extractant, la concentration en acide de la phase aqueuse). L'extraction du molybdène sous phase aérosol a été trouvée plus rapide qu'en utilisant l'extraction conventionnelle. Le temps d'obtention de l'équilibre a été réduit sous phase aérosol et les rendements d'extraction du molybdène sont comparables ou meilleures que ceux obtenus dans le cas de l'extraction conventionnelle.

D'autres essais d'extraction du molybdène par le TBP et le D2EHPA à partir de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, sulphurique et phosphorique ont été conduits en utilisant les irradiations micro-ondes et les ultrasons. Les paramètres investigués sont : la puissance des irradiations micro-ondes, l'amplitude des irradiations ultrasons et la concentration en acide de la phase aqueuse. Les cinétiques d'extraction du molybdène ont été trouvées plus rapides comparativement à celles obtenues en extraction conventionnelle. Ces nouvelles techniques d'extraction ont montré leur grand pouvoir dans l'augmentation des rendements dans des conditions de temps d'irradiation très réduits.

Abstract

In the present work, the extraction of molybdenum from aqueous hydrochloric, sulfuric and phosphoric acid media with two organophosphorus extractants such as tributylphosphate (TBP) and bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) dissolved in n-hexane, has been carried out.

Under conventional extraction, a parametric study was investigated for the determination of the optimal conditions for molybdenum extraction. The influential parameters are: agitation time, chelating agent concentration and inorganic acid concentration, volumetric ratio of the aqueous and organic phase, initial molybdenum concentration and temperature). The synergistic effect was also studied. The thermodynamic parameters were also calculated.

In this work, a new extraction method termed aerosol phase extraction has been developed for the first time. The new method was based on the nebulization of the sample onto the extracting solution to maximize the contact surface. The influential parameters are: agitation time, chelating agent concentration and inorganic acid concentration. The method has been applied to the extraction of molybdenum with TBP and D2EHPA from aqueous hydrochloric and phosphoric acid solutions.

The extraction rate of molybdenum under aerosol phase was found to be faster than the conventional extraction method. Equilibrium time was reduced under aerosol phase extraction and molybdenum extraction yields were comparable, or better as compared to the conventional method. Extraction of molybdenum with TBP and D2EHPA from aqueous hydrochloric, sulfuric and phosphoric acid solutions was also investigated under microwave and ultrasound irradiations. The influential parameters are: microwave irradiation power, ultrasound irradiation amplitude and aqueous phase acid concentration. The molybdenum extraction kinetics were faster compared to the ones obtained under conventional extraction. These new extraction techniques have demonstrated their high capacity in the increase of the extraction yield under low irradiation times conditions.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Khalaf Hussein, ainsi qu'à mon co-directeur de thèse, Monsieur le Professeur Todoli José-Luis, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs de Génie Chimique de l'Université Blida 1 et de l'Université de Alicante (Espagne). Les conseils prodigués et les discussions que nous avons eus ensemble m'ont grandement aidé.

Je suis très reconnaissant au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien de m'avoir octroyé une bourse de 18 mois afin que je puisse réaliser la partie expérimentale de ma thèse auprès du laboratoire de Monsieur le Professeur Todoli José-Luis.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Aouabed Ali, Professeur à l'Université Blida 1 pour avoir accepté d'assurer la présidence de mon jury de thèse.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Ahmed-Zaid Toudert, Professeur à l'E.N.P, Alger, Monsieur Krea Mohamed, Professeur à l'Université du Dr. Yahia Fares de Médéa et à Monsieur Elias Abdelhamid, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

À tous les membres du département de chimie analytique de l'Université de Alicante, Eduardo Paredes, Clemente Santana, Sánchez Raquel, Terol Amanda et Shayma Abdrabou, je vous remercie beaucoup pour votre aide. J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Bonete Fernandez Pedro pour l'aide apportée à la réalisation des essais d'extraction sous irradiations ultrasons au niveau de son laboratoire.

Je n'oublierai également pas de remercier également mes collègues de la faculté de technologie de l'Université Blida 1 qui m'ont soutenu dans ce projet.

Enfin, mes sincères remerciements vont à Mr. Lazhar Mouloud, Maître de Conférences au département de Génie des Procédés, à Mr. Kadri Ibrahim et Mme Krimi Zoulikha, Professeurs à la Faculté des Sciences et de la Vie de l'Université Blida 1 ainsi que mes chers amis Haouli Youcef, Lopez Llorca Luis Vicente et Macia Vicente José Gaspar pour leur précieuse aide et gentillesse.

DEDICACES

A mes chers parents en témoignage de ma grande affection.

A mon épouse et mes deux lumières adorées Intissar Khadidja et Issra Lyna.

A mes frères et sœurs.

A la mémoire de mon beau père.

A ma belle famille.

A tous mes amis.

TABLE DES MATIERES

RESUMES	2
REMERCIEMENTS	5
TABLES DES MATIERES	6
LISTES DES FIGURES	10
LISTE DES TABLEAUX	16
INTRODUCTION GENERALE	18
CHAPITRE 1	22
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	22
1.1. Le molybdène	22
1.1.1. Généralités	22
1.1.2. Propriétés	24
1.1.3. Le molybdène(VI) en solution	26
1.1.4. Applications	31
1.2. Aperçu général sur les extractants organophosphorés	33
1.3. Applications industrielles des extractants organophosphorés	35
1.4. Aperçu bibliographique sur le phosphate de tributyle	37
1.4.1. Généralités-Applications	37
1.4.2. Propriétés physico-chimiques	37
1.4.3. Propriétés extractives du phosphate de tributyle	39
1.5. Aperçu bibliographique sur l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique	40
1.5.1. Généralités-Applications	40
1.5.2. Propriétés physico-chimiques	41
1.5.3. Propriétés extractives de l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique	42
1.6. Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux	46
1.6.1. Paramètres de l'extraction	51
1.6.1.1. Constante d'équilibre thermodynamique d'extraction	51
1.6.1.2. Coefficients de partition et de distribution	53
1.6.1.3. Pourcentage ou rendement d'extraction	55
1.6.2. Influence de la température	56
1.6.3. Classification des systèmes d'extraction	57
1.6.3.1. Extraction de molécules par simple partage	58
1.6.3.2. Extraction par formation de composés	58
1.6.3.3. Extraction par solvatation	60
1.6.3.4. Extraction par formation de paires d'ions	61
1.6.4. Phénomène de synergie	62
1.6.5. Extraction liquide-liquide du molybdène	65
1.6.5.1. Extraction du molybdène par le phosphate de tributyle	66

initiale en molybdène(VI)	
2.4.4.2.4. Influence du rapport volumique des phases	109
2.4.4.2.5. Influence de la température	109
2.4.5. Extraction conventionnelle par le mélange d'extractants TBP et D2EHPA	110
 CHAPITRE 3	 111
INTERPRETATION DES RESULTATS	111
 3.1. Etude de l'extraction du molybdène(VI) par le TBP	 111
3.1.1. Etude cinétique d'extraction du molybdène(VI)	112
3.1.1.1. Etude comparative de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)	112
3.1.1.2. Etude comparative de la cinétique de l'extraction du molybdène(VI) (sous irradiations micro-ondes et ultrasons)	115
3.1.2. Modélisation des données cinétiques d'extractions du molybdène(VI)	117
3.1.3. Etude paramétrique de l'extraction conventionnelle du molybdène(VI)	119
3.1.3.1. Influence de la concentration initiale en molybdène(VI)	119
3.1.3.2. Influence du rapport volumique des phases	121
3.1.3.3. Influence de la température	123
3.1.3.4. Calcul des paramètres thermodynamiques	124
3.1.4. Influence de la concentration en acide	127
3.1.4.1. Influence de la concentration en acide (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)	127
3.1.4.2. Influence de la concentration en acide sous irradiations micro-ondes	131
3.1.4.3. Influence de la concentration en acide sous irradiations ultrasons	132
3.1.5. Comparaison entre l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) avec les méthodes d'extractions du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et ultrasons	133
3.1.5.1. Influence de la concentration en acide chlorhydrique	133
3.1.5.2. Influence de la concentration en acide sulfurique	135
3.1.6. Influence de la concentration en TBP (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)	136
3.1.7. Application de l'extraction sous phase aérosol à l'analyse de l'eau de mer	138
3.1.8. Influence de la puissance des irradiations micro-ondes	138
3.1.9. Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons	139
3.1.10. Conclusion	143
 3.2. Etude de l'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA	 144
3.2.1. Etude cinétique d'extraction du molybdène(VI)	144
3.2.1.1. Etude comparative de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)	144
3.2.1.2. Modélisation des données cinétiques d'extractions du molybdène(VI)	146
3.2.1.3. Etude comparative de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) (sous irradiations micro-ondes et ultrasons)	147
3.2.1.4. Modélisation des données cinétiques d'extractions du molybdène(VI)	150
3.2.2. Etude paramétrique de l'extraction conventionnelle du molybdène(VI)	152
3.2.2.1. Influence de la concentration initiale en molybdène(VI)	152
3.2.2.2. Influence du rapport volumique des phases	154

3.2.2.3. Influence de la température	156
3.2.2.4. Calcul des paramètres thermodynamiques	157
3.2.3. Influence de la concentration en acide	160
3.2.3.1. Influence de la concentration en acide (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)	160
3.2.3.2. Influence de la concentration en acide sous irradiations micro-ondes	163
3.2.3.3. Influence de la concentration en acide sous irradiations ultrasons	164
3.2.4. Comparaison entre l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) avec les méthodes d'extractions du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et ultrasons	165
3.2.4.1. Influence de la concentration en acide phosphorique	165
3.2.5. Influence de la concentration en D2EHPA (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)	167
3.2.6. Influence de la puissance des irradiations micro-ondes	171
3.2.7. Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons	172
3.2.8. Conclusion	174
3.3. Extraction conventionnelle du molybdène(VI) par le mélange d'extractants (TBP- D2EHPA)	175
3.3.1. Influence de la concentration en acide	176
3.3.2. Influence de la concentration en D2EHPA	181
3.3.3. Calcul du coefficient de synergie	183
3.3.4. Conclusion	185
CONCLUSION GENERALE	186
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	192
APPENDICES	203

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Diagramme de répartition des espèces de molybdène en fonction du pH d'après Basualto et al. [18].	31
Figure 1.2	Formule semi-développée du phosphate de tributyle (TBP) [33, 34, 37].	38
Figure 1.3	Formule semi-développée de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) [33, 34, 36, 37].	40
Figure 1.4	Structure dimérique du D2EHPA [33, 34, 36, 37].	42
Figure 1.5	Structure du complexe $MA_{2z}H_z$ [33, 34, 36, 37, 42].	43
Figure 1.6	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide [37, 47, 48].	49
Figure 1.7	Représentation schématique du comportement de molécules possédant un dipôle en l'absence de champ électrique, sous l'effet d'un champ électrique continu et sous l'effet d'un champ électrique de haute fréquence [89-91].	75
Figure 1.8	Représentation schématique de la FMAE (système ouvert) (A) et de la PMAE (système fermé) (B) sous des conditions d'irradiations micro-ondes respectivement monomode (A) et multimode (B) [89-92, 96, 107].	82
Figure 1.9	Plages de fréquences des différentes familles d'ondes sonores [89, 107, 108].	83
Figure 1.10	Schéma de dispositifs à ultrasons : bac et sonde [107-109].	90
Figure 1.11	Gamme de nouveaux appareillages développée par la société REUS (France) ; (A) : réacteur d'extraction assistée par ultrasons de 3 L, (B) : équipement à l'échelle pilote : cuve de 50 L et (C et D) équipement à l'échelle industrielle : cuves de 500 et 1000 L [107-109].	91
Figure 2.1	Montage expérimentale : extraction sous phase aérosol [53].	96
Figure 3.1	Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), en extraction conventionnelle et en extraction sous phase aérosol. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[HCl] = 5 \text{ M}$, $[TBP] = 40\%$ (v/v), $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.	112

- Figure 3.2 Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), en extraction conventionnelle. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0,06 \text{ M}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$ $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$. 114
- Figure 3.3 Influence du temps des irradiations micro-ondes et ultrasons sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), comparaison entre l'extraction par irradiations micro-ondes et l'extraction par les irradiations ultrasons. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, MO : $[HCl] = 5 \text{ M}$, $[H_2SO_4] = 0,06 \text{ M}$, $P_{MO} = 20 \text{ W}$, $f_{MO} = 2,45 \text{ GHz}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, US : $[HCl] = 1 \text{ M}$, $[H_2SO_4] = 0,06 \text{ M}$, $P_{max \text{ US}} = 200 \text{ W}$, $f_{US} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. 115
- Figure 3.4 Modélisation de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle en utilisant le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $[HCl] = 5 \text{ M}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$. Les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes la simulation par le modèle cinétique de deuxième-ordre proposé. 118
- Figure 3.5 Influence de la concentration initiale du molybdène(VI) sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir des acides minéraux (HCl, H_2SO_4). $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $t_c \text{ (HCl)} = 10 \text{ min.}$, $t_c \text{ (H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ min.}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$. 120
- Figure 3.6 Influence du rapport volumique des phases aqueuse et organique sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir des acides minéraux (HCl, H_2SO_4). $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $t_c \text{ (HCl)} = 10 \text{ min.}$, $t_c \text{ (H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ min.}$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$. 122
- Figure 3.7 Influence de la température sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir de divers acides (HCl, H_2SO_4). $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $t_a \text{ (HCl)} = 60 \text{ s.}$, $t_c \text{ (HCl)} = 10 \text{ min.}$, $t_c \text{ (H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ min.}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$. 123
- Figure 3.8 Variation de $\ln D$ en fonction de $1000/T$ lors de l'extraction du molybdène(VI). $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0,06 \text{ M}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $t_c = 3 \text{ min.}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$. 125
- Figure 3.9 Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), en utilisant l'extraction conventionnelle et l'extraction sous phase aérosol. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $t_a = 60 \text{ s}$, $t_c = 10 \text{ min.}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$. 127

- Figure 3.10 Influence de la concentration des acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) sur le rendement d'extraction conventionnelle en molybdène(VI), en utilisant du TBP à 40% (v/v). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, t_c (HCl) = 10 min., t_c (H₃PO₄) = 10 min., t_c (H₂SO₄) = 3 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. 128
- Figure 3.11 Influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄) sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du TBP à 40% (v/v), [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, V_{aqu}/V_{org} = 1, sous irradiations micro-ondes, P_{MO} = 20 W, f_{MO} = 2,45 GHz, t_{irrad MO} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 131
- Figure 3.12 Influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄) sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du TBP à 40% (v/v), [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, V_{aqu}/V_{org} = 1, sous irradiations ultrasons, P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, A = 20%, t_{irrad US} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 132
- Figure 3.13 Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du TBP à 40% (v/v), en extraction conventionnelle, [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C, t_c = 10 min., sous irradiations micro-ondes, P_{MO} = 20 W, f_{MO} = 2,45 GHz, t_{irrad MO} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C, et sous irradiations ultrasons, P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, A = 20%, t_{irrad US} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 134
- Figure 3.14 Influence de la concentration de H₂SO₄ sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du TBP à 40% (v/v), en extraction conventionnelle, [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C, t_c = 3 min., sous irradiations micro-ondes, P_{MO} = 20 W, f_{MO} = 2,45 GHz, t_{irrad MO} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C, et sous irradiations ultrasons, P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, A = 20%, t_{irrad US} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 135
- Figure 3.15 Influence de la concentration en TBP sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄), en utilisant l'extraction conventionnelle et l'extraction sous phase aérosol. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, t_a (HCl) = 60 s, t_c (HCl) = 10 min., t_c (H₂SO₄) = 3 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. 137
- Figure 3.16 Influence de la puissance des irradiations micro-ondes sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [TBP] = 40% (v/v), V_{aqu}/V_{org} = 1, f_{MO} = 2,45 GHz, t_{irrad MO} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 138
- Figure 3.17 Exemples d'enregistrement de température lors d'expériences de calorimétrie pour diverses amplitudes des irradiations ultrasons. m = 200 g, f = 24 kHz. 140

- Figure 3.18 Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) à partir des acides minéraux (HCl, H₂SO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [TBP] = 40% (v/v), V_{aqu}/V_{org} = 1, P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, t_{irrad US} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 141
- Figure 3.19 Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [H₃PO₄] = 0,30 M, [D2EHPA] = 0,10 M, V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. 144
- Figure 3.20 Modélisation de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle en utilisant le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [D2EHPA] = 0,10 M, [H₃PO₄] = 0,30 M, V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. Les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes la simulation par le modèle cinétique de modèle de deuxième-ordre de type 1 proposé. 146
- Figure 3.21 Influence du temps d'exposition aux irradiations micro-ondes et ultrasons sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) à partir de H₃PO₄ – comparaison entre l'extraction par les irradiations micro-ondes et l'extraction par les irradiations ultrasons. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, V_{aqu}/V_{org} = 1, [D2EHPA] = 0,10 M. Conditions sous irradiations micro-ondes : P_{MO} = 20 W, f_{MO} = 2,45 GHz, T = 26 ± 0,2 °C, Conditions sous irradiations ultrasons : P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, A = 20%, T = 26 ± 0,2 °C. 147
- Figure 3.22 Modélisation de la cinétique d'extraction, sous irradiations ultrasons en utilisant le modèle cinétique modèle de deuxième-ordre de type 1 proposé. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, V_{aqu}/V_{org} = 1, [D2EHPA] = 0,10 M, ▼ : [H₃PO₄] = 0,34 M, ▲ : [H₃PO₄] = 0,50 M. Conditions sous ultrasons : P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, A = 20%, T = 26 ± 0,2 °C. Les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes la simulation par le modèle cinétique de modèle de deuxième-ordre de type 1 proposé. 150
- Figure 3.23 Influence de la concentration initiale du molybdène(VI) sur le rendement de son extraction conventionnelle à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). [D2EHPA] = 0,10 M, t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. 153
- Figure 3.24 Influence du rapport volumique des phases aqueuse et organique (V_{aqu}/V_{org}) sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [D2EHPA] = 0,10 M, t_c = 15 min., T = 26-28 °C. 155

- Figure 3.25 Influence de la température sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir de divers acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [D2EHPA] = 0,10 M, t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1. 156
- Figure 3.26 Evolution de ln D en fonction de 1000/T lors de l'extraction du molybdène(VI). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [D2EHPA] = 0,10 M, t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, [HCl] = 2,50 M (■), [H₃PO₄] = 0,06 M (Δ). 158
- Figure 3.27 Influence de la concentration de H₃PO₄ sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), en utilisant l'extraction conventionnelle et l'extraction sous phase aérosol. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [D2EHPA] = 0,10 M, t_a = 300 s, t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. 160
- Figure 3.28 Influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), en utilisant du [D2EHPA] à 0,10 M. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. 161
- Figure 3.29 Influence de la concentration de H₃PO₄ sur le rendement d'extraction en molybdène(VI). [Mo]_{init} = 100 mg/L, [D2EHPA] = 0,10 M, V_{aqu}/V_{org} = 1. Conditions sous irradiations micro-ondes : P_{MO} = 20 W, f_{MO} = 2,45 GHz, t_{irrad MO} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 164
- Figure 3.30 Influence de la concentration de H₃PO₄ sur le rendement d'extraction en molybdène(VI). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [D2EHPA] = 0,10 M, V_{aqu}/V_{org} = 1, sous irradiations ultrasons, P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, A = 20%, t_{irrad US} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 165
- Figure 3.31 Influence de la concentration de H₃PO₄ sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du D2EHPA à 0,10 M, en extraction conventionnelle, [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C, t_{agit} = 15 min., sous irradiations micro-ondes, P_{MO} = 20 W, f_{MO} = 2,45 GHz, t_{irrad MO} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C, et sous irradiations ultrasons, P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, A = 20%, t_{irrad US} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C. 166
- Figure 3.32 Influence de la concentration en D2EHPA sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en extraction conventionnelle et en extraction sous phase aérosol. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, t_a = 300 s, t_c = 15 min., [H₃PO₄] = 0,30 M, V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. 168
- Figure 3.33 Influence de la concentration en D2EHPA sur le rendement d'extraction conventionnelle en molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C. 170

Figure 3.34	Influence de la puissance des irradiations micro-ondes sur le rendement d'extraction en molybdène(VI). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,50 \text{ M}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $f_{\text{MO}} = 2,45 \text{ GHz}$, $t_{\text{irrad MO}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.	171
Figure 3.35	Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, (1 : $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,50 \text{ M}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, 2 : $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,30 \text{ M}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,04 \text{ M}$). Conditions sous irradiations ultrasons : $P_{\text{max US}} = 200 \text{ W}$, $f_{\text{US}} = 24 \text{ kHz}$, $t_{\text{irrad US}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.	172
Figure 3.36	Influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), en utilisant le mélange d'extractants ($[\text{TBP}] = 40\%$ (v/v) et $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $t_c = 15 \text{ min.}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.	176
Figure 3.37	Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), par du TBP à 40% (v/v), par du D2EHPA à 0,10 M et par le mélange (TBP à 40% (v/v) et D2EHPA à 0,10 M), $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, t_c (TBP) = 10 min, t_c (D2EHPA) = 15 min, t_c (TBP+D2EHPA) = 15 min, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.	178
Figure 3.38	Influence de la concentration en acide sulfurique sur le rendement d'extraction du molybdène(VI), par du TBP à 40% (v/v), par du D2EHPA à 0,10 M et par le mélange (TBP à 40% (v/v) et D2EHPA à 0,10 M), $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, t_c (TBP) = 10 min, t_c (D2EHPA) = 15 min, t_c (TBP+D2EHPA) = 15 min, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.	178
Figure 3.39	Influence de la concentration en acide phosphorique sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), par du TBP à 40% (v/v), par du D2EHPA à 0,10 M et par le mélange (TBP à 40% (v/v) et D2EHPA à 0,10 M), $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, t_c (TBP) = 10 min, t_c (D2EHPA) = 15 min, t_c (TBP+D2EHPA) = 15 min, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.	179
Figure 3.40	Influence de la concentration en D2EHPA sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TBP}] = 40\%$ (v/v), $t_c = 15 \text{ min.}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.	181
Figure 2.2 (Appendice C)	Photographie du four à micro-ondes MARS-S (A) (vue externe), (B) vue interne.	206
Figure 2.3 (Appendice C)	Photographie du sonificateur à ultrasons UP200S.	207

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Isotopes naturels et artificiels du molybdène [4].	24
Tableau 1.2	Propriétés physico-chimiques du molybdène [3, 4].	25
Tableau 1.3	Agents extractants utilisés dans des procédés industriels [1-3, 37-40].	36
Tableau 1.4	Propriétés physico-chimiques du TBP [37-40].	38
Tableau 1.5	Propriétés physico-chimiques du D2EHPA [1, 37, 38, 40, 48].	41
Tableau 1.6	Valeurs de la constante diélectrique relative et du facteur de perte diélectrique obtenues à 20 °C pour les solvants les plus communément utilisés en MAE [93, 94].	76
Tableau 2.1	Conditions opératoires standards utilisées pour le dosage du molybdène(VI) en ICP-AES.	95
Tableau 3.1	Valeurs numériques des grandeurs thermodynamiques ΔG et ΔS en fonction de la température. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,06 \text{ M}$, $[\text{TBP}] = 40\% \text{ (v/v)}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.	126
Tableau 3.2	Puissance calorimétrique (acoustique) dissipée en fonction de l'amplitude des irradiations ultrasons.	141
Tableau 3.3	Valeurs numériques des constantes de vitesse des réactions d'extraction du molybdène(VI) et des coefficients de corrélations des droites obtenues en appliquant le modèle cinétique proposé pour le système D2EHPA/ H_3PO_4 , sous irradiations ultrasons.	151
Tableau 3.4	Valeurs numériques des paramètres thermodynamiques ΔG et ΔS en fonction de la température. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 2,50 \text{ M}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.	159
Tableau 3.5	Valeurs numériques des paramètres thermodynamiques ΔG et ΔS en fonction de la température. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,06 \text{ M}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.	159
Tableau 3.6	Coefficients de distribution et de synergie relatifs à l'extraction du molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} par du TBP à 40% (v/v), du D2EHPA à 0,10 M et leur mélange, à différentes concentrations en HCl, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.	183

- Tableau 3.7 Coefficients de distribution et de synergie relatifs à l'extraction du molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} par du TBP à 40% (v/v), du D2EHPA à 0,10 M et leur mélange, à différentes concentrations en H_2SO_4 , $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$. 184
- Tableau 3.8 Coefficients de distribution et de synergie relatifs à l'extraction du molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} par du TBP à 40% (v/v), du D2EHPA à 0,10 M et leur mélange, à différentes concentrations en H_3PO_4 , $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$. 184

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement par les métaux lourds est devenue actuellement un problème critique et majeur. Cette pollution engendre un grave déséquilibre écologique dû aux rejets incontrôlés des polluants chimiques. De nos jours, la protection de l'environnement est un enjeu économique et politique. Les métaux lourds provenant d'activités industrielles diverses apparaissent à des concentrations souvent très élevées dans beaucoup de leurs rejets. La récupération ou l'élimination de ces métaux lourds contenus dans diverses sources est une opération d'une grande importance pour l'industrie et l'environnement.

Le molybdène est d'une importance stratégique dans le secteur industriel ainsi que dans le domaine médical. Sa production mondiale est restée longtemps négligeable en raison de son coût et sa très faible teneur dans les minerais. Cependant, ses applications actuelles, par exemple, dans le domaine électronique ont fait de cet élément une matière première importante. Ce métal est généralement contenu dans les minerais d'uranium, parfois en quantités importantes et constitue une impureté gênante dans les procédés de purification et de conversion de l'uranium. Il est par conséquent très important de développer des méthodes pour son extraction et sa purification.

La méthode conventionnelle de récupération du molybdène de son minerai ou de son concentré est basée sur la lixiviation acide ou sur le grillage thermique du sulfure de molybdène pour sa conversion en oxyde de molybdène. Dans ce cas, l'extraction liquide-liquide occupe une place prépondérante en hydrométallurgie extractive. C'est une méthode rentable pour la production du molybdène pur et de ses dérivés ainsi que pour la purification des autres métaux.

Pendant ses dernières années, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'extraction conventionnelle du molybdène à partir de divers milieux aqueux acides en utilisant divers agents extractants. Cependant, les données publiées ont conduit à des conclusions différentes et contiennent peu de détails sur l'influence de la concentration de l'acide, de l'extractant ainsi que de la température sur le rendement d'extraction du molybdène.

Cependant, la méthode d'extraction conventionnelle du molybdène présente de nombreux inconvénients tels que (temps d'équilibre relativement lent, faible rendement, etc.). Ainsi l'objet de la présente étude est d'améliorer cette méthode en utilisant de nouvelles techniques d'extractions.

Les extractants organophosphorés sont d'excellents complexants des ions métalliques et sont fréquemment employés dans les procédés d'extractions liquide-liquide pour la séparation, la purification et la récupération de divers métaux. Parmi ses extractants, deux agents organophosphorés couramment utilisés en hydrométallurgie extractive des métaux et connus aussi pour leurs excellentes propriétés extractives, à savoir le phosphate de tributyle (TBP) et l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA), ont été utilisés [1-6].

A l'échelle de laboratoire, ce travail est consacré principalement à l'extraction liquide-liquide du molybdène à partir de divers milieux aqueux acides (acide chlorhydrique, acide sulfurique et acide phosphorique) en présence du TBP, du D2EHPA et de leur mélange.

A l'heure où l'efficacité est devenue une des caractéristiques principales d'une bonne technique d'extraction, peu de travaux ont été consacrés à l'extraction liquide-liquide des métaux assistée par des techniques modernes telles que les micro-ondes ou les ultrasons. En effet, ces nouvelles méthodes constituent une alternative très intéressante qui peut permettre d'atteindre des durées d'extractions courtes tout en maintenant des rendements (efficacités) et des sélectivités élevés.

Nous avons décidé d'employer les micro-ondes et les ultrasons afin d'améliorer les rendements en molybdène obtenus en extraction conventionnelle. Nous exploitons, l'influence de l'activation par les irradiations micro-ondes et ultrasons sur la cinétique et le rendement d'extraction du molybdène. En parallèle, nous avons développé une nouvelle méthode d'extraction appelée "extraction sous phase aérosol".

Pour cela, le but de cette étude est de trouver les meilleures techniques d'extractions du molybdène. Des études comparatives en terme de rendement et de cinétique d'extraction ont été effectuées en utilisant diverses techniques d'extractions (extraction sous phase aérosol, extraction sous irradiations micro-ondes et ultrasons et extraction conventionnelle).

En extraction conventionnelle, l'étude des cinq paramètres (temps d'agitation, concentration de l'extractant, concentration de la phase aqueuse, rapport volumique des phases, concentration du molybdène et la température) doit nous permettre de déterminer les conditions optimales de son extraction dans le domaine expérimental investigué.

Notre étude comportera trois parties :

- ✓ La première partie est une étude bibliographique conséquente, comprenant tout d'abord quelques notions concernant le molybdène et la chimie de son extraction. Une synthèse bibliographique relative aux travaux antérieurs portant sur l'extraction du molybdène à partir de solutions aqueuses acides par divers extractants a été effectuée. Nous présentons quelques indications sur le TBP et le D2EHPA. Nous rappellerons les principes théoriques de l'extraction liquide-liquide ainsi que des notions sur le phénomène de synergie. En dernier lieu, nous exposons brièvement les technologies micro-ondes et ultrasons ainsi que leurs applications dans le domaine de la chimie.
- ✓ La deuxième partie est consacrée à la présentation des différents produits chimiques et équipements utilisés, la technique instrumentale de dosage du molybdène adoptée soit la spectrométrie d'émission à source plasma à couplage induit (ICP-AES) ainsi qu'une description de l'ensemble des expériences réalisées.
- ✓ Enfin, la troisième partie regroupe l'ensemble des différents résultats obtenus. Au cours de ce travail, nous avons, entre autre, développé une nouvelle méthode d'extraction que nous avons appelé extraction sous phase aérosol. Pour cette technique, l'étude de l'influence du temps d'agitation, de la concentration en extractant TBP et D2EHPA et celle de l'acide investigué (HCl, H₃PO₄) sont commentés et comparés à ceux obtenus en extraction conventionnelle. Comme application, l'extraction du molybdène sous phase aérosol a été appliquée à l'analyse de deux échantillons d'eau de mer dopés en molybdène. En utilisant les irradiations micro-ondes et ultrasons, nous avons examiné les paramètres influençant l'extraction du molybdène tels que : (l'effet du temps d'irradiation, la puissance des irradiations micro-ondes, l'amplitude des irradiations ultrasons et la concentration en acide de la phase aqueuse). En extraction conventionnelle, les cinq principaux paramètres (le temps d'agitation, la concentration de l'extractant, la concentration en acide de la phase aqueuse, le rapport volumique des phases aqueuse et organique, la concentration du métal et la température) ainsi que l'effet synergique sont étudiés.

Les paramètres thermodynamiques d'extraction liquide-liquide du molybdène ont aussi été déterminés. Il est à noter qu'un nouveau modèle mathématique a été proposé afin de décrire, dans quelques cas, les cinétiques d'extractions du molybdène.

La thèse est terminée par une conclusion générale dans laquelle sont présentés les principaux résultats obtenus ainsi que des perspectives.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Le molybdène

1.1.1. Généralités

Le molybdène (du grec *molybdos*, signifiant "qui ressemble au plomb") n'existe pas à l'état natif, et ses composés naturels ont été confondus jusqu'au XVIII^e siècle avec des composés d'autres éléments tels que le carbone ou le plomb. En 1778, Karl Wilhelm Scheele réussit à séparer le molybdène du graphite et du plomb, et isole l'oxyde de molybdène de la molybdénite. En 1781, le chimiste et minéralogiste suédois Peter Jacob Hjelm obtient un métal impur en réduisant l'oxyde de molybdène par le carbone. Il sépare le métal, sous la forme d'une poudre fine, en chauffant l'oxyde avec du charbon de bois, et lui donnait le nom de molybdène.

Ce n'est qu'un siècle plus tard, en 1893, que le Français Moissan réussit la fusion du molybdène, en utilisant un four électrique dans lequel il avait placé un mélange de dioxyde de molybdène et de charbon de bois, obtenant du molybdène massif, encore impur. Le métal obtenu contenait de nombreuses impuretés et titrait 92 à 96% de molybdène. En 1894, les usines Schneider de Creusot réalisèrent la première application industrielle du molybdène, en produisant de l'acier au molybdène pour la production de blindages. La production industrielle de molybdène pur sous forme massive a démarré en 1909, suite aux travaux de l'Américain Coolidge. Celui-ci a ainsi démontré la possibilité de produire les filaments des lampes à incandescence à partir de poudre de molybdène.

Le molybdène a été longtemps considéré comme métal rare, il n'a véritablement suscité un intérêt qu'au cours de la Première Guerre Mondiale en tant que substitut du tungstène dans les aciers. Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, le molybdène ne fût que très peu utilisé en dehors des laboratoires.

Lorsque l'aciériste Français Schneider remarqua les propriétés des alliages d'acier au molybdène, il les utilisa pour la réalisation de blindages. Le molybdène a connu sa plus forte demande pendant la Seconde Guerre Mondiale car l'alliage apportait une stabilité maximale et une résistance à la température des conduits blindés d'armes [3, 7].

Le molybdène existe à l'état de trace dans la croûte terrestre et son abondance a été estimée à 1-2 ppm. La matière première de l'industrie du molybdène est le concentré de molybdénite MoS_2 . Le molybdène se trouve dans les minéraux naturels tels que la wulfénite (PbMoO_4), la powellite (CaMoWO_4) et dans les gisements de cuivre sédimentaires. La Chine contrôle 38% des réserves mondiales et bénéficie du même pourcentage pour la production mondiale actuelle. Elle est devenue le leader du marché mondial. D'autres importantes réserves se trouvent aux Etats-Unis et au Chili. Près de 200 000 tonnes sont produites dans le monde entier avec presque 30% de la demande satisfaite par le recyclage. Le molybdène est un sous-produit de l'exploitation minière du cuivre; la concentration du molybdène dans ce minerai est comprise entre 0,01 et 0,5%. Le molybdène se trouve associé à des teneurs variables et relativement importantes dans les minerais d'uranium Algériens [5].

Le sulfure de molybdène est peu soluble dans l'eau, mais peu être oxydé en molybdate. Le grillage à 700 °C à l'air du sulfure de molybdène conduit à l'oxyde de molybdène(VI). La sublimation de l'oxyde à 1100 °C conduit à un produit exempt de cuivre qui est soit réduit par le dihydrogène pour conduire au métal, soit par aluminothermie en présence de fer pour conduire au ferromolybdène employé pour l'élaboration d'alliages. La concentration du molybdène dans les eaux minérales est dans la fourchette de concentrations allant de 0,25 à 1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [3, 8]. Dans les conditions normales, la concentration du molybdène dans l'eau de mer est comprise entre 6 et 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [8-10].

Le molybdène existe à l'état naturel dans les sols et où sa concentration moyenne est entre 0,2 et 6 mg.kg^{-1} . Dans les sols riches en métaux, la concentration en molybdène peut être comprise entre 10 et 100 mg.kg^{-1} . Le contrôle de sa concentration dans l'environnement est d'une grande importance. De nombreuses méthodes de détermination de molybdène à l'échelle de traces dans des échantillons biologiques et environnementaux ont été proposées [3, 4, 8-18].

1.1.2. Propriétés

Le molybdène de symbole (Mo) est un métal réfractaire à haute température et malléable. Il appartient à la deuxième série des métaux de transition et au groupe VI-B du tableau périodique. A l'état naturel, il se trouve sous la forme de 7 isotopes stables dont la répartition est indiquée sur la partie gauche du tableau 1.1. La partie droite correspond aux différents isotopes radioactifs que l'on peut obtenir par une réaction nucléaire. Le molybdène 99 est le plus courant et le plus employé industriellement [4].

Tableau 1.1 : Isotopes naturels et artificiels du molybdène [4].

Isotopes stables		Isotopes radioactifs		
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Abondance (%)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Décomposition	Période
92	14,84	90	EC, β^+ , γ	5,7 h
94	9,25	91	IT, EC, β^+ , γ	65 s
95	15,93	91	EC, β^+	15,5 min
96	16,68	93	IT, γ	6,9 h
97	9,55	93	EC	3000 ans
98	24,13	99	β^- , γ	67 h
100	9,61	101	β^- , γ	14,6 min

β^+ : électron positif, β^- : électron négatif, EC : capture électronique, IT : transition interne.

Le molybdène est un métal assez dense, incompressible, à faible coefficient de dilatation thermique, admet un point de fusion élevé, une conductibilité calorifique excellente et qui présente des coefficients élevés de conductivité électrique et de transmission thermique. Résistant à la corrosion et stable chimiquement, il peut s'allier facilement avec d'autres métaux dont il améliore la dureté et la résistance à la chaleur. Il est stable à l'air, mais s'oxyde à haute température. Les principales caractéristiques physico-chimiques du molybdène sont résumées dans le tableau 1.2 suivant :

Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques du molybdène [3, 4].

Propriétés	Valeurs
Etat ordinaire	Solide
Couleur	Gris métallique
Structure cristalline	Cubique centrée
Numéro atomique	42
Masse atomique (g.mol^{-1})	95,94
Masse volumique à 20 °C (kg.L^{-1})	10,22
Point de fusion (°C)	2 617
Point d'ébullition à 101,3 kPa (°C)	4 612
Coefficient de dilatation thermique linéaire à 20 °C (K^{-1})	$5,1 \cdot 10^{-6}$
Energie de fusion (kJ.mol^{-1})	26,4
Energie de vaporisation (kJ.mol^{-1})	598
Volume atomique (m^3)	$1,53 \cdot 10^{-29}$
Pression de vapeur à 1800 °C (Pa)	$1 \cdot 10^{-4}$
Chaleur massique à 20 °C ($\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	251
Conductivité électrique à 20 °C (S.m^{-1})	$18,7 \cdot 10^6$
Conductivité thermique à 20 °C ($\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	137

La structure électronique de l'atome de molybdène à l'état fondamental est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ ou bien $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$.

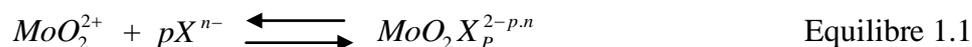
Les degrés d'oxydation du molybdène sont multiples : 0, II, III, IV, V, VI. Le plus courant dans l'environnement, par ce qu'il est le plus stable, est le degré VI. C'est donc ce dernier composé que nous étudierons par la suite.

L'oxyde molybdique MoO_3 , l'un des composés commerciaux du molybdène, est soluble en milieu alcalin sous la forme de molybdate MoO_4^{2-} qui donne des sels insolubles avec de nombreux métaux tels que : Pb, Cd, Ag, Ca, Ba.

Il existe de nombreux complexes molybdène-ligand. Les ligands peuvent être indifféremment minéraux (Cl^- , NO_3^-) ou organiques (EDTA, acide ascorbique).

Le molybdène n'est que peu attaqué par les acides non oxydants tels que : HCl, HF, H_2SO_4 dilué, H_3PO_4 , en l'absence d'ions Fe^{3+} . Il est très résistant à l'acide fluorhydrique froid. Il est cependant plus ou moins rapidement attaqué par les solutions d'acide nitrique et d'acide sulfurique chaudes et concentrées. Les bases concentrées à chaud attaquent le molybdène en présence d'oxygène [3, 4, 7, 11].

Dans le cas du molybdène(VI), le complexe est constitué autour de l'ion molybdyle MoO_2^{2+} par une réaction de type [4, 11] :



Le molybdène(V) forme des complexes similaires à ceux du molybdène(VI). L'un d'eux, le thiocyanate de molybdène est utilisé pour le dosage du molybdène par calorimétrie [3, 11-13, 4].

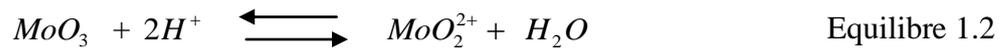
1.1.3. Le molybdène(VI) en solution

La chimie du molybdène en solutions aqueuses a fait l'objet de nombreux travaux [3, 4, 11, 19-21]. Les complexes de molybdène, dans ses divers états d'oxydation, ont de tout temps soulevé un grand intérêt dans le domaine de la chimie de coordination.

Le comportement du molybdène est d'une extrême complexité vu que ce métal peut se retrouver sous différents états d'oxydation et peut se retrouver sous forme d'espèces anioniques, cationiques ou polymériques. En milieu acide, le molybdène(VI) peut être réduit en molybdène (V) et (III) selon l'agent réducteur et le degré d'oxydation le plus stable à l'air est (VI) [4]. Le molybdène tend à former des polyhétéroacides et de s'hydrolyser. Le nombre d'espèces présentes en solution aqueuse est élevé et leur identification n'est pas toujours possible et le traitement mathématique des données d'équilibre utilisées est plutôt compliqué [3, 4, 11].

Le molybdène sous forme de sel est dissous facilement en solution aqueuse. Il est très soluble en milieu basique sous la forme de molybdate. Pour des concentrations élevées en molybdène ($[Mo] > 10^{-3} M$), l'acidification du molybdate provoque une précipitation plus ou moins lente de l'oxyde molybdique MoO_3 . La dissolution n'interviendra qu'après une forte acidification ou alcalinisation. De nombreuses études ont montré que l'oxyde molybdique était peu soluble en milieu acide [3, 4].

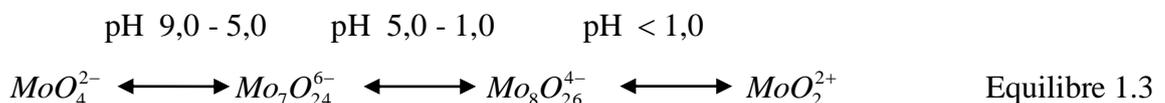
La réaction de dissolution de l'oxyde molybdique est la suivante [4] :



Il est connu qu'en solution aqueuse, la prédominance et la structure des espèces polymériques de molybdène dépend d'un certains nombre de facteurs, tel que la concentration du métal, du pH de la solution et de la force ionique.

La figure (1.1) établie par Basualto et al. [22] montre la répartition et l'abondance des espèces du molybdène en fonction du pH variant entre 0 et 4, et ce pour une concentration de molybdène de $10^{-3} M$. D'après ce diagramme, on assiste à un passage progressif d'anions à des molécules d'acides molybdiques neutres. L'espèce neutre H_2MoO_4 devenant de plus en plus prédominante lorsque l'acidité augmente ($1 < pH < 4$) et tend à disparaître lorsque $pH < 1$. Les espèces $HMoO_4^-$ et MoO_4^{2-} tendent plutôt à disparaître lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente. La quantité d'espèce MoO_2^{2+} tend à être prédominante au fur et à mesure que la concentration en acide augmente. Cette quantité devient maximale lorsque le milieu aqueux devient très acide ($pH < 1$). Les espèces MoO_4^{2-} tendent à se polymériser pour former les espèces $Mo_7O_{24}^{6-}$, $HMo_7O_{24}^{5-}$, $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$. L'espèce cationique MoO_2^{2+} qui existe à un faible pH se polymérise pour former les espèces $Mo_2O_5^{2+}$ et $Mo_3O_6^{2+}$. Il sera donc nécessaire d'étudier la région contenant les espèces monomères avant celle, plus complexe, contenant le plus souvent le mélange d'espèces monomères et polymères.

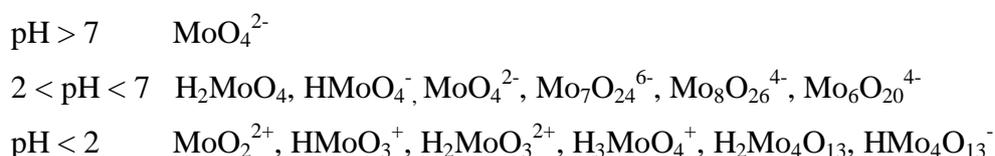
Globalement, le changement de la structure ionique du molybdène peut être représenté par la séquence suivante [23] :



Les ions molybdates prédominent en phase aqueuse pour $\text{pH} > 7$. La diminution de la valeur du pH entraîne la formation des formes polymériques de molybdène, et pour un pH 0,9 le point isoélectrique est atteint, indiquant la conversion des ions paramolybdates en espèces cationiques molybdyles MoO_2^{2+} . Ces dernières espèces existent dans les solutions diluées de molybdate de sodium dilué dans l'acide chlorhydrique.

En milieu aqueux d'acidité faible, neutre ou basique le molybdène se trouve sous la forme de molybdate $(\text{MoO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O})^{2-}$ quelle que soit sa concentration. L'acidification progressive d'une telle solution conduit en général à une condensation du molybdène. De nombreuses études ont porté sur ces composés appelés généralement acides molybdiques [4, 19-24].

Les différentes espèces de molybdène entre pH 0 et 14 sont les suivantes [3, 11] :

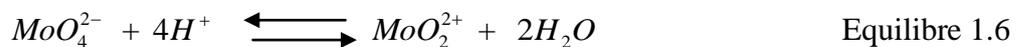
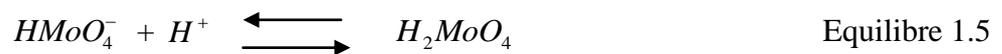


D'après la littérature, il existe différents complexes chargés et non chargés de molybdène. Ces espèces de molybdène sont $\text{Mo}(\text{OH})_6$, $\text{Mo}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+$ et $\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ qui existent dans l'acide perchlorique à des concentrations variant entre 0,5 et 3 M. Les espèces tels que H_3MoO_4^+ , $\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_9\text{H}_2\text{O}^+$, $\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}_2^{2+}$, $\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}_3^{3+}$ $\text{Mo}_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}^+$ sont citées par de nombreux auteurs [3, 4, 11, 20-22, 25-27]. D'autres formes sont citées par des auteurs mais dépendent beaucoup des conditions opératoires, en particulier de la forme ionique de la solution. Les complexes formés en phase aqueuse sont fonction de la concentration en acide.

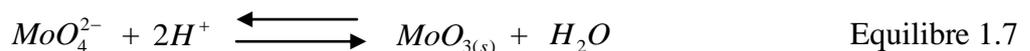
Alors que l'espèce MoO_2L_2 où L est un radical de l'extractant utilisé soit la 2-hydroxy-5-nonylacétophénone oxime connue sous le nom de LIX 84-I a été obtenue lors de l'extraction du molybdène(VI) par la LIX 622 ou 2-hydroxy-5-dodécylbenzaldéhyde oxime auquel du tridecanol a été ajouté comme modifiant [29].

Dans un milieu très acide ($\text{pH} < 1$), l'existence de cations dimères $\text{HMo}_2\text{O}^{6+}$, $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_6^{2+}$ et $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ a été suggérée dans les solutions concentrées en molybdène ($[\text{Mo}] > 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) [30]. En étudiant l'extraction du molybdène(VI) en milieu sulfurique par la LIX 622 représentée par L, Sastre et al. [26] citent la formation des espèces suivantes : MoO_2L_2 , $\text{MoO}_4\text{H}_3\text{HL}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ et $\text{MoO}_4\text{H}_2\text{HL}$ dont les constantes de formation sont respectivement égales à $\log K = 9,9$, $\log K = 13,8$ et $\log K = 10,7$.

La concentration en molybdène à partir de laquelle on observe la formation des polymères n'est pas clairement définie. Elle varie suivant les auteurs entre $4 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M [4, 19]. A une faible concentration ($[\text{Mo}] < 10^{-4} \text{ M}$), la forme majoritaire pour des pH supérieurs à 4 est l'espèce tétraédrique MoO_4^{2-} . Lors de l'acidification, la principale réaction observée par Cruywagen et McKay [31] est une protonation qui s'accompagne d'une addition d'une molécule d'eau avec un changement de coordination. Le produit obtenu est l'acide molybdique H_2MoO_4 de structure octaédrique. Pour de faibles concentrations de molybdène ($[\text{Mo}] < 10^{-4} \text{ M}$), les espèces monomères de forme $\text{H}_k\text{MoO}_4^{(2-k)-}$ avec ($k = 0, 1, 2$) se forment. Plusieurs mécanismes ont été proposés par les auteurs, les plus probables étant les suivants [4, 22, 24, 27, 31] :



MoO_3 précipite sous la forme d'un solide pour un $\text{pH} < 2$ et pour des concentrations élevées en molybdène ($[\text{Mo}] > 10^{-3} \text{ M}$).

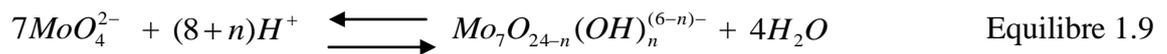


Cruywagen et al. [27, 31] montrent qu'en milieu chlorhydrique de concentration supérieure à 1 M, seuls les espèces MoO_2^{2+} et MoO_2Cl_2 représentent une stabilité suffisante. Les auteurs ont identifié le complexe MoO_2Cl_2 en phase organique par spectroscopie infrarouge. Ils montrent aussi l'existence de $\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}^+$ (ou plus simplement HMoO_3^+) dans un milieu HClO_4 à un pH inférieur à 2. L'équilibre suivant est proposé :



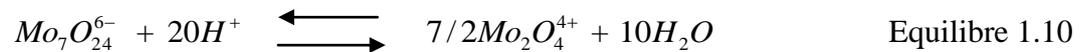
A une plus grande concentration en molybdène ($[\text{Mo}] > 10^{-3} \text{ M}$), l'augmentation de sa concentration entraîne la polymérisation des ions MoO_4^{2-} pour former des isopolymolybdates.

Les réactions conduisant aux différentes espèces polymériques (heptamolybdates) et qui prédominent pour un domaine de pH allant de 1 à 6, sont exprimées par l'équilibre suivant [4, 24] :



où : $n = 0, 1, 2, 3$.

En solution très acide ($\text{pH} = 0 - 2,5$), plusieurs espèces anioniques et cationiques de degrés d'oxydation variés de molybdène coexistent (MoO_2^{2+} , $\text{Mo}_2\text{O}_4^{4+}$, ...). Ces dernières espèces proviennent de la dégradation progressive du polyanion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ lors de l'acidification des solutions aqueuses. Ces phénomènes chimiques peuvent donner lieu à plusieurs mécanismes réactionnels parallèles. Les équilibres thermodynamiques s'écrivent :



La forte concentration des ions H^+ déplace les équilibres dans le sens de formation de groupements cationiques MoO_2^{2+} .

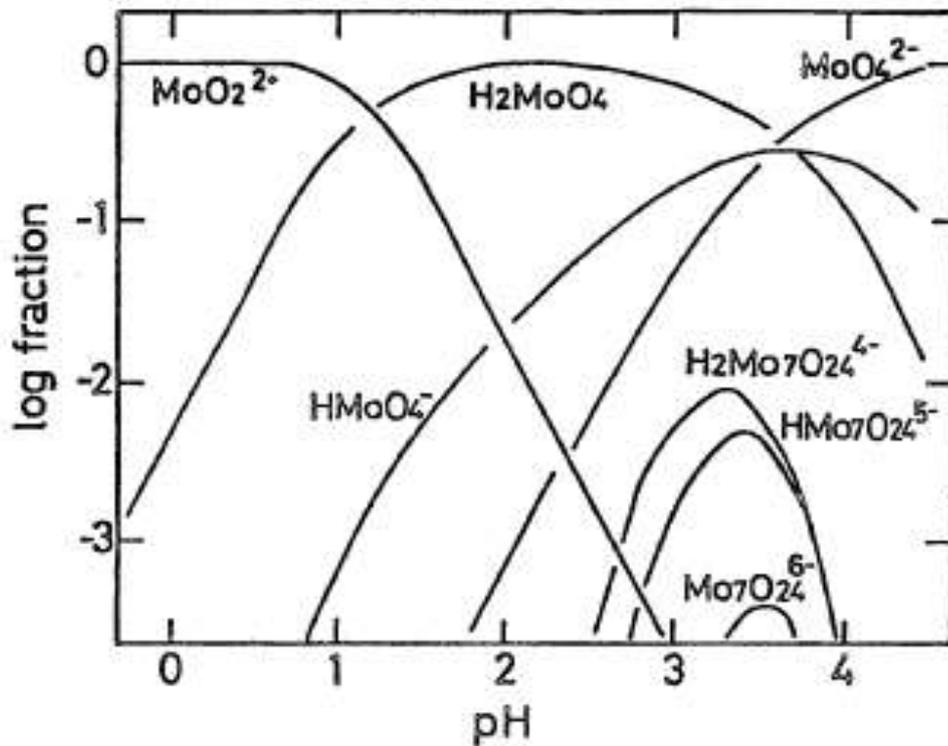


Figure 1.1 : Diagramme de répartition des espèces de molybdène en fonction du pH d'après Basualto et al. [18].

1.1.4. Applications

L'utilisation du molybdène grimpa en flèche pendant la Première Guerre mondiale, lorsque la demande pour le tungstène rendit celui-ci rare et que les alliages à haute résistance étaient très demandés. La première utilisation industrielle du molybdène est l'ajout de cet élément dans des aciers pour blindages. L'addition d'une faible quantité de molybdène durcit l'acier. Plus des deux tiers de la production de molybdène est utilisée dans la fabrication des alliages.

Le molybdène a une importance stratégique dans le secteur industriel ainsi que dans le domaine médical [3, 7, 32, 33]. Les applications du molybdène et celles de ses alliages sont fondées sur ses propriétés particulières telles que : haute température de fusion, résistance mécanique élevée à haute température, faible tension de vapeur à hautes températures, faible chaleur massique, bonnes conductivités électrique et thermique, bons coefficients de dilatation et de frottement, excellente résistance à la corrosion.

Les principales industries utilisatrices de molybdène sont les industries électrique et électronique, l'industrie verrière et de la céramique, l'industrie de la construction de fours, l'industrie chimique, l'industrie des revêtements par métallisation, son avenir dans les industries nucléaires et spatiales semble être assuré.

- ✓ Le molybdène est avant tout un élément d'aciérie, nécessaire dans la fabrication des aciers inoxydables et réfractaires. Ainsi, l'oxyde de molybdène et le ferromolybdène entrent dans la fabrication de l'acier et de pièces coulées en métal ferreux. Sous forme de ferromolybdène, un alliage de molybdène et de fer, le molybdène se dilue rapidement dans l'acier en fusion.
- ✓ Le fil de molybdène, utilisé dans la fabrication des lampes à incandescence, a été la première application industrielle importante. L'utilisation du fil s'est développée en métallisation et, avec le ruban, dans la fabrication des lampes radio et des contacts électriques.
- ✓ Le molybdène est employé pur, sous forme de fils, pour établir les connexions métalliques des lampes à filaments de tungstène, et le molybdène brut, plus ou moins carburé, fabriqué par réduction de MoO_3 au four électrique, dans les aciers au molybdène.
- ✓ Le molybdène sert à constituer des électrodes dans les fours de verrerie de conception moderne et des électrodes pour les fours électriques de chauffage ; il est employé également pour protéger les pièces soumises à l'usure.
- ✓ Le molybdène sert encore à des usages divers, éléments chauffants de fours à vide, grilles et crochets de lampes radio, thermocouples, anti-cathodes des tubes radiographiques à rayons X, dans les tubes électroniques, les tubes à vide, les disques utilisés dans les dispositifs à semi-conducteurs.
- ✓ Le molybdène sert à fabriquer les piles sèches rechargeables, soit des accumulateurs au lithium-molybdène ayant plus de puissance par unité de volume que les piles alcalines ou les accumulateurs ordinaires au nickel-cadmium.
- ✓ Le molybdène est utilisé de nos jours dans la production des alliages d'aciers à haute résistance et les matériaux résistants à de hautes températures. Des alliages spéciaux contenant du molybdène, comme l'Hastelloy, sont résistants et ne se corrodent pas à des températures élevées. On le trouve aussi bien dans les valves et les aubes des turbines dans l'industrie chimique et aéronautique, dans les machines de forage et de fraisage.

- ✓ Les alliages de molybdène sont utilisés dans certaines parties d'avions et de missiles, et les revêtements de protection des résistances chauffantes et également comme filament.
- ✓ En tant que matière première, le molybdène est employé comme catalyseur, particulièrement dans l'industrie pétrolière, pour éliminer les composés organiques soufrés du pétrole et pour le raffinage des hydrocarbures avec le nickel et le cobalt.
- ✓ Le ^{99}Mo est un radio-isotope utilisé dans l'industrie, comme précurseur du $^{99\text{m}}\text{Tc}$.
- ✓ Les oxydes de molybdène : MoO_3 , MoO_2 et la wulfénite (orange de molybdène), sont utilisés comme pigments dans les peintures, les encres, les plastiques et les caoutchoucs.
- ✓ Le di-sulfure de molybdène est employé comme lubrifiant mécanique résistant à haute température.
- ✓ Le molybdène est couramment utilisé dans les laboratoires comme cible dans les tubes radiographiques à rayons X pour la diffraction sur monocristal.
- ✓ Le molybdène est un oligo-élément essentiel dans la nutrition de l'Homme [3, 7, 34, 35]. Il est aussi d'une grande importance pour les plantes, les micro-organismes et les animaux vu qu'il est un constituant de nombreuses enzymes jouant un rôle important dans les procédés biochimiques [3, 7, 8, 10, 14, 36].

1.2. Aperçu général sur les extractants organophosphorés

De la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante sont des agents extractants organophosphorés, qui grâce à leurs bonnes propriétés physiques et chimiques trouvent de multiples applications industrielles comme la récupération, la purification d'éléments stratégiques (uranium, actinides, terres rares), l'enrichissement de l'uranium, le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, etc.

La plupart des composés organophosphorés présentant un pouvoir de complexation des éléments dilués dans des phases aqueuses dérivent des grandes familles suivantes [1-6, 37, 38] :

- ✓ Les acides alkylphosphoniques et alkylphosphiniques.
- ✓ Les phosphines.

- ✓ Les esters phosphoriques.
- ✓ Les pyroesters.
- ✓ Les alkyl-alkylènes diphosphonates.
- ✓ Les phosphoramides.
- ✓ Autres combinaisons des composés organophosphorés avec l'azote, le soufre, ...

Les composés organophosphorés se répartissent en différentes classes selon le degré d'oxydation du phosphore et la nature des substituants.

Les extractants organophosphorés les plus utilisés sont :

Des extractants solvatants : ce sont des composés qui possèdent un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Le composé extractible est formé par simple addition de l'extractant sur l'élément extrait.

Parmi ces agents extractants, on cite : les trialkylphosphates comme le phosphate de tributyle de symbole universel TBP, les dialkylphosphonates tel que le di-n-butylbutylphosphonate (connu sous le nom de DBBP) et les oxydes de trio-alkylphosphines tel que l'oxyde de tri-n-octylphosphine (connu sous le nom de TOPO). Signalons, à propos du TBP et du TOPO, que leur pouvoir extractant augmente avec la basicité du groupe P=O, du phosphate à l'oxyde de phosphine.

Des extractants acides : ce sont des composés qui extraient les métaux selon un mécanisme cationique, où l'hydrogène est remplacé par un ion métallique. Ce groupe d'extractants incluent principalement les esters partiellement alkyles des acides orthophosphoriques, phosphoniques et phosphiniques, ainsi que leurs homologues contenant des groupes polyfonctionnels. Chez les extractants organophosphorés de ce type, le groupe P(O)OH est responsable des propriétés extractives. On trouve dans cette classe de composés organophosphorés, à la fois des composés soufrés et oxygénés. Les sites actifs sont centrés autour d'un atome de phosphore coordonné quatre fois.

Les composés organophosphorés acides oxygénés comportent un groupement $\text{POH}(=\text{O})$. Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes. Ils sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvatation. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante.

Les agents extractants diffèrent par leurs mécanismes d'action dans l'extraction mais aussi par d'autres caractéristiques par lesquelles les bons agents extractants se distinguent, et pour lesquelles ils sont généralement utilisés à l'échelle industrielle ; ces caractéristiques sont : un faible prix de revient, une très faible solubilité dans les phases aqueuses, une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés, une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction, formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses et un fort pouvoir d'extraction.

1.3. Applications industrielles des extractants organophosphorés

Les extractants organophosphorés se classent parmi les extractants les plus performants dans les procédés de traitement des minerais et plus spécialement des minerais uranifères ainsi que dans le recyclage des combustibles nucléaires usés et de leur purification. Les extractants organophosphorés sont aussi utilisés dans de nombreux domaines tels que [1-6, 37, 38] :

- ✓ La séparation d'éléments de propriétés chimiques voisines (séparation de l'uranium et du système hafnium-zirconium).
- ✓ La concentration et la purification de solutions diluées (cas de solutions des sels de cuivre, vanadium,...etc.).
- ✓ L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique).
- ✓ L'extraction des acides minéraux.
- ✓ L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et cobalt.

Parmi la grande diversité de composés organophosphorés, de nombreuses substances sont caractérisées par une capacité à se complexer aux acides et à divers sels dilués dans des solutions aqueuses. Certaines de ces substances sont même fabriquées à l'échelle industrielle. Dans le tableau 1.3, ci-après, nous en présentons quelques unes d'entre elles.

Tableau 1.3 : Agents extractants organophosphorés utilisés dans des procédés industriels [1-3, 37-40].

Composés	Abréviations	Fabricants	Eléments extraits
Acide mono-(2-éthylhexyl) phosphorique	M2EHPA	Mobil Hoechst	Zn, V, Be, Co/Ni, terres rares, Ac, Am, Np, Th, Pu, U
Acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique	D2EHPA	Mobil Hoechst Daihachi	U, Fe, Al, Cu, Mo, Eu, V, Th, Cd, Co/Ni, Zn/Mg, Be, Cu, Al, Cs, Ag, Am, Ba, Bi, Ca, Cm, Ge, Ga, Hf, Hg, In, Ir, K, Os, Pa, Pb, Pu, Sc, Sr, Sb, Sn, Ti, Ta, V, W, Zr
Acide di-(2-éthylhexyl)phosphonique	PC-88A	Daihachi Shell	Ag, Mo, Co/Ni, Zn, V
Acide di-(2-éthylhexyl)phosphinique	P-229	Cyanamid	Co/Ni, V
Phosphate de tributyle	TBP	Mobil Daihachi	U, Ag, Al, Am, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Ce, La, Nd, Pr, Mn, Nb, Np, Pu, Pa, Pb, Pd, Pt, Pu, Re, Sc, Np, Zr/Hf, Ce, Ta, Th, Ti, Tl, W, Y, Zr, Mo, Cd, Mg, Zn, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl
Oxyde de tri-n-octylphosphine	TOPO	Cyanamid	U, Th, Co, Ra, I, Am, As, Au, Bi, Cm, Cr, Cu, V, Fe, Ti, Zn, Gd, Bi, Mo, Cr, Ga, Hf, Mn, Nb, Np, Pu, Sb, Sn, Ta, Tc, Th, Ti, Zn, Zr, H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄
Sulfide de tri-isobutyl phosphine	Cyanex 471X	Cyanamid	Ag, Pd/Pt
Acide mono-(octylphényl) phosphorique	MOPPA	Mobil	U, Th, Am, Eu, Al, Be, Ga/Ge

Dans le cadre de cette thèse, les extractions liquide-liquide du molybdène(VI) portent sur l'utilisation de deux agents extractants organophosphorés, à savoir : le TBP et le D2EHPA. Un intérêt particulier est porté à la présentation de leurs revues bibliographiques.

1.4. Aperçu bibliographique sur le phosphate de tributyle

1.4.1. Généralités-Applications

Le phosphate de tributyle ou TBP est un composé organophosphoré de formule $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ ou bien $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$. C'est un triester de l'acide phosphorique et un extractant très utilisé industriellement en particulier dans le cadre du retraitement nucléaire.

Le TBP est un bon agent extractant des métaux, particulièrement, très utilisé industriellement dans les procédés de séparation et de purification de l'uranium, du plutonium, des actinides et des lanthanides, et ce à partir de divers milieux acides.

Le pouvoir d'extraction du TBP pour les actinides a été déjà découvert depuis 1944 par les chercheurs du projet Wartime Manhattan (U.S.A.). Durant les années 50, plusieurs procédés d'extraction utilisant le TBP comme agent extractant ont vu le jour dans plusieurs pays industrialisés, notamment les U.S.A., le Royaume Uni et la France. Le TBP est également utilisé en spectroscopie en qualité d'agent complexant, et dans le domaine médical comme agent conservant de certains vaccins. C'est aussi un produit ignifuge, stable à la lumière et un anti-moussant efficace, utilisé pour doper les lubrifiants. En dehors du domaine du nucléaire, le TBP est utilisé en chimie minérale dans la séparation individuelle des terres rares, ainsi que dans l'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, de nickel et de cobalt [1-6, 37-40].

1.4.2. Propriétés physico-chimiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, non volatile et ininflammable à la température ambiante. C'est une substance toxique; une quantité de 5 ppm est déjà suffisante pour entraîner, par contact, des irritations des yeux et des membranes des muqueuses. Par ailleurs, le TBP est peu miscible à l'eau mais soluble dans l'alcool, l'éther et dans la majorité des solvants organiques et il a aussi une faible volatilité.

Deux propriétés du TBP gênent son emploi comme diluant et ne permettent pas de l'utiliser pur. Ce sont sa masse volumique égale à $0,979 \text{ (kg.L}^{-1}\text{)}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ donc très voisine de celle de l'eau et sa viscosité $3,56 \text{ (mPa.s)}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce composé organophosphoré neutre est relativement polaire. Sa formule développée est donnée par la figure 1.2 suivante :

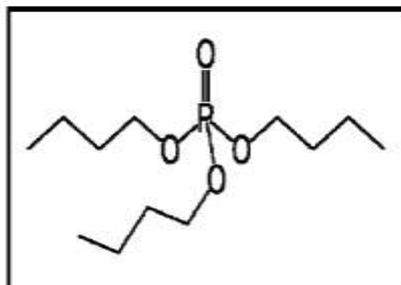


Figure 1.2 : Formule semi-développée du phosphate de tributyle (TBP) [4, 37, 38].

D'autres propriétés physico-chimiques du TBP sont présentées aussi dans le tableau 1.4 ci-dessous.

Tableau 1.4 : Propriétés physico-chimiques du TBP [37-40].

Propriétés	Valeurs
Masse molaire (g.mol^{-1})	266,314
Température d'ébullition à 760 mm Hg ($^\circ\text{C}$)	298
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	< - 80
Solubilité dans l'eau (g.100 mL^{-1})	0,6
Tension interfaciale avec l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (mN.m^{-1})	2,3
Constante diélectrique relative à $25 \text{ }^\circ\text{C}$	8,05
Point d'éclair ($^\circ\text{F}$)	295
Viscosité	3,56
Moment dipolaire (Debyes)	3,10

Le TBP possède une bonne stabilité chimique pour des températures inférieures à 100 °C et présente un haut point d'ébullition. Les caractéristiques physico-chimiques du TBP, plus particulièrement sa viscosité relativement élevée et sa masse volumique proche de l'unité ne permettent pas d'employer cet extractant à l'état pur dans un procédé d'extraction. Par conséquent, il est primordial de le mélanger à un diluant organique de viscosité et de masse volumique faibles afin de faciliter les opérations d'extraction et de décantation et éviter une consommation excessive d'énergie au cours du mélange [37, 38].

Le TBP se dégrade par chauffage sous l'action de certaines substances comme les acides et le POCl_3 . En effet, Il ne se dégrade que sous de fortes attaques chimiques, thermiques ou radiolytiques, pour donner le phosphate dibutylique, le phosphate monobutylique et l'acide phosphorique. L'action des acides minéraux sur les alkylphosphates se manifeste par l'obtention des produits de moins en moins estérifiés. Le TBP s'hydrolyse (rupture de la liaison polaire $\text{P}=\text{O}$) ou subit une désalkylation (rupture de la liaison $\text{C}-\text{OP}$) pour former des acides mono et dibutylphosphoriques, orthophosphoriques et du butanol. L'atome d'oxygène non lié aux chaînes carbonées possède deux doublets électroniques libres, qui donnent à la molécule un caractère basique au sens de Lewis [37-40].

1.4.3. Propriétés extractives du phosphate de tributyle

Le pouvoir extractant du TBP est dû principalement au groupement phosphoryle $\text{P}=\text{O}$. En effet, le caractère fortement donneur de la molécule de TBP lui permet d'extraire des complexes métalliques neutres par solvatation, à savoir par coextraction d'un cation et d'un anion initialement présents en solution aqueuse et qui sont par la suite transférés en phase organique [1, 4, 28, 31, 37, 38, 41-43].

Les propriétés du TBP telles que son caractère hydrophile (dû à la liaison polaire $\text{P}=\text{O}$), sa non-miscibilité en phase aqueuse et ses propriétés tensioactives, font de l'interface liquide-liquide un site privilégié pour la réaction de complexation entre le soluté aqueux et l'extractant organique [1, 4, 31, 37, 38, 40].

L'équilibre régissant ce type d'extraction peut s'écrire :



avec

M^{m+} : cation métallique, X^- : ligand anionique complexant le cation métallique, n et m : coefficients stoechiométriques, MX_mTBP_n : complexe constitué de TBP et du cation métallique.

L'acidité de la phase aqueuse joue un rôle significatif dans l'élimination, la séparation et la purification des métaux par les processus d'extraction liquide-liquide. L'extraction des métaux est généralement affectée par la présence d'anions en phase aqueuse. C'est pourquoi l'extraction de différents acides par le TBP pur ou dilué a fait l'objet de nombreuses investigations. Le caractère fortement donneur de la molécule de TBP lui permet d'extraire en plus des métaux des acides minéraux [1, 4, 37, 38].

1.5. Aperçu bibliographique sur l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique

1.5.1. Généralités-Applications

L'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique, encore appelé plus couramment D2EHPA, HDEHP ou bien EHPA, est un di-ester monoacide qui appartient à la famille des acides dialkylphosphoriques et dont la formule semi-développée est présentée par la figure 1.3 suivante :

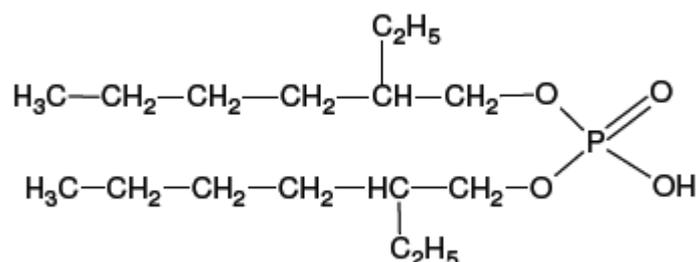


Figure 1.3 : Formule semi-développée de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) [1, 37, 38, 40].

De nombreux procédés à l'échelle industrielle utilisent le D2EHPA dans l'extraction liquide-liquide pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, le molybdène, nickel et cobalt ainsi que les terres rares et beaucoup d'autres substances chimiques [1, 37, 38, 40, 44, 45]. Le D2EHPA est généralement combiné à d'autres extractants, par exemple le TBP ou le TOPO, pour obtenir des effets de synergie [37, 38, 46, 47].

Les premières utilisations du D2EHPA dans l'extraction liquide-liquide datent depuis les années 1949. En 1955, l'usine Kerr Mc Gee à Shiprock-New Mexico, utilise déjà le D2EHPA comme extractant pour récupérer l'uranium à partir de ses minerais. Aux débuts des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory) a développé un procédé de récupération de l'uranium à partir du mélange D2EHPA-TOPO. Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [1, 37, 38].

1.5.2. Propriétés physico-chimiques

Le D2EHPA est un liquide visqueux, transparent et incolore, faiblement soluble dans l'eau et plus soluble dans les solvants organiques et les alcools [1, 37, 38, 40, 48]. Les propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont présentées dans le tableau 1.5 ci-après.

Tableau 1.5 : Propriétés physico-chimiques du D2EHPA [1, 37, 38, 40, 48].

Propriétés	Valeurs
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	322,431
Masse volumique à 25 °C (kg.L ⁻¹)	0,977
Viscosité dynamique à 20 °C (Pa.s)	5,6
Température d'ébullition à 0,015 torr (°C)	165
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20 °C (% massique)	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA à 20 °C (% massique)	2,4
Tension interfaciale (dyne.cm ⁻¹)	34
Indice de réfraction à 25 °C	1,4418
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau à 25 °C	1,72
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	327,7

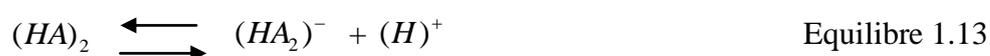
Les avantages de l'utilisation du D2EHPA dans le domaine de l'extraction liquide-liquide sont surtout liés à sa stabilité chimique, sa bonne cinétique d'extraction et à sa faible solubilité dans la phase aqueuse. Le D2EHPA est connu comme un produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses. Il est très stable à des températures relativement basses (≤ 60 °C). Dans les procédés d'extraction, il peut être utilisé dans plusieurs cycles et pendant plusieurs mois sans risque de décomposition [1, 37, 38, 40].

Le D2EHPA est un produit commercial qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable. Le D2EHPA contient généralement des impuretés en quantités très faibles telles que l'acide mono-(2-éthylhexyl)phosphorique ou M2EHPA, l'alcool 2-éthylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels que le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate. Les autres impuretés tel que le fer(III), même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D2EHPA, sont en quantités très faibles et peuvent être négligées [1, 37, 38, 45, 48].

1.5.3. Propriétés extractives de l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique

Le D2EHPA existe dans la plus part des solutions sous forme d'un dimère ayant la structure suivante : $[HA]_2$ où $A = [RO]_2PO.O^-$ et $R = CH_3-[CH_2]_3-CH[C_2H_5]-CH_2-$

La forme dimère peut s'ioniser selon l'équilibre suivant :



Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes intermoléculaires et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du solvant [37, 38]. Ainsi, dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère (fig. 1.4) ayant la structure suivante :

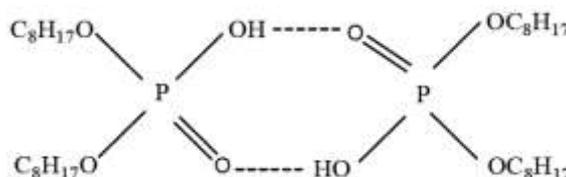


Figure 1.4 : Structure dimérique du D2EHPA [1, 37, 38, 40].

Dans les solvants polaires, tels que les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier. Le D2EHPA se trouve alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire -OH, très hydrophile baigne dans le milieu quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe) se maintient à l'extérieur de la phase aqueuse.

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température. Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci.

Le D2EHPA est un échangeur cationique doté d'une propriété acide marquée. Le transfert biphasique utilisant cet extractant est rendu possible grâce à l'échange cationique entre le proton acide de l'extractant dilué dans la phase organique et le cation métallique dissout dans la phase aqueuse pour former un complexe organométallique soluble dans la phase organique.

L'échange ionique est le mode principal d'action du D2EHPA au cours de l'extraction des métaux [1, 37, 38, 40, 45]. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile ; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation comme celui présenté par le schéma suivant (fig. 1.5) :

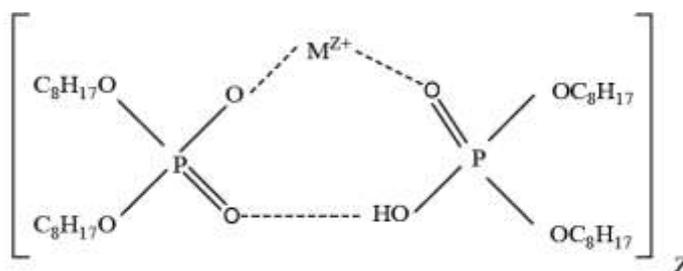


Figure 1.5 : Structure du complexe $MA_{2z}H_z$ [1, 37, 38, 40, 45].

Le mécanisme d'extraction par le D2EHPA et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs tels que : la concentration des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits.

A faibles concentrations des métaux et quand l'extraction est effectuée à partir d'une solution aqueuse d'acidité inférieure à 1 N et pour des rapports molaires complexe métallique extrait / extractant inférieurs à 0,001, le mécanisme de leur extraction par le D2EHPA le plus communément admis dans le cas où la phase organique est un solvant non polaire peu chargé en extractant est schématisé par la réaction suivante [37, 38, 48] :



avec une constante apparente d'équilibre d'extraction :

$$K = \frac{[(MA_m, m HA)]_{org} [H^+]_{aqu}^m}{[M^{m+}]_{aqu} [(HA)_2]_{org}^m} \quad \text{Equation 1.1}$$

De l'expression du coefficient de distribution (D) (cf. équation 1.19, paragraphe 1.6.1.2., chap. 1) dérive la relation suivante :

$$\log D = \log K + m \log [(HA)_2]_{org} + m pH \quad \text{Equation 1.2}$$

où D est le coefficient de distribution du métal M et m la valence de l'ion métallique extrait qui est aussi le nombre de $(HA)_2$ org.

Pour certains métaux, il arrive cependant que le nombre de molécules de dimère par atome de métal extrait soit supérieur à la valence de ce dernier. Dans ce cas, la réaction d'extraction peut s'écrire :



avec une constante apparente d'équilibre d'extraction :

$$K = \frac{[(MA_m, (HA))_{n-m}]_{org} [H^+]_{aqu}^m}{[M^{m+}]_{aqu} [(HA)_2]_{org}^{n/2}} \quad \text{Equation 1.3}$$

A partir des équations 1.3 (cf. paragraphe 1.5.3., chap. 1) et 1.19 (cf. paragraphe 1.6.1.2., chap. 1), on en déduit l'équation suivante :

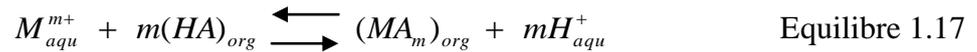
$$\log D = \log K + \frac{n}{2} \log [(HA)_2]_{org} + m pH \quad \text{Equation 1.4}$$

Quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, le D2EHPA se comporte comme un agent de solvation par le biais de l'atome d'oxygène de son groupement phosphoryle. Ce mécanisme implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. Des complexes du type $(MX_m, HA)_2$ org sont souvent formés où (X^- = anions, tel que Cl^-) conformément au schéma réactionnel de solvation suivant [1, 37, 38, 40].



Les réactions principales, qui font intervenir la forme dimère de HA, ne s'appliquent plus aux extractions dans les solvants organiques polaires où le D2EHPA se trouve sous la forme monomère.

Pour des concentrations plus élevées en métal, on a alors l'équilibre suivant :



avec la constante apparente d'équilibre d'extraction :

$$K = \frac{[(MA_m)]_{org} [H^+]_{aqu}^m}{[M^{m+}]_{aqu} [(HA)]_{org}^m} \quad \text{Equation 1.5}$$

Les équations 1.5 (cf. paragraphe 1.5.3., chap. 1) et 1.19 (cf. paragraphe 1.6.1.2., chap. 1) permettent d'écrire la relation suivante :

$$\log D = \log K + m \log [(HA)]_{org} + m pH \quad \text{Equation 1.6}$$

Un autre mécanisme d'extraction peut également être retenu où $(HA)_2$ se comporte comme un simple solvant. La charge des ions métalliques est alors compensée par l'anion minéral présent en phase aqueuse. Si l'on note X^- cet anion, l'équilibre d'extraction peut s'écrire :



avec une constante apparente d'équilibre d'extraction :

$$K = \frac{[(MX_m, (HA))_{org}]}{[M^{m+}]_{aqu} [X^-]_{aqu}^m [(HA)_2]_{org}^{n/2}} \quad \text{Equation 1.7}$$

Les équations 1.7 (cf. paragraphe 1.5.3., chap. 1) et 1.19 (cf. paragraphe 1.6.1.2., chap. 1) permettent d'écrire l'expression du coefficient de distribution :

$$\log D = \log K + \frac{n}{2} \log [(HA)_2]_{org} + m \log [X^-] \quad \text{Equation 1.8}$$

1.6. Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux

Dans le présent chapitre, nous présentons le contexte théorique de l'étude de l'extraction liquide-liquide des métaux en général et du molybdène en particulier, et ce à partir de solutions aqueuses acides. Nous présentons aussi les principes des techniques d'activation de l'opération d'extraction liquide-liquide par les irradiations micro-ondes et ultrasons.

Découverte dans la première moitié du XIX^{ème} siècle, l'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, est l'opération qui permet d'isoler, de purifier et de concentrer certains constituants d'un mélange. Elle consiste à réaliser un transfert de matière entre deux phases immiscibles, une phase aqueuse chargée en métal, et une phase organique composée de diluant dans lequel est dilué en général un ou deux extractants, exceptionnellement le diluant peut servir en même temps d'extractant. La séparation des deux phases est assurée par la différence de densité. La dés-extraction est l'opération inverse de l'extraction, le retour du métal dans la phase aqueuse est obtenu par sa déstabilisation dans la phase organique moyennant un choix judicieux des conditions opératoires.

La promotion à l'échelle industrielle de la technique d'extraction liquide-liquide, utilisée pour l'essentiel dans des buts analytiques est pour une large part la conséquence du traitement des matières premières nucléaires et des industries liées au cycle du combustible nucléaire.

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pharmaceutique, hydrométallurgie, pétrochimique, nucléaire. Fonctionnant avec plus de 300 unités industrielles hydrométallurgiques assurant la séparation et la purification de très nombreux métaux. L'extraction liquide-liquide peut être utilisée dans plusieurs opérations : synthèse, purification, enrichissement, séparation et analyse [1, 2, 37, 38-40, 49-51].

Dans les opérations d'extraction des métaux, l'une des deux phases est souvent de nature aqueuse contenant des espèces métalliques, tandis que l'autre est souvent constituée d'un diluant organique, non miscible à l'eau, contenant des agents d'extraction appropriés [1, 2, 37, 50].

L'extractant est une molécule capable de réagir avec l'espèce à extraire, par l'intermédiaire de groupements fonctionnels adéquats et favorise sa solubilisation en phase organique. Il réagit avec l'espèce à extraire par formation de liaisons covalentes ou par interaction électrostatique pour former un composé extractible. Il doit être soluble dans les diluants et doit former avec le soluté métallique un complexe organo-soluble stable.

Les études récentes ont montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique en extraction liquide-liquide. Le diluant joue parfois le rôle de second extractant et peut provoquer un phénomène de synergisme. Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant et donc bouleverser les mécanismes d'extraction. En effet, les acides organophosphorés, dimères dans les hydrocarbures saturés, sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures saturés et aromatiques et leurs dérivés halogénés, les alcools et les cétones.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives (fig. 1.6) :

- ✓ La mise en contact intime d'une solution d'alimentation (phase liquide), contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'"extrait", la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée "raffinat".
- ✓ Une fois que les équilibres de distribution établis, une étape de décantation permet de retrouver les deux phases distinctes (extrait et raffinat) et d'en faire la séparation physique sous l'effet de la gravité naturelle. Dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces (force centrifuge, champ électrique, etc.) est nécessaire afin d'assurer une bonne séparation des phases.

Si la phase gardée est le solvant, il est préférable d'effectuer une nouvelle extraction en utilisant une seconde phase aqueuse capable d'extraire l'élément du solvant (contre-extraction) afin de faciliter le traitement futur de l'échantillon. L'efficacité d'une extraction dépend autant de la phase aqueuse utilisée que de la nature du solvant [1, 2, 37, 50].

La durée ou temps d'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

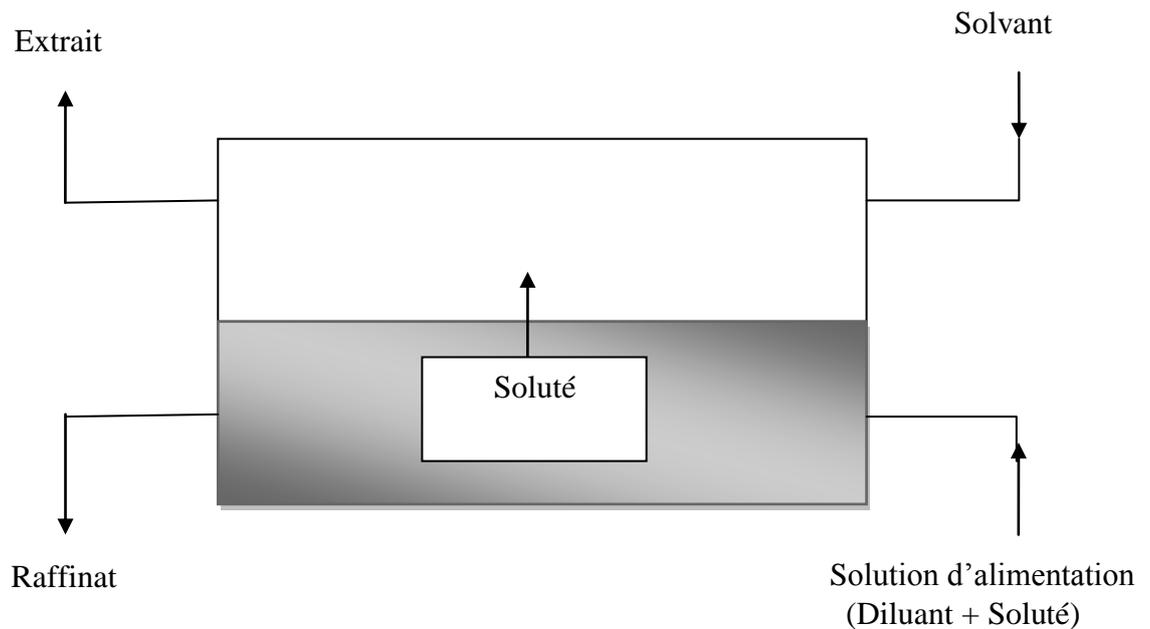


Figure 1.6 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide [1, 2, 50].

Les modalités de la mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction d'un grand nombre de paramètres : température, pH, divers solvants, etc.

Les principaux paramètres influençant l'extraction et qui doivent être pris en compte sont :

- ✓ Température du milieu.
- ✓ Concentration des différents composants mis en jeu dans la réaction.
- ✓ Nature du diluant (polaire ou non, dissociant ou non . . .).
- ✓ Nature des ions non participant en phase aqueuse.
- ✓ Agitation (temps de contact entre les phases).

L'extraction liquide-liquide a pour inconvénients :

- ✓ De nécessiter des volumes importants de solvants organiques, donc d'un coût élevé.
- ✓ De donner des extraits dilués.
- ✓ De former des émulsions, quelquefois difficiles à rompre.
- ✓ D'utiliser obligatoirement des solvants non miscibles et donc de polarités inadéquates.

Durant ces dernières années, de nombreux travaux ont été orientés vers le développement de méthodes miniaturisées de préparation d'échantillons et la réduction de la quantité de solvant utilisé du fait de leur toxicité et nocivité pour l'environnement.

Ces méthodes miniaturisées sont à la fois plus efficaces et plus économiques que la méthode d'extraction conventionnelle. En plus, les phénomènes de transport sont plus rapides dans les microsystèmes que dans des systèmes ordinaires, et par conséquent on pourra espérer que l'extraction liquide-liquide prendra moins de temps dans des systèmes miniaturisés. C'est ainsi que de nouvelles méthodes d'extraction ont vu le jour. Ceci a été démontré récemment avec de nombreuses configurations [8, 9, 52, 53].

Un des moyens d'augmenter l'efficacité d'extraction est de disperser la phase extractrice ou solvant dans l'échantillon aqueux contenant l'élément à séparer. Comme exemple, Rezaee et al. [52] ont développé une méthode de microextraction liquide-liquide dispersive (DDLME) qui est une méthode de préparation d'échantillon miniaturisée. Dans leur méthode, l'acétone (agent dispersant) a été ajouté au tétrachlorure de carbone (agent d'extraction) afin d'extraire des composés organiques contenus dans l'eau. Par la suite, les deux phases ont été séparées après centrifugation de la solution trouble obtenue. Nous avons développé une nouvelle méthode d'extraction appelée extraction sous phase aérosol [53, 54].

Ces méthodes utilisent des conditions qui permettent d'accélérer le procédé d'extraction et présentent également l'avantage de minimiser le volume de solvant d'extraction et d'être aussi automatisable.

Concernant les aspects cinétiques des procédés d'extraction, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est contrôlé par les processus de transfert de matière et / ou les vitesses des réactions chimiques. Le transfert de matière dépend de la vitesse de diffusion, de l'aire interfaciale et de sa nature, entre les deux phases. Il peut être accéléré par agitation, mais peut être assez lent si des réactions entre les différentes espèces présentes dans les deux phases séparées, ont lieu. Similairement, la vitesse du procédé d'extraction est défavorablement influencée si des réactions secondaires sont lentes.

Dans le cas où l'extraction liquide-liquide est accélérée par une agitation mécanique, il est assez important, après l'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. Des différences assez importantes dans la masse volumique et la viscosité sont souvent désirables.

1.6.1. Paramètres de l'extraction

L'extraction d'un ion métallique M, présent en phase aqueuse, par un extractant E, présent en phase organique, (qui réagit chimiquement avec M) peut être décrite d'une façon simplifiée par l'équilibre suivant [1, 2, 37, 50, 54, 55] :



Les indices "aqu" et "org" désignent respectivement les phases aqueuse et organique. Cette convention sera constamment utilisée par la suite.

L'extraction liquide-liquide est définie en termes de :

1.6.1.1. Constante d'équilibre thermodynamique d'extraction

La constante d'équilibre thermodynamique d'extraction traduit l'état d'équilibre en termes de concentrations des espèces impliquées.

L'équilibre (1.19) est caractérisé par la constante thermodynamique d'équilibre chimique, notée (K_T), définie par l'expression suivante [2, 50, 55, 56] :

$$K_T = \frac{a_{ME_{org}}}{a_{M_{aqu}} a_{E_{org}}} \quad \text{Equation 1.9}$$

avec

$a_{M_{aqu}}$ et $a_{ME_{org}}$: activité chimique de M dans la phase aqueuse et organique respectivement ;

$a_{E_{org}}$: activité chimique de l'extractant E en phase organique.

Si les activités chimiques sont définies dans l'échelle des molarités, l'expression de l'activité de M est la suivante :

$$a_M = \gamma_M \frac{[M]}{C_0} \quad \text{Equation 1.10}$$

avec

γ_M : coefficient d'activité molaire de M ;

$[M]$: concentration molaire de M ;

C_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 M.

L'expression (1.9) devient alors :

$$K_T = \frac{\gamma_{ME\ org}}{\gamma_{M\ aqu} \gamma_{E\ org}} \times \frac{[ME]_{org}}{[M]_{aqu} [E]_{org}} \quad \text{Equation 1.11}$$

Trois cas se présentent :

- ✓ Les solutions sont très diluées, les coefficients d'activités tendent alors vers 1. La constante K_T s'exprime donc en fonction des concentrations molaires :

$$K_T = \frac{[ME]_{org}}{[M]_{aqu} [E]_{org}} \quad \text{Equation 1.12}$$

- ✓ La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activités sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre thermodynamique devient :

$$K_T = cte \frac{[ME]_{org}}{[M]_{aqu} [E]_{org}} \quad \text{Equation 1.13}$$

On définit dans ce cas une constante apparente d'équilibre d'extraction, notée K , définie par l'expression suivante :

$$K = \frac{[ME]_{org}}{[M]_{aqu} [E]_{org}} \quad \text{Equation 1.14}$$

- ✓ La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activités doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (1.11) ci-dessus.

Dans le but d'optimiser le fonctionnement d'un procédé d'extraction, il est extrêmement important de prendre en compte, d'une part, le choix de l'extractant, qui devra être le plus performant possible et, d'autre part, de bien connaître l'évolution des facteurs qui gouvernent l'efficacité de l'extraction.

Les propriétés des extractants sont étudiées à partir de grandeurs caractéristiques des équilibres liquide-liquide, comme le coefficient de distribution noté (D), le rendement d'extraction noté $R(\%)$ sont définis ci-dessous.

1.6.1.2. Coefficients de partition et de distribution

D'après l'équilibre 1.19, la vitesse de distribution du soluté métallique M entre les deux phases l'une aqueuse, l'autre étant organique, est régie par la variation de leurs potentiels chimiques. Lorsque l'équilibre est atteint, les potentiels chimiques du métal M sont égaux dans les deux phases aqueuse et organique [1, 2, 37] :

$$\mu_{M\ aqu} = \mu_{ME\ org} \quad \text{Equation 1.15}$$

A pression et température fixées, la loi des phases impose une variance égale à l'unité.

A l'équilibre, nous avons :

$$\mu_{M_{aqu}}^0 + R T \log a_{M_{aqu}} = \mu_{ME_{org}}^0 + R T \log a_{ME_{org}} \quad \text{Equation 1.16}$$

avec

$a_{M_{aqu}}$ et $a_{ME_{org}}$: activités thermodynamiques de l'espèce métallique M dans les phases aqueuse et organique, respectivement ;

$\mu_{M_{aqu}}^0$ et $\mu_{ME_{org}}^0$: potentiels chimiques à l'état standard de l'espèce métallique M dans les phases aqueuse et organique, respectivement ;

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

T : Température absolue (K).

Le coefficient thermodynamique de partition noté (P) est donné par la relation suivante [1, 2, 55] :

$$P = \frac{a_{ME_{org}}}{a_{M_{aqu}}} = \exp \left(\frac{\Delta\mu_M^0}{R T} \right) \quad \text{Equation 1.17}$$

où $\frac{\Delta\mu_M^0}{R T}$ représente l'enthalpie standard libre de transfert d'une mole de métal M d'une phase à l'autre. A une température donnée, le coefficient de partition est une constante.

En tenant compte de l'équation 1.10, le coefficient de partition s'écrit :

$$P = \frac{\gamma_{ME_{org}}}{\gamma_{M_{aqu}}} \times \frac{[ME]_{org}}{[M]_{aqu}} \quad \text{Equation 1.18}$$

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce métallique M par un système d'extraction dans des conditions données, on considère le coefficient de distribution noté D défini par l'équation suivante :

$$D = \frac{[ME]_{org}}{[M]_{aqu}} = P \frac{\gamma_{M\ aqu}}{\gamma_{ME\ org}} \quad \text{Equation 1.19}$$

avec

$[M]_{aqu}$: concentration molaire du métal en phase aqueuse après extraction ;

$[ME]_{org}$: concentration molaire du métal en phase organique après extraction.

Le coefficient de distribution est défini donc comme le rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (indépendamment de sa forme chimique) à sa concentration totale dans l'autre phase. Ce coefficient de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre [1, 2, 55].

Pour des solutions infiniment diluées, les coefficients d'activités tendent vers 1 et par conséquent, les coefficients de distribution et de partition deviennent alors égaux.

Le coefficient de distribution est un paramètre qui est lié à l'affinité du ligand vis-à-vis du métal M. Cette grandeur mesure l'affinité du soluté (métal) pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du métal dans la phase aqueuse, du rapport volumique des phases V_{aqu}/V_{org} , de la température, du pH et de la composition du solvant ainsi que de la forme de complexation du métal dans les deux phases. Une extraction importante est caractérisée par une valeur de D élevée ($D \gg 1$), par contre une valeur de D telle que $D < 1$, indique une faible extraction du soluté [1, 2, 37, 38, 55, 56, 57].

1.6.1.3. Pourcentage ou rendement d'extraction

Le rendement ou pourcentage d'extraction noté R (exprimé en pour-cent) est une mesure de l'efficacité d'extraction. Ce paramètre est défini comme la fraction de la quantité totale d'espèce mise en jeu dans le système que l'on retrouve en phase organique à l'équilibre [1, 2, 38, 50, 55, 56, 57] :

$$R (\%) = \frac{[ME]_{org} V_{org}}{[M]_{org} V_{org} + [M]_{aqu} V_{aqu}} \times 100 \quad \text{Equation 1.20}$$

où V_{aqu} et V_{org} sont les volumes des phase aqueuse et organique, respectivement.

Il existe une relation simple entre R (%) et D , faisant intervenir les volumes V_{aqu} et V_{org} , et qui s'écrit :

$$R (\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aqu}}}{V_{\text{org}}}} \times 100 \quad \text{Equation 1.21}$$

1.6.2. Influence de la température

La température est un paramètre dont la variation peut entraîner une évolution de l'équilibre de la réaction d'extraction. L'étude de l'influence de la température sur la réaction d'extraction d'un métal et plus particulièrement sur la constante d'équilibre, permet d'atteindre la valeur de l'enthalpie libre molaire de la réaction d'extraction considérée.

La constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction d'extraction ne dépend que de la température, selon la relation de Van't Hoff [58, 59] :

$$\frac{d \ln K_T}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2} \quad \text{Equation 1.22}$$

avec

ΔH : variation de l'enthalpie libre molaire de la réaction d'extraction (kcal.mol^{-1} ou kJ.mol^{-1}),

K_T : constante thermodynamique d'équilibre chimique.

Pour un intervalle de températures assez réduit, ΔH est généralement considérée comme constante et l'intégration de la relation de Van't Hoff donne l'expression suivante :

$$\ln K_T = -\frac{\Delta H}{R T} + cte \quad \text{Equation 1.23}$$

La constante K_T est constante et proportionnelle au coefficient de distribution D . Il vient donc :

$$\ln D = -\frac{\Delta H}{R T} + cte' \quad \text{Equation 1.24}$$

En portant $\ln D$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous devons obtenir une droite de pente $-\frac{\Delta H}{R}$.

Les autres paramètres thermodynamiques tels que les variations de l'énergie libre de Gibbs molaire et d'entropie molaire de la réaction d'extraction sont déterminées en utilisant les équations suivantes [59, 60] :

$$\Delta G = - R T \ln D \quad \text{Equation 1.25}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \text{Equation 1.26}$$

ΔG : variation de l'énergie libre de Gibbs molaire de la réaction d'extraction, kJ.mol^{-1} ;

ΔS : variation d'entropie molaire de la réaction d'extraction, $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1.6.3. Classification des systèmes d'extraction

Les solvants et les réactifs à ajouter en phases aqueuse et / ou organique afin d'obtenir une entité extractible, constituent ce qu'on appelle le système d'extraction.

De nombreuses classifications de ces systèmes d'extraction ont été proposées, comme celle de Tremillon [57], récente et plus générale. Elle est basée sur la distinction de deux systèmes d'extraction d'ions :

- ✓ Les systèmes faisant intervenir la coextraction d'un cation et d'un anion présents en phase aqueuse et transférés ensemble dans la phase organique.
- ✓ Les systèmes faisant intervenir l'échange de deux ions de même signe entre les deux phases. La présence en phase organique d'un ion échangeable jouant le rôle d'agent d'extraction, est nécessaire pour cet échange d'ions.

La classification de Marcus et Kertes [50] fait intervenir le mode de fonctionnement du système d'extraction et la nature de l'extractant (type basique, acide, chélatant, ionique ou neutre).

Selon cette classification, nous pouvons distinguer quatre mécanismes d'extraction [1, 38, 50] :

- ✓ Extraction de molécules par simple partage.
- ✓ Extraction par formation de composés.
- ✓ Extraction par solvation.
- ✓ Extraction par formation de paires d'ions.

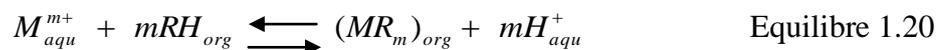
1.6.3.1. Extraction de molécules par simple partage

La solution aqueuse à traiter contient des molécules minérales ou organiques que l'on prétend isoler par passage dans un solvant non miscible à l'eau. La caractéristique essentielle du système d'extraction est la nature du solvant. On peut citer comme exemple, la distribution du benzène entre le cyclohexane et l'eau.

Les trois autres systèmes concernent essentiellement les éléments métalliques.

1.6.3.2. Extraction par formation de composés

Dans le cas de l'extraction par échange de cations, l'extraction du cation métallique se réalise en échangeant un nombre de molécules d'extractant équivalent à la charge du cation :



Dans ce processus, les extractants sont des acides organiques caractérisés par un groupement échangeur de proton (P(O)OH, -COOH, SO₃H, -SH, -NH₂, etc...). L'extractant est susceptible d'échanger son proton avec un cation métallique pour former un composé organo-soluble.

L'équilibre thermodynamique mentionné ci-dessus est caractérisé par la constante apparente d'équilibre d'extraction notée (K) définie par l'expression suivante :

$$K = \frac{[(MR_m)]_{org} [H^+]_{aqu}^m}{[M^{m+}]_{aqu} [RH]_{org}^m} \quad \text{Equation 1.27}$$

On en déduit :

$$\log D = \log K + m \log [RH]_{org} + m pH \quad \text{Equation 1.28}$$

La distribution du soluté dépend donc de l'acidité et de la concentration de l'extractant, de la charge du cation et du pH de la phase aqueuse. Il est évident que les meilleurs rendements seront obtenus à des pH ou à des concentrations en extractant relativement élevés.

La stoechiométrie et la constante d'équilibre d'extraction peuvent être obtenues par l'étude de la variation du coefficient de distribution D en fonction de la concentration en extractant et du pH.

On peut distinguer l'extraction par les acides organophosphorés (les acides monoalkylphosphoriques, les acides dialkylphosphoriques, les acides phosphiniques, les acides naphthéniques, etc...), les acides carboxyliques et sulfoniques, les éthers-couronnes, les calixarènes et les alkylthiophosphiniques.

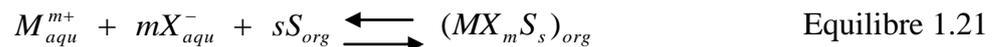
Parmi les extractants échangeurs de cations, on rencontre une catégorie particulière de composés qui possèdent à la fois un caractère acide et des propriétés solvatantes : il s'agit des composés chélatants. Dans ce type de mécanisme, l'extractant appelé chélatant, très peu soluble dans l'eau, fonctionne comme un échangeur de cations et comme un agent solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide faible -OH ou -SH d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part généralement l'oxygène ou l'azote (P=O, > C=O, -N=, -N=O) capable d'établir des liaisons covalentes avec le métal, tandis que l'hydrogène acide est remplacé par une charge du cation métallique à extraire.

Les métaux qui sont extraits par ce type d'extractant, sont ceux qui présentent une grande aptitude à l'hydrolyse. Citons l'extraction du cuivre(II) et du prométhium(III) par l'acétylacétone. Les extractants les plus utilisés dans cette catégorie d'extraction sont les β -dicétones, les oximes, les dithiocarbamates, les thiocarbazonnes, les quinoléines et les acides β -dicarbonylés connus sous le nom de LIX.

1.6.3.3. Extraction par solvation

Ce sont des systèmes faisant intervenir la coextraction d'un cation et d'un anion. Les extractants les plus utilisés sont des composés neutres ayant un ou plusieurs atomes donneurs d'électrons (oxygène, phosphore, azote, soufre) susceptibles de former une liaison de coordination avec des protons ou des cations métalliques. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

La réaction d'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant neutre S où l'anion X^- peut être (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc...), peut s'écrire :



où :

m et s sont des coefficients stoechiométriques.

L'équilibre thermodynamique mentionné ci-dessus est caractérisé par la constante apparente d'équilibre d'extraction définie par l'expression suivante :

$$K = \frac{[(MX_mS_s)]_{org}}{[M^{m+}]_{aqu} [X^-]_{aqu}^m [S]_{org}^s} \quad \text{Equation 1.29}$$

On en déduit :

$$\log D = \log K + m \log [X^-]_{aqu} + s \log [S]_{org} \quad \text{Equation 1.30}$$

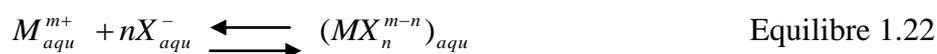
Il est donc clair que tout accroissement de la concentration de l'extractant dans la phase organique accroîtra le rendement de l'extraction. Le même résultat est obtenu par un ajout d'une quantité complémentaire d'anions X^-_{aqu} , soit sous forme d'acide, soit sous forme de sel non extractible. Ce phénomène dit de relargage est largement utilisé dans l'industrie.

De même, la stoechiométrie et la constante apparente d'équilibre d'extraction peuvent être obtenues par l'étude de la variation du coefficient de distribution (D) en fonction de la concentration en anion minéral X^- et celle de l'extractant neutre S.

Inversement, la dés-extraction pourra s'effectuer avec des solutions insuffisamment acides, ou moins chargées en sel de fond tels que les alcools, les éthers, les cétones et les esters. De la famille des organophosphorés, le TBP et le TOPO sont les agents extractants de solvation les plus utilisés. Comme application industrielle de ces composés, nous citons l'extraction de l'uranium en milieu nitrique.

1.6.3.4. Extraction par formation de paires d'ions

L'extractant est un cation organique et le métal est extrait sous forme d'un métallo-complexe anionique. Dans certaines conditions, les cations métalliques forment des espèces anioniques dans la phase aqueuse :



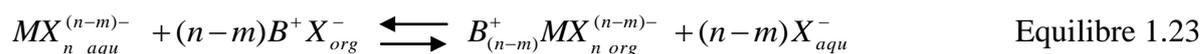
avec

m : est la charge de l'ion métallique M ;

n : est le nombre de ligands anioniques X⁻ liés au métal.

avec (n > m).

L'anion X⁻ est souvent celui de l'acide dans lequel l'ion M^{m+} se trouve en solution (exemple : Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, SCN⁻, SO₄²⁻). L'échange se fait par passage du complexe anionique de la phase aqueuse à la phase organique et inversement l'anion présent en phase organique passe dans la phase aqueuse. Ce complexe métallique peut être extrait par des cations organiques lipophiles en produisant des paires d'ions extractibles. Elles peuvent donc être extraites par un cation qui possède un anion échangeable (X⁻) avec l'anion contenant le métal. Pour ses systèmes, l'équilibre d'extraction est :



Les principaux extractants de type échangeurs anioniques sont les sels d'ammonium (R₄N⁺, X⁻), d'arsonium (R₄As⁺, X⁻), de phosphonium (R₄P⁺, X⁻) ainsi que les amines tertiaires telle que la tri-n-octyl amine (TOA). Ces extractants contiennent un grand nombre d'atomes de carbone, nécessaire à la solubilisation de leurs sels en phase organique.

Ces sels de hautes masses molaires peuvent échanger leur anion avec le métallo-complexe anionique. L'extraction par formation de paires d'ions ou échange d'ions est utilisée industriellement pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique.

1.6.4. Phénomène de synergie

La littérature concernant l'extraction liquide-liquide donne de nombreux exemples d'extraction accrue par une combinaison de deux extractants, en comparaison de la somme des effets attendus pour les deux composants pris séparément. Ce phénomène, mis en évidence pour la première fois par Cuninghame et al. en 1954 [61], fut appelé synergisme en 1958 par Blake et al. [62].

Soient deux extractants E_1 et E_2 pour lesquels les coefficients de distributions d'un métal donné dans des conditions bien déterminées sont respectivement D_1 et D_2 . Si, dans les mêmes conditions, le mélange de E_1 et E_2 produit une extraction tel que D_{1+2} est différent de D_1 et D_2 , on dit qu'il y a alors synergie.

Nous rapportons seulement la définition proposée par Taube et Siekierski [63], qui est la plus générale, et qui décrit à la fois l'exaltation ou la diminution du coefficient de distribution. Pour permettre le traitement quantitatif du phénomène de synergie, Taube et Siekierski [63] proposent la définition suivante appliquée à un métal extrait d'abord séparément par deux extractants E_1 et E_2 , et, ensuite, par leur mélange.

Le coefficient de synergie C_s est exprimé par l'équation suivante [63] :

$$C_s = \log \frac{D_{12}}{D_1 + D_2} \quad \text{Equation 1.31}$$

avec

C_s : coefficient de synergie représentant l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction ;

D_1 et D_2 : coefficients de distributions de l'espèce métallique extraite avec les extractants 1 et 2 pris séparément ;

D_{12} : coefficient de distribution de l'espèce métallique extraite avec les extractants 1 et 2 pris en même temps.

Le coefficient d'extraction observé expérimentalement, pour tout mélange de deux extractants 1 et 2, peut donc être décomposé selon [61] :

$$\Delta D = D_{12} - (D_1 + D_2) \quad \text{Equation 1.32}$$

avec

ΔD : l'amplitude de l'accroissement synergique de l'extraction.

Trois cas se présentent :

- ✓ Si $D_{12} > D_1 + D_2$, l'effet synergique est présent.
- ✓ Si $D_{12} < D_1 + D_2$, il y a antagonisme.
- ✓ Si $D_{12} = D_1 + D_2$, les deux extractants agissent de manière indépendante.

Si un mélange d'extractants peut exalter la distribution d'un métal en faveur de la phase organique, le phénomène est appelé synergie positive ($C_s > 0$). Le phénomène inverse est alors appelé synergie négative ou antagonisme pour ($C_s < 0$).

L'antagonisme peut être décrit comme la diminution du coefficient de distribution d'un métal, soit par addition d'un excès de synergiste, soit par addition d'un réactif ou d'un diluant qui entre en compétition avec le métal en se combinant avec l'extractant. Les phénomènes antagonistes ou les synergies négatives peuvent être observés au cours d'une extraction liquide-liquide. L'interaction entre les extractants peut diminuer l'activité de l'extractant responsable de l'extraction. Ceci provoque l'inhibition de l'extraction.

Il est généralement admis que le phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe mixte en phase organique, complexe comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants.

Le phénomène de synergie est en général caractérisé par une réaction qui a lieu en phase organique et qui est due à l'un des deux facteurs fondamentaux suivants [63] :

- ✓ Le pouvoir d'extraction du mélange est différent de celui des réactifs pris séparément, ou en terme thermodynamique, l'activité des extractants est affectée.
- ✓ La composition des espèces métalliques dans la phase organique est différente de celle obtenue en utilisant chaque réactif seul.

Les systèmes d'extraction par association de deux extractants donnant naissance à des synergies sont classés sur la base de la nature des deux extractants, en quatre types selon Healy [64] :

- ✓ Extractant échangeur de cations / Extractant neutre.
- ✓ Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anion.
- ✓ Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant.
- ✓ Deux extractants échangeurs de cations.
- ✓ Deux extractants échangeurs d'anions.
- ✓ Deux extractants solvants.

Des travaux ont montré que l'effet de synergie diminue lorsque la polarité du diluant augmente approximativement dans l'ordre : cyclohexane > n-hexane > tétrachlorure de carbone > benzène > chloroforme.

Ces variations peuvent être provoquées par quelques effets :

- ✓ La constante diélectrique relative de la phase organique ;
- ✓ L'interaction diluant-extractant ;
- ✓ L'interaction diluant-espèce extractible.

Le mélange d'un extractant acide chélatant ou pas et d'un extractant solvant, constitue le système synergique le plus étudié dans la littérature.

La réaction d'extraction d'un cation M^{m+} par un extractant acide HR et un extractant neutre S peut s'écrire :



$$K = \frac{[MR_m S_s]_{org} [H^+]_{aqu}^m}{[M^{m+}]_{aqu} [HR]_{org}^m [S]_{org}^s} \quad \text{Equation 1.33}$$

On en déduit :

$$\log D = \log K + m \log [HR]_{org} + s \log [S]_{org} + m pH \quad \text{Equation 1.34}$$

Le coefficient de distribution est d'autant plus élevé que la concentration de l'un des deux extractants ou le pH sont élevés.

1.6.5. Extraction liquide-liquide du molybdène

Vue l'importance du molybdène dans le secteur industriel, un grand intérêt a été apporté à son extraction. De nombreux auteurs ont étudié l'extraction du molybdène à partir de solutions aqueuses par diverses méthodes telles que : l'échange ionique [23], la précipitation [65] et l'extraction liquide-liquide [29]. Chacune des méthodes ayant ses propres avantages et inconvénients.

Compte tenu de la diminution des ressources de molybdène par rapport à sa demande sans cesse croissante, des efforts ont été faits pour sa récupération et son recyclage à partir de sources riche en molybdène. Le molybdène (VI), produit de corrosion issu du retraitement nucléaire, peut se révéler gênant lors des étapes ultérieures de traitement des raffinats dans le cadre de la gestion des déchets [4, 51, 66-69]. Il est indispensable pendant l'étape de purification par solvant de bien contrôler son extraction et sa dés extraction.

Ces dernières décennies, divers procédés à l'échelle industrielle ont été développés pour la récupération et la purification du molybdène à partir d'effluents industriels contenant divers métaux [70-79].

Plusieurs produits à grande pureté en molybdène tel que l'oxyde molybdique (MoO_3) de qualité technique (mono-ou di-hydrate), du molybdate d'ammonium (di, tetra- et heptamolybdate), du molybdate de calcium (CaMoO_4) et du molybdate de sodium di-hydraté $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peuvent être obtenus par extraction et précipitation.

L'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) par divers extractants a été amplement décrite dans la littérature. Les divers types d'agents extractants employés pour l'extraction du molybdène(VI) à partir de divers milieux acides sont des extractants de type acide, basique ou neutre.

A ce propos, citons le D2EHPA [51, 74-78], le TBP [4, 28, 31, 41, 42, 66, 79, 80] ou bien du TBP en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) [81], les phosphines tel que le TOPO [79], les oxydes [30, 71, 77], les acides phosphinique et phosphonique [25, 43, 80, 73, 76, 82-85], les amines [22, 24, 77, 86-88] et les oximes [26, 29, 77, 89, 90-92].

Des rendements d'extractions du molybdène(VI) très importants ont été obtenus pour des concentrations élevées en acide avec des extractants oxygénés, e.g. esters, alcools, cétones, et les éthers. L'intérêt s'est souvent porté sur l'extraction des polyanions du molybdène en milieu très faiblement acide [28, 31]. Suivant les conditions opératoires choisies, le molybdène peut être extrait avec plus ou moins d'efficacité. Les résultats sont souvent contradictoires et d'une interprétation difficile en raison de la complexité de la chimie du molybdène en solution aqueuse [11, 19-21].

1.6.5.1. Extraction du molybdène par le phosphate de tributyle

De nombreux auteurs ont étudié l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) par le TBP seul ou dilué dans divers diluants (benzène, dodécane, xylène, n-heptane, etc.) [4, 28, 31, 41, 42, 66, 79, 80].

En 1970, Cruywagen et Mckay [31] ont été les premiers à suggérer un mécanisme d'extraction du molybdène(VI) en milieu nitrique. Le molybdène(VI) est extrait à de faibles concentrations ($< 10^{-4}$ M) à partir de solutions de HNO₃ à des concentrations variant entre 0,001 et 0,3 M. Le TBP est utilisé non dilué. Le coefficient de distribution est maximale (D compris entre 0,06 et 0,08 suivant la concentration des ions nitrate) pour un pH situé entre 0,5 et 1. En comparant avec la répartition des espèces de molybdène en phase aqueuse, l'extraction du molybdène semble être liée à la formation du cation HMoO₃⁺ dans la phase aqueuse. Les auteurs proposent le mécanisme d'extraction suivant :



En 1987, Komasaawa et al. [41] ont étudié l'extraction du molybdène(VI) à des concentrations initiales variant de 4.10^{-4} à 1 M à partir de HCl à des concentrations allant de 3 à 6 M par du TBP à des concentrations allant de 0,05 à 0,7 M. Le TBP a été dilué dans divers diluants (n-heptane, xylène, chloroforme).

Le coefficient de distribution (D) du molybdène(VI) augmente avec la concentration en acide allant jusqu'à 10 M. Lorsque la concentration en HCl est de 3, 5 et 7 M, l'augmentation de la concentration en TBP de 0,01 à 1 M entraîne plutôt une augmentation du coefficient de distribution. En représentant $\log D$ en fonction de $\log [TBP]$, les auteurs ont obtenus une droite de pente égale à 2. Les auteurs proposent en milieu chlorhydrique à (3, 5 et 7 M) le mécanisme d'extraction suivant :



où les valeurs des constantes apparentes d'équilibre d'extraction du molybdène(VI) sont égales à 4,42 pour le n-heptane, 1,50 pour le xylène et $1,14.10^{-2}$ pour le chloroforme.

En 1990, Sato et al. [79] procèdent à une étude comparative de l'extraction du molybdène(VI) en milieu nitrique ou chlorhydrique par le TBP dilué dans le benzène à une concentration de 1,6 M. La concentration initiale du métal étudiée (1 g.L^{-1}) correspond au cas où le molybdène est polymérisé. La température est fixée à 20 °C et le temps de contact entre les phases est de 10 min.

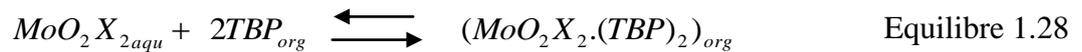
Les résultats obtenus par les auteurs diffèrent de manière significative de ceux présentés auparavant par Cruywagen et Mckay [31] que ce soit pour la valeur du maximum ou sa position. La valeur maximale du coefficient de distribution en milieu nitrique est de 0,2 pour une acidité de 0,05 M. Alors que le coefficient de distribution est un peu plus élevé atteignant une valeur de 0,8 en milieu chlorhydrique pour la même acidité.

Les courbes représentant les variations du coefficient de distribution en fonction de la concentration en acide passent par un minimum pour une concentration d'acide initiale de la phase aqueuse de 1 M et sont croissantes (lentement dans le cas de HNO_3) lorsque l'acidité augmente. Ce constat a suggéré l'existence de plusieurs mécanismes d'extraction. A faible concentration d'acide ($[HCl] \leq 0,5 \text{ M}$ et $[HNO_3] \leq 1 \text{ M}$), le mécanisme d'extraction serait gouverné par une simple réaction de solvation d'une espèce neutre :



Le nombre de solvation égal à 3, a été calculé par la méthode des pentes en traçant la variation logarithmique du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration de TBP.

De la même manière, la détermination du mécanisme d'extraction pour une forte concentration en acide ($[HCl] > 0,5 \text{ M}$ et $[HNO_3] > 1 \text{ M}$) a conduit à l'équilibre suivant :



où

$X = NO_3^-$ ou Cl^- .

Les auteurs concluent que l'efficacité d'extraction du molybdène(VI) par le TBP se fait selon l'ordre d'acidité suivant : $HCl \geq HNO_3$ à faible acidité et $HCl \gg HNO_3$ à forte acidité. L'étude de l'influence de la température a montré que son augmentation ne fait que diminuer le rendement d'extraction en molybdène(VI).

En 1993, Jörger et Kolarik [42] ont également étudié l'extraction du molybdène(VI) à différentes concentrations initiales allant de 0,0004 à 0,003 M dissout dans l'acide chlorhydrique par du TBP dissout dans du dodécane à une température de $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Le temps d'équilibre est atteint au bout de moins de 10 min. Leurs travaux ont montré que l'augmentation de $\log [HCl]$ de - 0,4 à + 0,6 M ou de la concentration en TBP de 0,2 à 1,0 M entraîne une augmentation du coefficient de distribution. Le maximum de $\log D$ est de 3 lorsque $\log [HCl]$ est égal à 0,6 et la concentration en TBP est de 1 M. Le coefficient de distribution est, par contre, indépendant de la concentration initiale du molybdène. De même, les auteurs ne notent aucune variation du coefficient de distribution du molybdène(VI) lorsque sa concentration initiale en phase aqueuse varie.

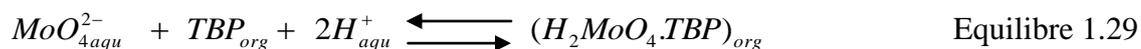
Par ailleurs, en 2000, Alamdari et Sadrnezhaad [28] se sont intéressés à l'extraction du molybdène(VI) à 1 g.L^{-1} par le TBP dissout dans du kérosène à partir d'un milieu sulfurique. Les deux phases aqueuse et organique ont été agitées au bout de 1 h quoique l'équilibre pouvait être atteint en 15 min.

Les auteurs ont étudié l'influence de différents paramètres influençant l'extraction du molybdène(VI) tels que la concentration du TBP variant de 10 à 80% (v/v), la concentration en H_2SO_4 allant de 0,002 à 4 M et celle de la température variant de 25 à 60 °C. Pour des concentrations en H_2SO_4 comprises entre 0,002 et 0,03 M, les coefficients de distributions du molybdène augmentent lorsque la concentration en TBP augmente de 10 à 80% (v/v). Par contre, pour des concentrations en H_2SO_4 supérieures à 0,3 M, l'augmentation de la concentration en TBP n'entraîne pas de modification du coefficient de distribution du molybdène(VI). Le coefficient de distribution admet une valeur maximale pour H_2SO_4 égale à 0,03 M et une valeur minimale pour une concentration en H_2SO_4 de 0,2 M. Les auteurs postulent que pour $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 0,3 \text{ M}$, il se forme un complexe organique $3\text{TBP.H}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2_{\text{org}}$. Par contre, pour $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 0,3 \text{ M}$, il se forme le complexe organique $3\text{TBP.MoO}_2\text{SO}_4_{\text{org}}$.

Les auteurs ont aussi entrepris une étude thermodynamique de l'extraction du molybdène(VI) à partir de H_2SO_4 par le TBP et où les variations d'enthalpie et d'entropie du système ont été déterminées. Le coefficient de distribution diminue lorsque la température augmente. La réaction d'extraction du molybdène(VI) est exothermique. Les valeurs des variations de l'enthalpie libre molaire et de l'entropie molaire sont respectivement égales à $-75,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-0,21 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Alors que la variation de l'énergie libre de Gibbs est donnée par l'expression $-75,90 + 0,21 T$, où T représente la température variant entre 25 et 60 °C.

Dans une étude plus récente, Alamdari et al. [66] ont étudié, à une échelle pilote, la séparation de Re/Mo en utilisant deux étages d'extraction à pH 2 et en maintenant $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ égal à 1. L'extraction du molybdène(VI) à $7,6 \text{ g.L}^{-1}$ a été conduite à partir d'un milieu sulfurique par le TBP dilué dans du kérosène à une concentration de 40% (v/v). Leurs travaux ont montré que le rendement d'extraction en molybdène(VI) augmente avec le pH et atteint la valeur maximale de 96% à pH 1,2, ensuite il diminue lorsque le pH augmente jusqu'à 2,5. La sélectivité de Mo par rapport à Re est meilleure lorsque le pH est compris entre 1,8 et 2.

Il a été montré que lors de l'extraction du molybdène que pour un pH compris entre 0 et 2,5, il se forme un complexe organique suivant l'équilibre :

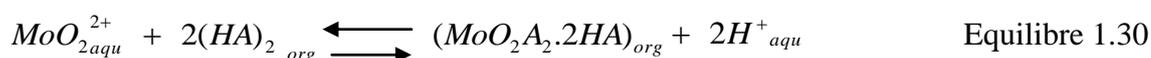


En milieu peroxydé faiblement acide, le molybdène existe, suivant sa concentration, sous la forme mononucléaire MoO_6^{2-} ou binucléaire $Mo_2O_{11}^{2-}$ [4, 19-21]. Des études de l'extraction du molybdène(VI) en milieu peroxydé ont été faites par Guan et al. [81] sans aboutir toutefois à un mécanisme ni à la composition du complexe extrait. La présence de l'eau oxygénée provoque des extractions totalement différentes à la suite de modifications importantes de la phase aqueuse. La nature des ions semble donc être un des paramètres dominant l'extraction du molybdène par le TBP en solution peroxydée.

1.6.5.2. Extraction du molybdène par l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique

Le D2EHPA est le produit le plus utilisé de la famille des acides organophosphorés et l'extraction du molybdène(VI) par cet extractant a déjà fait l'objet de nombreuses études [51, 74-78]. Il semble que l'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA dépende peu de l'acide minéral utilisé. En revanche, elle est sensible à l'acidité de la phase aqueuse. Une grande variation du coefficient de distribution du molybdène(VI) en fonction du pH est notée [69-71]. Lorsque l'acidité est importante, l'extractant se comporte comme un extractant neutre alors qu'en milieu faiblement acide, il se dissocie et se comporte comme un chélatant.

En 1973, Kolarik [75] ont procédé à l'extraction du molybdène(VI) à diverses concentrations initiales allant de 2.10^{-4} à 3.10^{-4} M par le D2EHPA à 0,3 M dilué dans du n-heptane à partir des acides nitrique et perchlorique. Le coefficient de distribution du molybdène(VI) augmente avec la concentration en D2EHPA et avec le pH qui varie entre 0 et 2 et diminue lorsque ce dernier paramètre augmente de 2 à 4. L'auteur a montré que les variations de log D avec log D2EHPA sont des droites de pente égale à 2 pour les divers diluants investigués (n-heptane, tétrachlorure de carbone, benzène, toluène, chloroforme). L'auteur propose l'équilibre d'extraction suivant :



En 1976, Urbański et al. [74] ont réalisé une étude cinétique et thermodynamique de l'extraction du molybdène(VI) en milieu sulfurique. Le métal a été extrait à des concentrations initiales de 2.10^{-3} à 4.10^{-3} M à partir de H_2SO_4 à 10 et 11 M par le D2EHPA à 0,2 M seul ou en mélange avec du TBP à 0,2 M dilué dans du n-heptane. Le rapport volumique des phases aqueuse et organique est de 1.

Divers paramètres opératoires ont été investigués soit le temps d'agitation des deux phases, la concentration en H_2SO_4 , en molybdène(VI) et celle en D2EHPA. L'équilibre est obtenu au bout de trois minutes lorsque l'extraction du molybdène(VI) à 2.10^{-3} M est réalisée à partir de H_2SO_4 à 10 M par le mélange d'extractants TBP à 0,2 M et D2EHPA à 0,2 M. Un coefficient de distribution de 3,5 ou un rendement maximal de 78% est alors obtenu. En revanche, un temps d'équilibre beaucoup plus long soit de 1,5 h correspondant à un rendement maximal de 92% est obtenu lorsque l'extraction du molybdène(VI) est réalisée par le D2EHPA à 0,2 M. Le coefficient de distribution du molybdène(VI) diminue avec l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 allant de 1 à 4 M et augmente encore lorsque la concentration en H_2SO_4 augmente jusqu'à 10 M.

Lors de l'extraction du molybdène(VI) à partir de H_2SO_4 à 10 M par du D2EHPA à 0,4 M, les auteurs constatent la constance du coefficient de distribution à une valeur de 35 lorsque la concentration du molybdène(VI) varie de 2.10^{-4} à 10^{-3} M. Au-delà de cette dernière concentration, le coefficient de distribution du molybdène(VI) diminue lorsque la concentration du molybdène(VI) augmente progressivement jusqu'à 4.10^{-3} M. Dans une échelle logarithmique, le coefficient de distribution augmente avec la concentration en D2EHPA avec des pentes égales à 2 et 1,33 lorsque la concentration en molybdène(VI) est de 2.10^{-3} et 4.10^{-3} M, respectivement.

Par ailleurs, en 1984, Das et al. [76] ont quant à eux étudié l'extraction du molybdène(VI) à partir de H_3PO_4 à des concentrations initiales de $2,5.10^{-3}$ et 2.10^{-3} M avec le D2EHPA à 0,1 M dilué dans du n-heptane. L'extraction est réalisée à des pH compris entre 1 et 8 et où le coefficient de distribution du molybdène(VI) présente un maximum autour d'un pH 2. Le coefficient de distribution augmente de 0,1 à 10 lorsque le pH augmente de 1 à 2 et diminue au-delà d'un pH de 3,2 à cause de l'aggrégation du molybdène qui existe sous la forme de MoO_2^{2+} , $MoO(OH)_2^{2+}$ ou $Mo_2O(OH)_8.H_2O^{2+}$.

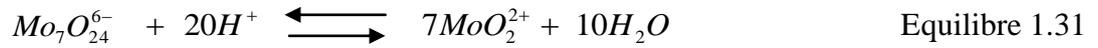
Les auteurs font participer le dimère $(HA)_2$ à l'extraction du molybdène(VI) présent à l'état MoO_2^{2+} à $pH < 2$. Le complexe mis en évidence en phase organique est $MoO_2(DEHP)_2_{org}$.

Das et al. [76] ont examiné successivement l'influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 et $HClO_4$) et du D2EHPA sur le coefficient de distribution du molybdène(VI). Les auteurs ont proposé l'équilibre d'extraction (1.30) cité auparavant par Kolarik [75]. Les auteurs ont constaté que le rendement en molybdène(VI) extrait par du D2EHPA à 0,10 M à partir de divers acides (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, et H_3PO_4) diminue de 98 à 78%, 95,2 à 93,3, 92,7 à 90,3%, 98,6 à 97,2% et de 94,5 à 15,0% , respectivement, et ce lorsque la concentration des divers acides augmente de 0,1 à 5 M. Pour une concentration en molybdène(VI) de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M et à $pH 2,8$, lorsque la concentration du D2EHPA augmente de 0,01 à 1,0 M, D augmente linéairement de 0,1 à 100.

En 1989, Caletka et Krivan [77] ont étudié l'extraction du molybdène(VI) par du D2EHPA à 0,2 M dissout dans du toluène à partir de divers milieux acides (HCl , H_2SO_4 , et HNO_3) à des concentrations comprises entre 1 et 10 M. Les deux phases aqueuse et organique ont été agitées au bout de 3 min à une température de 21 ± 1 °C. Le rapport volumique des phases a été maintenu à 1. Les résultats exprimés en termes de $\log D$ en fonction de la concentration en acide ont montré que $\log D$ diminue d'une manière importante soit de 2 à -1 lorsque les extractions sont conduites avec HCl qu'avec H_2SO_4 et où les diminutions sont de 1,6 à 1,4. Par contre, lorsque les extractions sont conduites à partir de HNO_3 , $\log D$ est pratiquement constant et égal à 1,9 lorsque $1 < [HNO_3] < 5$ M, et croît légèrement lorsque $[HNO_3] > 5$ M pour atteindre une valeur de 2,4 lorsque la concentration en HNO_3 est égale à 10 M.

En 1997, Brassier-Lecarme et al. [51] ont entrepris des travaux portant sur l'extraction du molybdène(VI) à une concentration initiale de 0,10 M à partir d'un milieu sulfurique. L'extractant est un mélange constitué de D2EHPA à 0,9 M et de tétrapropylène hydrogéné à une concentration variant entre 30 et 70 (v/v) dilué dans du dodécane. La concentration de molybdène(VI) choisie est celle obtenue lors de la dissolution du molybdate de calcium impure. Les auteurs ont utilisé une batterie de mélangeurs-décanteurs qui a permis de récupérer et de purifier 99,7% de molybdène(VI) à partir d'une solution de lixiviation contenant du molybdate de calcium impure, obtenue à partir du traitement d'un minerai d'uranium.

L'extractant choisi a permis d'extraire sélectivement le molybdène(VI), laissant les autres impuretés, tels que P, V et Si. Les auteurs ont proposé, en milieu sulfurique ($[H_2SO_4] < 0,25$ M), le mécanisme d'extraction suivant :



En 1999, Morís et al. [78] ont pour leur part étudié l'extraction du molybdène(VI) à une concentration de 10 g.L^{-1} par le D2EHPA à 10% (v/v) dilué dans du kérosène à une échelle pilote en utilisant un contacteur à disques rotatifs ayant 72 mm de diamètre interne et 1,1 m de hauteur. Leurs résultats ont montré que l'extraction du métal est optimale à pH 3 où ce dernier existe à l'état cationique. L'efficacité de l'extraction du molybdène(VI) augmente avec la vitesse d'agitation du rotor allant de 0 à 33,3 rps et avec le rapport volumique des phases organique et aqueuse jusqu'à une valeur de 1,5, et demeure par la suite inchangée.

Les auteurs ont proposé le mécanisme d'extraction suivant :



L'objectif de cette thèse, consiste à réaliser quelques essais d'extractions liquide-liquide du molybdène(VI) en utilisant deux nouvelles techniques à savoir les micro-ondes et ultrasons. Le but étant de tester leurs potentialités dans le domaine de liquide-liquide du molybdène(VI) par le TBP et le D2EHPA. Nous présenterons ci-après quelques notions sur ces nouvelles technologies. Concernant l'extraction sous phase aérosol, aucune théorie n'existe dans la bibliographie. L'ouvrage de Todoli et Mehmet [54] présente les différents types de nébuliseurs utilisés de nos jours.

1.7. Les techniques d'extraction innovantes

D'autres alternatives aux techniques traditionnellement utilisées sont l'extraction assistée par des irradiations micro-ondes (Microwave Assisted Extraction, MAE) et l'extraction sous irradiations ultrasons.

1.7.1. Les micro-ondes

1.7.1.1. Principe et mécanisme du chauffage par micro-ondes

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 300 GHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 mm à 1 m. La législation internationale a fixé une fréquence de 2450 MHz (soit une longueur d'onde de 12,2 cm dans l'air) pour les utilisations industrielles, scientifiques, médicales et domestiques [93-97].

Le principe de chauffage de la matière par les micro-ondes est dû à deux phénomènes qui interviennent simultanément : la conduction ionique et la rotation dipolaire [93-97].

- ✓ La conduction ionique est due à la migration des ions dans un champ électromagnétique. La résistance du milieu à ces courants ioniques induit des frictions libérant de la chaleur par effet Joule.
- ✓ La rotation dipolaire correspond au phénomène d'alignement / réalignement des molécules possédant un dipôle dans un champ électrique alternatif de haute fréquence.

La figure 1.7 permet de mieux comprendre ces deux phénomènes. En l'absence de champ électrique, les molécules constituées d'un dipôle diélectrique sont orientées aléatoirement. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules s'orientent dans la direction du champ électrique. Lorsque les molécules dipolaires sont soumises à l'effet d'un champ électrique alternatif de haute fréquence, elles s'orientent dans la direction du champ, se désorientent lorsque le champ s'annule puis se réorientent dans l'autre sens du champ. Les mouvements de réalignement vont être perturbés par les liaisons qui existent entre les molécules (liaisons hydrogènes, liaisons de Van der Waals) induisant des frictions entre les molécules et par conséquent une libération d'énergie thermique. Avec une fréquence de travail de 2,4 GHz, ce phénomène intervient $4,9 \cdot 10^9$ fois par seconde ce qui se traduit par un échauffement de la matière très rapide voire quasi instantané [93-96].

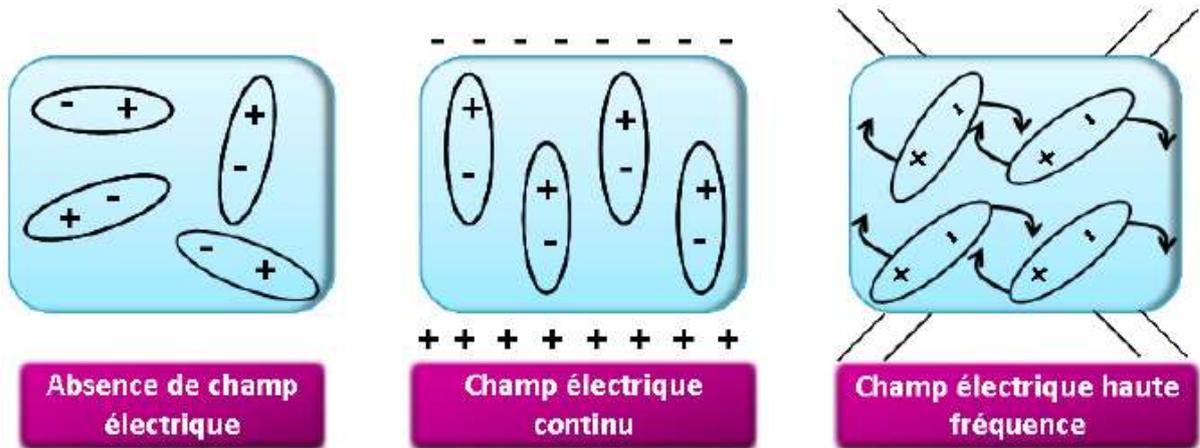


Figure 1.7 : Représentation schématique du comportement de molécules possédant un dipôle en l'absence de champ électrique, sous l'effet d'un champ électrique continu et sous l'effet d'un champ électrique de haute fréquence [93-95].

Cet échauffement rapide constitue l'une des spécificités du chauffage par les irradiations micro-ondes. Du fait de l'habilité des micro-ondes à pénétrer directement au cœur des matériaux, le transfert de chaleur s'effectue de l'intérieur vers l'extérieur de celui-ci, au contraire des chauffages classiques par conduction, pour lesquels le transfert de chaleur s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur induisant une cinétique d'extraction plus longue.

La conduction ionique et la rotation dipolaire apparaissent généralement simultanément, mais sont dépendantes du type de solvant utilisé, de la charge et de la taille des ions présents dans la matrice. L'aptitude d'un solvant à s'échauffer sous l'action des rayonnements micro-ondes et à transmettre la chaleur aux autres molécules peut être évaluée par le facteur de dissipation ($\tan \delta$) lié au facteur de perte diélectrique ou moment dipolaire (ϵ'') et à la constante diélectrique relative (ϵ') par la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Equation 1.35}$$

Dans cette dernière expression (ϵ'') mesure la capacité à convertir l'énergie micro-onde en chaleur, et (ϵ') correspond à la capacité des molécules à se polariser dans un champ électrique. Le tableau 1.6 présente les valeurs des facteurs de pertes diélectriques (ϵ'') et des constantes diélectriques relatives (ϵ') pour quelques solvants [93, 94, 97].

Tableau 1.6 : Valeurs de la constante diélectrique relative et du facteur de perte diélectrique obtenues à 20 °C pour les solvants les plus communément utilisés en MAE [93, 94].

Solvant	ϵ'	ϵ''
n-hexane	1,89	0,09
Toluène	2,4	0,36
Dichlorométhane	8,9	1,14
Acétone	20,7	2,69
Ethanol	24,3	1,69
Méthanol	32,6	2,87
Eau	78,5	1,87

Par conséquent, les solvants d'extraction les plus communément rencontrés en MAE sont ceux qui possèdent une constante diélectrique relative élevée. C'est le cas des solvants polaires qui possèdent un dipôle permanent et qui vont donc fortement absorber les irradiations micro-ondes, au contraire des solvants apolaires qui possèdent une constante diélectrique relative faible.

Les micro-ondes échauffent la matière par un processus original, différent de tout autre type de traitement, leur utilisation s'avère efficace et peut se révéler excellente là où les autres méthodes de chauffage traditionnelles sont peu efficaces ou parfois même non utilisables [93, 94, 98-100].

Cependant, la sélectivité de l'extraction et la capacité du milieu à interagir avec les micro-ondes peuvent être modulées en utilisant des mélanges de solvants ou des solvants apolaires seuls. Dans certains cas, la matrice interagit elle-même avec les micro-ondes. Les micro-ondes irradient de manière sélective les composés polaires présents dans les différents types de tissus végétaux [93-96].

1.7.1.2. Les micro-ondes dans la chimie

L'activation des réactions chimiques par les irradiations micro-ondes est une technique relativement récente qui s'ajoute à d'autres méthodes déjà existantes comme l'activation thermique proprement dite, la catalyse et l'activation par les rayonnements ultraviolet et visible.

Dans la majorité des travaux portants sur ce sujet, il est décrit que les micro-ondes accélèrent les réactions chimiques et plus particulièrement quand celles-ci sont réalisées sans solvant. Deux effets peuvent être à l'origine de cette accélération. Tout d'abord un effet thermique qui est facilement estimable par des mesures de la température et un effet spécifique qui peut avoir diverses origines. Cet effet spécifique peut être mis en évidence en comparant les rendements des réactions obtenus sous activation par les micro-ondes et par le chauffage classique dans des conditions expérimentales strictement identiques. Si les rendements par chauffage classique sont moindres que sous micro-ondes alors l'effet spécifique est mis en évidence.

Les effets thermiques des micro-ondes sur de nombreuses transformations physiques de la matière attirèrent l'intérêt des chimistes pour cette nouvelle source d'énergie micro-onde. Dès 1960, plusieurs applications du chauffage micro-onde sont utilisées dans le milieu industriel. Ces applications sont orientées vers l'analyse des moisissures, la minéralisation des matériaux biologiques et géologiques, l'hydrolyse des protéines, la mise en œuvre de réactions sans solvants et dans des processus de polymérisation, de désinsectisation, de préparation et régénération du charbon actif, de traitement des déchets et du séchage des produits pharmaceutiques. Dans la chimie des polymères, les micro-ondes ont été dès 1970 intégrées dans les procédés de synthèse ainsi que dans les opérations de vulcanisation et de réticulation [93-111].

Ce nouveau procédé permet d'obtenir un produit de meilleure qualité et de meilleur rendement, avec une meilleure sélectivité, une diminution de la dégradation des produits sensibles, et un minimum de sous produits. Des études ont montré que les micro-ondes peuvent modifier les mécanismes des réactions chimiques. La capacité des micro-ondes à augmenter la vitesse des réactions chimiques d'une manière aussi spectaculaire, ne peut s'expliquer par la seule action de la température, mais aussi peut être par d'autres effets tels que la sélectivité du chauffage, l'alignement des espèces réactionnelles sous le champ électrique, et l'augmentation des collisions.

De nos jours, l'activation des réactions chimiques par les irradiations micro-ondes est très recommandée dans la chimie organique et organométallique dans les cas suivants [93-111] :

- ✓ Les réactions nécessitant des niveaux thermiques élevés et / ou des temps de réactions longs.
- ✓ Les réactions menant à des produits qui se décomposent par séjour prolongé à haute température.
- ✓ Les réactions équilibrées engendrant des molécules polaires volatiles.

Depuis 1986 avec les premiers travaux d'extraction assistée par micro-ondes, principalement quatre techniques ont été élaborées : le « MAP » ou microwave assisted process, le « MAE » ou microwave assisted extraction, le « VMHD » ou hydrodistillation assistée par micro-ondes sous vide pulsé et l'entraînement à l'air. Il existe actuellement diverses techniques d'extraction assistée par micro-ondes consacrées à l'extraction des composés non volatils et thermosensibles par des solvants de faible constante diélectrique, à l'extraction de minerais, l'extraction de polluants organiques, de contaminants des sols, de produits naturels d'origine végétale soit l'obtention d'huiles essentielles ou d'extraits aromatiques d'origine végétale [95, 97, 100, 101, 106, 111].

On distingue aussi l'extraction par micro-ondes sans ajout de solvants organiques (SFME : Solvant Free Microwave Extraction) qui s'avère être une combinaison entre un chauffage par micro-ondes et une distillation à sec sous pression atmosphérique. Les principaux avantages résident dans la faible durée d'extraction (15-30 minutes) et dans le caractère respectueux de l'environnement (pas de solvant, faible consommation d'eau) [95, 96, 100].

La communauté scientifique observe aujourd'hui que le nombre de publications dans ce domaine augmente exponentiellement depuis les premiers travaux de Gedye et al. [99]. Les travaux déposés dans ce domaine témoignent de l'essor et de l'intérêt des micro-ondes dans le domaine de la chimie.

1.7.1.3. Paramètres influençant l'extraction sous irradiations micro-ondes

Lorsque la MAE est employée, cinq paramètres majeurs peuvent avoir une influence essentielle sur le rendement d'extraction et la qualité de l'extrait : la nature du solvant, le temps, la température d'extraction, la puissance d'irradiation et la nature de la matrice [93-111].

✓ Nature et volume du solvant

Le choix du solvant d'extraction en MAE est fondamental pour obtenir un processus d'extraction optimal. Comme pour les autres techniques d'extraction, ce choix est déterminé par la solubilité des molécules d'intérêt et par les interactions solvant-matrice. Cependant, en MAE le choix du solvant est surtout relié à sa capacité à absorber les micro-ondes. Le volume de solvant doit être suffisant pour que la matrice reste immergée pendant la totalité de l'extraction.

✓ Temps d'extraction

Le temps d'extraction est l'un des avantages de la MAE car il est généralement court : quelques secondes à plusieurs minutes. De plus, il a pu être démontré que des temps plus longs d'extraction n'amélioreraient pas forcément le rendement d'extraction et qu'ils induisaient des risques de dégradation des molécules.

✓ Température d'extraction

La température est l'un des paramètres les plus importants car elle contribue à améliorer les rendements d'extractions. Une augmentation de la température induit une diminution de la viscosité des solvants et par conséquent une meilleure diffusion de celui-ci dans les parties internes de la matrice. Le rendement est ainsi meilleur à des températures élevées car la désorption des molécules d'intérêt est augmentée. Il convient de souligner que dans les systèmes fermés, des températures supérieures au point d'ébullition des solvants peuvent être utilisées améliorant ainsi le rendement d'extraction.

✓ Puissance d'irradiation

La puissance d'irradiation est choisie en fonction de la température et du temps d'extraction que l'on veut appliquer. Elle est généralement minimisée pour éviter d'atteindre des températures d'extraction trop élevées et à l'inverse, augmentée pour diminuer le temps d'extraction.

✓ Nature de la matrice

La teneur en eau de la matrice a une grande importance dans le processus d'extraction, car les molécules d'eau, qui ont une forte capacité à absorber les micro-ondes, jouent un rôle important dans le processus d'échauffement. En conséquence, l'obtention de résultats reproductibles exige le contrôle préalable de la teneur en eau de la matrice à extraire.

1.7.1.4. Inconvénients des micro-ondes

Les micro-ondes n'occupent pas une place importante dans l'industrie. Les inconvénients majeurs sont surtout dus à des problèmes économiques :

- ✓ Coût élevé de l'investissement.
- ✓ Des précautions spéciales de sécurité sont exigées pour éviter les fuites de radiations.
- ✓ Nécessité de la protection des équipements électroniques de l'appareillage des effets nocifs de l'environnement de l'usine (humidité, chaleur, corrosion...).
- ✓ Manque de la main d'œuvre spécialisée.

1.7.1.5. Appareillages

Les systèmes de fours à micro-ondes commercialisés et adaptés aux laboratoires sont constitués de cinq éléments principaux [93-96, 98-100, 111] :

- ✓ Un générateur de micro-ondes, aussi nommé magnétron, qui va générer les micro-ondes à partir de l'énergie électrique.
- ✓ Un guide d'ondes métallique qui va propager les micro-ondes du magnétron à l'échantillon.
- ✓ Un réacteur transparent aux micro-ondes dans lequel est disposé l'échantillon.
- ✓ Une cavité protectrice (ou four), dans laquelle le réacteur sera placé.
- ✓ Un système de contrôle de la température.

Certains réacteurs sont également équipés de systèmes de sécurité pour éviter les surpressions. Par exemple, les réacteurs des appareils Milestone, sont pourvus d'un dispositif élastique pouvant s'ouvrir et se fermer lors d'une surpression.

L'application des irradiations micro-ondes sur l'échantillon peut être réalisée soit avec un applicateur d'onde monomode ou avec un applicateur à cavité multi-modes (fig. 1.8). L'applicateur d'onde monomode (Exemple : Maxidigest MX 350 et Synthewave 402 Prolabo, puissance 300 W) ne permet qu'un seul mode de propagation de l'onde qui est orientée par le guide d'ondes. Ainsi la radiation micro-onde est restreinte à une certaine zone dans laquelle se situe l'échantillon.

Les applicateurs à cavité multi-modes (fours domestiques, de puissance 800 W) permettent la dispersion de manière aléatoire des ondes à l'intérieur d'une cavité. L'échantillon, placé à l'intérieur de la cavité, est agité ou mis en mouvement de manière à ce que tout le contenu soit irradié de manière homogène.

La société CEM produit plusieurs familles d'appareils comme le MARS-S ou le Discover. Le MARS-S est un système multimode pouvant atteindre 300 W de puissance nominale incidente, avec un contrôle direct de la température via une sonde plongée directement dans le milieu. Le modèle Discover est un système monomode permettant de travailler à pression atmosphérique ou sous pression selon le type de réacteur choisi. La pression peut alors être mesurée tout comme la vitesse d'agitation ou la température par un pyromètre infrarouge [96, 98, 100].

D'autre part, l'extraction dans le réacteur peut être menée de deux façons différentes : soit à pression atmosphérique, soit sous atmosphère pressurisée. Le premier, connu sous le nom d'extraction focalisée assistée par micro-ondes (FMAE, Focused MAE), utilise des réacteurs ouverts surmontés d'un système de condensation des vapeurs [93-96, 98, 100, 111]. L'extraction s'effectue dans un récipient surmonté d'un réfrigérant. L'amélioration du système repose sur l'ajout du champ électrique.

Le deuxième type d'extraction utilise des réacteurs fermés, et de surcroît sous pression, ce qui permet de travailler à des températures supérieures au point d'ébullition des solvants utilisés. Ce système est appelé extraction sous pression assistée par micro-ondes (PMAE, Pressurized MAE) [93-96, 98, 100, 111]. La MAE en système fermé est effectuée dans une cellule d'extraction fermée et étanche avec un matériau transparent aux micro-ondes. Ces systèmes permettent le contrôle de la température et de la pression.

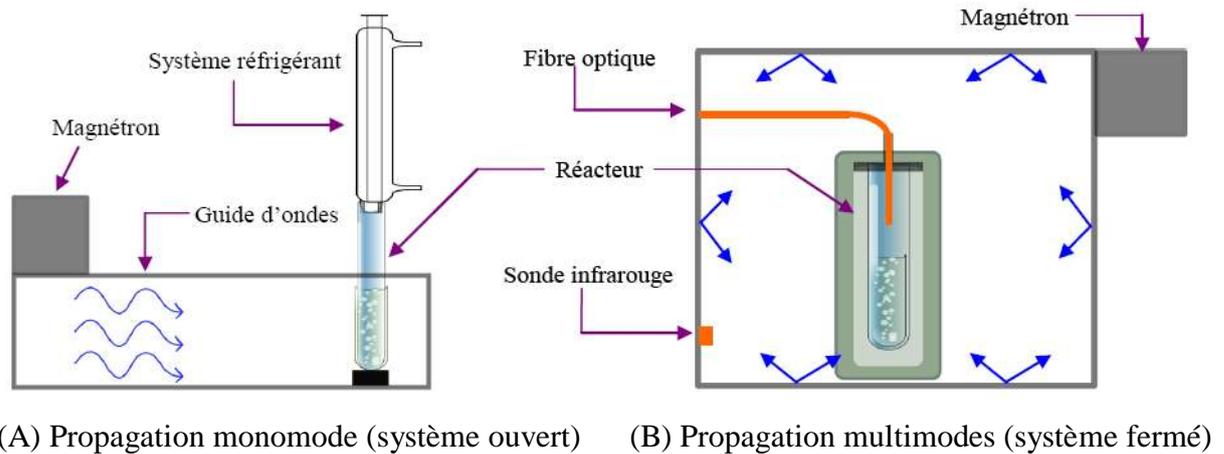


Figure 1.8 : Représentation schématique de la FMAE (système ouvert) (A) et de la PMAE (système fermé) (B) sous des conditions d'irradiations micro-ondes respectivement monomode (A) et multimode (B) [93-96, 100, 111].

1.7.2. Les ultrasons

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à résumer les principales caractéristiques des ultrasons ainsi que leurs principaux effets sur les milieux irradiés, entre autres les milieux liquides.

1.7.2.1. Généralités

Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) sinusoïdales de pression qui sont capables de se déplacer dans un milieu élastique à une fréquence supérieure à la limite maximale d'audibilité de l'oreille humaine (16 kHz) (fig. 1.9). Les ultrasons peuvent être divisés en deux catégories en fonction de leurs fréquences :

- Ultrasons de diagnostic : ces ultrasons sont aussi appelés ultrasons de basse intensité ou de haute fréquence (2 à 10 MHz). Les ultrasons constituent une méthode non destructive d'évaluation de propriétés physico-chimiques ou mécaniques, de mesures de concentrations, de mesures de niveaux, etc. Les applications sont nombreuses dans le domaine médical comme outil de diagnostic et de contrôle car leur utilisation est simple, efficace et autorise une visualisation en temps réels des organes comme le cœur sans effet ionisant ni destructif.

- Ultrasons de puissance, aussi appelés ultrasons de haute intensité ou de basse fréquence (20 kHz à 100 kHz). Ils sont appliqués à des domaines industriels variés comme le nettoyage des surfaces, la production d'émulsion, l'accélération des réactions chimiques en milieu hétérogène ou l'extraction d'arômes. Contrairement aux ultrasons de diagnostic, ces ultrasons sont capables de générer des bulles de cavitation.

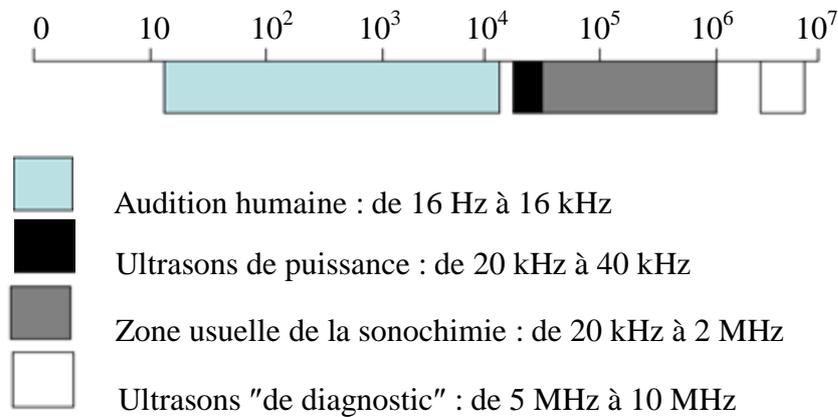


Figure 1.9 : Plages de fréquences des différentes familles d'ondes sonores [93, 111, 112].

1.7.2.2. Phénomène de cavitation

Le passage d'une onde ultrasonore, ou onde acoustique, dans un liquide induit des variations de pressions locales [93, 111-115]. Lorsque la dépression, induite par le passage de l'onde acoustique, est suffisante pour amener le liquide à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante, les forces de cohésion du liquide se brisent et il se forme alors une bulle de gaz appelée bulle de cavitation. Après leur naissance, ces bulles vont croître et finir par imploser violemment en libérant de l'énergie. Le comportement des bulles de cavitation dépend de l'intensité acoustique locale dans le milieu liquide. Souvent, le liquide impliqué contient des impuretés qui abaissent la limite de la pression de vapeur saturante du liquide. Les cavités sont produites par des actions chimiques, thermiques ou mécaniques. Il existe principalement deux types de cavitation :

- ✓ La cavitation transitoire : qui se produit pour des intensités acoustiques supérieures à 10 W.cm^{-2} , les bulles ne perdurent généralement pas plus d'un cycle acoustique. Leur implosion est violente et conduit à leur fragmentation en micro-bulles ; ces dernières micro-bulles fournissent de nouveaux sites de nucléations pour les sites suivants. Le comportement des bulles dépend de leur taille et de la nature du champ ultrasonore local qui détermine la stabilité ou l'implosion de ces cavités. Le phénomène de cavitation transitoire est à l'origine de l'activation des réactions chimiques car il induit une libération d'énergie considérable lors de l'implosion de la bulle. D'après la théorie du point chaud, "hot spot", la pression serait de plusieurs milliers d'atmosphères et la température atteindrait 2000 K à 5000 K lors de l'implosion des bulles [112, 114].

- ✓ La cavitation stable : qui a lieu pour des intensités acoustiques faibles, de 1 à 3 W.cm^{-2} . Elle correspond à des oscillations non linéaires de la bulle autour d'un rayon d'équilibre. Contrairement à la cavitation transitoire, les micro-bulles formées dans ce cas sont capables d'exister pendant une période plus importante pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de cycles. Dans les conditions normales de température et de pression, ces cavités stables peuvent coalescer. La bulle implose alors lorsqu'elle atteint une taille critique. Cette implosion est moins violente car elle est amortie par les gaz présents. On notera que les températures et les pressions sont nettement moindres que lors de la cavitation transitoire (Température < 2000 K et Pression < 100 bars).

Les ultrasons ont des actions mécaniques et physiques, notamment lors de l'explosion des bulles de cavitation. La présence d'un obstacle adjacent provoque de plus la perte de symétrie du système par rapport à une implosion au sein de la solution. Le principal effet physique et mécanique des ultrasons est alors la production de micro-jets dirigés vers une surface solide lors de l'implosion des bulles de cavitation.

Les micro-jets peuvent atteindre des vitesses considérables (plus de 120 m.s^{-1}) et ils pourraient avoir une influence prépondérante dans les dégâts induits par la cavitation et dans l'augmentation de l'agitation à l'interface obstacle / milieu réactionnel.

En plus de leurs effets mécaniques et physiques, les ultrasons produisent des effets chimiques qui résultent encore une fois du phénomène de nucléation produit par la cavitation. Lorsqu'une solution aqueuse est irradiée, on se trouve en présence d'une importante source de chimie radicalaire du fait de la décomposition de l'eau en radicaux libres. Ces entités peuvent ensuite réagir avec des espèces en solution ou se recombinaison pour former de l'hydrogène, de l'eau oxygénée ou d'autres radicaux. Si la nature des espèces chimiques est fortement dépendante des gaz dissous, la fréquence influence considérablement la cinétique des réactions chimiques [111, 112, 114-117].

1.7.2.3. Paramètres influençant la cavitation

La cavitation est influencée par des paramètres propres à l'onde ultrasonore elle-même (puissance, fréquence), mais aussi par les propriétés du milieu soumis aux irradiations ultrasons et les conditions opératoires. Reprenons les principaux paramètres [112] :

✓ La puissance

Il s'agit là du paramètre qui a l'effet le plus marqué. Une puissance minimale est requise pour que la cavitation ait lieu (seuil de cavitation). L'effet des ultrasons augmente avec la puissance injectée. Lorsque l'on joue sur la puissance, on fait varier l'amplitude de l'onde. Cela a pour effet d'augmenter ou de diminuer la compression et la dilatation auxquelles sont soumises les bulles. Donc une augmentation de la puissance provoquera une meilleure agitation dans le milieu. Mais si la puissance devient trop importante les nombreuses bulles formées fusionnent pour créer de grosses bulles faisant barrière aux ultrasons. Il peut aussi y avoir des retours d'énergies dans la sonde endommageant ainsi le convertisseur d'énergie électrique.

✓ La fréquence

Lorsque la fréquence est modifiée, donc la période de l'onde, la vitesse de création des bulles est diminuée ou augmentée. Or celles-ci ont besoin d'un certain laps de temps pour exister et croître. Donc pour une cavitation efficace, la fréquence ne doit pas être trop grande, laissant ainsi le temps aux bulles de se développer et d'atteindre leur taille critique.

✓ La présence de gaz

Les gaz dissous peuvent être des initiateurs de cavitation ; dégazer les solutions revient donc à enlever leurs initiateurs et la cavitation devient plus difficile à obtenir. Il est donc fréquent de faire des expériences sous courant de gaz pour maintenir une bonne cavitation. L'énergie fournie lors de l'implosion sera plus importante pour les gaz ayant la plus grande chaleur spécifique. De ce fait, les gaz monoatomiques (He, Ar, Ne) sont plus utilisés que les diatomiques (N₂, O₂).

✓ La pression externe

Un accroissement de la pression externe induit deux effets majeurs sur le système étudié. La cavitation sera, d'une part, plus difficile à amorcer mais sera aussi plus énergétique. D'autre part, la résonance du milieu par rapport à l'onde sonore incidente en sera également modifiée.

✓ La température

Une augmentation de la température diminue la solubilité des gaz dans les liquides, et augmente la tension de vapeur du solvant, donc le seuil de cavitation est abaissé. Cependant, il est prouvé qu'une augmentation de la température diminue l'efficacité des ultrasons. Dans le cas des réactions chimiques, il faut tenir compte de la loi d'Arrhenius.

✓ Nature du liquide

Les propriétés du liquide qui peuvent influencer sur l'effet des ultrasons sont la tension de vapeur, la tension interfaciale et la viscosité. Comme pour la température, une augmentation de la tension de vapeur du liquide facilite l'apparition de la cavitation mais réduit les pressions et températures atteintes dans la bulle lors de son implosion. Dans une moindre mesure, la tension interfaciale et la viscosité affectent aussi le seuil de cavitation. Plus elles sont élevées, plus la cohésion du fluide est forte et donc la cavitation sera plus difficile à obtenir. Indépendamment des ultrasons, les bulles formées sont plus petites si la tension interfaciale est élevée. La viscosité joue aussi un rôle important dans la propagation de l'onde : la viscosité augmente l'absorption de l'onde, c'est-à-dire que l'énergie acoustique est dégradée en chaleur et la zone active ultrasonore voit son volume diminuer.

✓ La géométrie

Notons qu'en plus des paramètres cités précédemment, les paramètres géométriques ont leur importance. La géométrie du réacteur : sa forme et la hauteur de liquide sont de premier ordre ; il en va de même pour la position et le type d'appareillage ultrasonore choisi. Tout cela a un effet principalement sur la propagation de l'onde dans le milieu et sa réflexion sur les parois et donc la répartition de l'onde dans le réacteur.

1.7.2.4. Détermination de la puissance réelle ultrasonore

La méthode la plus utilisée pour la détermination de la puissance réelle ultrasonore (thermique) dissipée au système est la méthode dite calorimétrique. Elle se base sur l'échauffement thermique lors du passage de l'onde ultrasonore.

Une masse connue d'eau pressentie pour la réaction est introduite seule dans le réacteur ultrasonore puis mise sous sonication. L'élévation de la température est mesurée en fonction du temps. La puissance réelle ultrasonore dissipée au système par calorimétrie est alors déterminée par l'expression suivante [111, 112] :

$$P_{cal} = m C_p \left(\frac{dT}{dt_{irrad US}} \right)_0 \quad \text{Equation 1.36}$$

avec

m : masse d'eau dans le réacteur (g).

C_p : capacité calorifique massique de l'eau (4,18 J.g⁻¹.°C⁻¹).

dT : variation de température enregistrée (°C).

$dt_{irrad US}$: intervalle de temps d'exposition aux irradiations ultrasons (s).

$\left(\frac{dT}{dt_{irrad US}} \right)_0$: pente à l'origine de l'élévation de la température du milieu au cours du

temps d'exposition aux irradiations ultrasons (°C.s⁻¹).

1.7.2.5. Applications des ultrasons

Les ultrasons ont depuis quelques années suscités l'intérêt de beaucoup de chimistes et physiciens, les travaux cités dans la littérature montrent que la sonication peut initier une réaction chimique, l'accélérer ou en changer le cours. La sonication joue le rôle de l'agent de transfert de phase qui catalyse la réaction à l'interface liquide-liquide. La sonication permet de réduire la taille des bulles liquides du milieu biphasique et accélère fortement le transfert liquide-liquide [118-129].

La diversité des appareillages et des actions des ultrasons permet une large gamme d'applications. En effet, il existe aujourd'hui un grand nombre d'applications et de brevets concernant les ultrasons. Les premières applications ont été liées à la détermination des métaux dans les aliments. Le domaine d'application le plus répandu est celui de la métallurgie pour le traitement des surfaces, le nettoyage ainsi que le dégraissage des solides grâce à des bacs à ultrasons. Les applications couvrent aujourd'hui l'extraction de nombreux autres composés comme les arômes, les antioxydants, les huiles essentielles et les colorants [111, 113, 118]. Les ultrasons trouvent aujourd'hui diverses applications en synthèse chimique (organique, organométallique, minérale), en catalyse [119], en adsorption [120], en chimie des polymères (dégradation, initiation, copolymérisation) [121] et en extraction utilisant les fluides supercritiques [122]. L'utilisation des ultrasons dans le domaine agroalimentaire prend de plus en plus d'ampleur de nos jours [112, 123]. L'utilisation des ultrasons pour l'extraction sur les matrices végétales ou alimentaires est un nouvel outil permettant d'augmenter les rendements ou / et d'accélérer les cinétiques d'extraction. Ces améliorations peuvent être attribuées à l'amélioration de la diffusion des substances diluées de l'intérieur de la cellule vers le milieu d'extraction.

Les ultrasons sont utilisés pour produire des émulsions. Ils sont aussi utilisés en cristallisation, en tamisage, en décolmatage et en démoussage. En électrochimie, la sonication permet de déposer des couches plus uniformes, plus denses et plus rapidement, ceci est en partie dû à l'effet du dégazage. A l'instar de leur usage en chimie minérale et en chimie organique, les ultrasons sont de plus en plus utilisés dans le domaine de traitement des eaux usées. Ils sont aussi utilisés en traitement ou prétraitement de boues ou de fumées. En désinfection, on exploite leur capacité à rompre les membranes des cellules.

L'onde ultrasonore peut créer des microémulsions au niveau des interfaces liquide-liquide, diminuer la taille des particules ou augmenter la vitesse et la dispersion de celles-ci dans le milieu liquide. Ces effets permettent d'améliorer les rendements de certaines réactions chimiques en augmentant par exemple les surfaces spécifiques ou en provoquant des vortex d'agitations aux interfaces liquide-liquide [111].

1.7.2.6. Equipements de laboratoires et industriels

Deux types d'équipements sont couramment utilisés dans les laboratoires. Le premier est le bac à ultrasons qui est peu onéreux et trouve de nombreuses applications pour la préparation d'échantillons, l'homogénéisation, la dispersion, le dégazage et le nettoyage (fig. 1.10). Il génère des fréquences comprises entre 25 et 50 kHz et des puissances acoustiques de 1 à 5 W.cm⁻². Ce type d'instrumentation possède l'avantage d'être simple à utiliser mais nécessite l'emploi d'un contenant pour le mélange à traiter qui va agir comme amortisseur de l'effet des ultrasons qui ne pourront agir que de manière indirecte. Le second appareillage est la sonde à ultrasons. A la différence du bac, elle permet une irradiation directe du milieu tout en générant des puissances acoustiques nettement supérieures (plus de 100 fois plus élevées). Cependant, son utilisation reste seulement adaptée au traitement de petits volumes de liquide et une attention particulière doit être portée à ce type de manipulation car l'échantillon peut subir une augmentation rapide de température. Le couplage de ces deux types d'appareillage à des systèmes de pompes permet un travail en mode continu car cela favorise la circulation ininterrompue de solvant « frais » à travers l'échantillon soumis aux ultrasons [111-113].

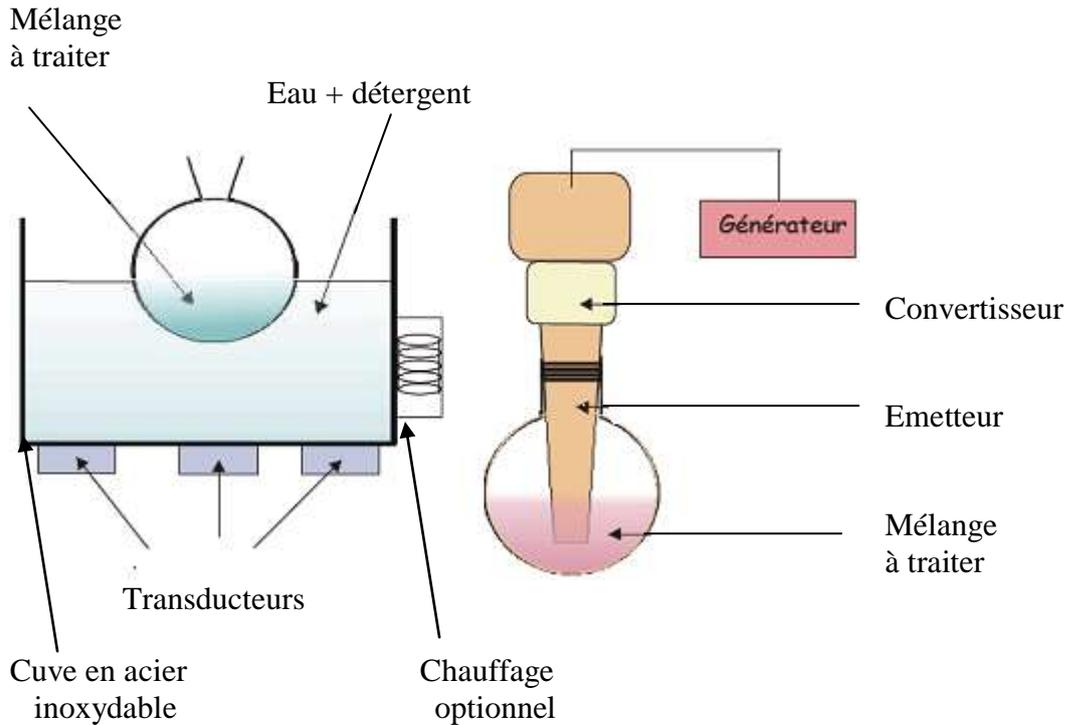


Figure 1.10 : Schéma de dispositifs à ultrasons : bac et sonde [111-113].

Une gamme de nouveaux appareillages a été développée par la société REUS (France) (fig. 1.11). Celle-ci va de l'équipement de laboratoire (0,5 à 3 L) à des modèles industriels (1000 L) en passant par des modèles pilotes (30 et 50 L). L'appareillage de laboratoire génère une puissance ultrasonore d'environ 1 W.cm^{-2} , la fréquence d'utilisation est de 25 kHz. Les autres spécificités de ce réacteur sont de posséder un système de double enveloppe permettant de thermostatier le système et la possibilité de travailler directement dans le réacteur induisant l'application directe des ultrasons sur le mélange réactionnel [111-113].



Figure 1.11 : Gamme de nouveaux appareillages développée par la société REUS (France) ; (A) : réacteur d'extraction assistée par ultrasons de 3 L, (B) : équipement à l'échelle pilote : cuve de 50 L et (C et D) équipement à l'échelle industrielle : cuves de 500 et 1000 L [111-113].

CHAPITRE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

2.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences réalisées. Celles-ci concernent l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) en batch par deux agents extractants organophosphorés : le phosphate de tributyle (TBP), l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) et leur mélange. Les expériences sont conduites sous phase aérosol, sous irradiations micro-ondes et ultrasons et en dernier lieu dans les conditions conventionnelles.

A notre connaissance, aucune étude portant sur l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI), sous phase aérosol ou en utilisant les irradiations micro-ondes et ultrasons, n'est réalisée auparavant. Il est donc utile d'entreprendre cette étude afin d'apporter notre contribution pour une meilleure connaissance de ces techniques d'extraction.

Afin de déterminer les conditions optimales d'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) par les diverses méthodes d'extraction invoquées, on a étudié l'influence des paramètres opératoires suivants :

- ✓ Une étude cinétique où nous avons déterminé le temps d'équilibre de la réaction d'extraction du molybdène(VI) à une température comprise entre 26 et 28 °C.
- ✓ Une étude de l'influence de divers paramètres opératoires sur l'extraction du molybdène(VI) tels que : la concentration de l'agent extractant investigué, l'acidité de la phase aqueuse. En extraction conventionnelle uniquement, l'influence du rapport volumique des phases, la concentration du molybdène ainsi que les phénomènes de synergie ont été étudiés.

- ✓ Une étude thermodynamique où nous avons étudié l'effet de la température sur l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) et calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques (variations de l'énergie libre de Gibbs molaire de la réaction d'extraction, variations de l'enthalpie libre molaire de la réaction d'extraction et la variation d'entropie molaire de la réaction d'extraction).

2.2. Conditions expérimentales

Pour toute cette étude, sauf lors de l'effet de la variation de la concentration initiale du molybdène(VI) et où sa concentration est variée entre 10 et 100 mg.L⁻¹, nous avons fait le choix d'étudier l'extraction de ce métal en maintenant constante sa concentration initiale à une valeur de 100 mg.L⁻¹. Cette valeur est proche de la teneur de molybdène existant dans les solutions de lixiviations obtenues à partir des gisements uranifères Algériens [5].

Dans la présente étude, la concentration de molybdène(VI) choisie de 100 mg.L⁻¹ soit 10⁻³ M a été la concentration optimale obtenue lors des essais d'extractions du molybdène(VI) réalisés par Saberyan et al. [82]. Le choix des concentrations en TBP allant de 10 à 40% (v/v) soit de 0,37 à 1,47 M, respectivement, alors que le choix des concentrations en D2EHPA comprises entre 0,01 et 1 M a été basé sur les travaux antérieurs entrepris par de nombreux auteurs [4, 28, 31, 41, 42, 47, 51, 74-80]. Dans les conditions expérimentales explorées, chacun des deux extractants soit le TBP ou bien le D2EHPA est en excès par rapport au molybdène soit ($[TBP]/[Mo] = 370$ à 1470 et $[D2EHPA]/[Mo] = 10$ à 1000).

2.2.1. Préparation de la phase aqueuse

La phase aqueuse est une solution synthétique de molybdène fraîchement préparée par dissolution directe d'une quantité de 0,1856 g d'un sel métallique soit le molybdate d'ammonium 4-hydraté, de formule chimique $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$, dans de l'eau distillée auquel un acide minéral commercial est ajouté. Cette masse de sel correspond à une concentration initiale en molybdène(VI) de 100 mg.L⁻¹. Le sel de molybdène provient de (Panreac) (Barcelone-Espagne) et admet une pureté de 99% massique et une masse molaire de 1235,86 g.mol⁻¹.

Les trois acides minéraux commerciaux provenant de chez (Panreac) (Barcelone-Espagne) ayant servis à dissoudre le molybdène sont :

- ✓ Acide chlorhydrique ou HCl ayant une concentration de 37% massique, une masse molaire de $36,46 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $1,19 \text{ kg.L}^{-1}$ à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ✓ Acide sulfurique ou H_2SO_4 ayant une concentration de 96% massique, une masse molaire de $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $1,84 \text{ kg.L}^{-1}$ à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ✓ Acide phosphorique ou H_3PO_4 ayant une concentration de 85% massique, une masse molaire de $98,00 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $1,70 \text{ kg.L}^{-1}$ à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2.2. Préparation de la phase organique

La phase organique utilisée comme solvant pour l'extraction liquide-liquide du molybdène est aussi fraîchement préparée par solubilisation dans du n-hexane ayant une pureté de 95% massique, provenant de chez (Panreac) (Barcelone-Espagne), d'un agent extractant organophosphoré commercial provenant de chez (Aldrich) (Barcelone-Espagne) :

- ✓ Phosphate de tributyle (TBP) ayant une pureté de 97% massique, une masse molaire de $266,314 \text{ g.mol}^{-1}$.
- ✓ Acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) ayant une pureté de 97% massique, une masse molaire de $322,43 \text{ g.mol}^{-1}$.

Les deux agents extractants organophosphorés, à savoir le TBP et le D2EHPA, ont été utilisés sans subir aucune purification au préalable. Les concentrations en TBP et en D2EHPA employées ont été aussi choisies dans le but d'avoir un écart appréciable entre les densités des phases aqueuse et organique pour permettre leur bonne séparation.

Le choix du n-hexane comme diluant reposait sur sa capacité à solubiliser le TBP et le D2EHPA aux concentrations investiguées, sa faible miscibilité avec l'eau et l'absence d'apparition de troisième phase lors du contact avec une phase aqueuse. A une température de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, le n-hexane admet une masse volumique de $0,655 \text{ kg.L}^{-1}$, un moment dipolaire très faible ($0,09 \text{ D}$) et une constante diélectrique de 1,88 [37, 38]. Il présente aussi une bonne stabilité chimique vis-à-vis des acides utilisés tels que : HCl, H_2SO_4 et H_3PO_4 . Il est aussi transparent aux irradiations micro-ondes ou ultrasons.

2.3. Méthode de dosage du molybdène(VI)

Dans le cadre de notre étude, l'outil analytique choisi pour le dosage du molybdène(VI) en solution aqueuse est la spectrométrie d'émission à source plasma à couplage induit (ICP-AES). Le principe des mesures par cette technique repose sur l'émission photonique des atomes de molybdène(VI) passant d'un état excité à un état stable. L'équipement d'analyse utilisé est un modèle : Optima 4300 DV Perkin Elmer (Überlingen, Germany), et où la longueur d'onde choisie pour le dosage du molybdène(VI) est égale à 202,031 nm [18, 130-132].

Les conditions opératoires standards relatives au fonctionnement du spectrophotomètre en (ICP-AES) pour le dosage du molybdène(VI) sont données dans le tableau 2.1 ci-après [53].

Tableau 2.1 : Conditions opératoires standards utilisées pour le dosage du molybdène(VI) en ICP-AES.

Paramètres de mesure	valeurs
Puissance du générateur RF (kW)	1,45
Temps d'intégration (ms)	100
Débit de liquide (mL.min ⁻¹)	0,05
Débit du gaz externe (L.min ⁻¹)	15
Débit du gaz intermédiaire (L.min ⁻¹)	0,5
Débit du gaz central (L.min ⁻¹)	0,7
Hauteur d'observation (mm)	5
Diamètre interne du tube d'injection (mm)	2

2.4. Procédure d'extraction

Les divers essais d'extractions du molybdène(VI) ont été réalisés en utilisant trois nouvelles techniques d'extraction, à savoir l'extraction sous phase aérosol, l'extraction sous irradiations micro-ondes et l'extraction sous irradiations ultrasons. L'extraction par le mélange d'extractants (TBP-D2EHPA) a aussi été investiguée. L'extraction conventionnelle a été utilisée et comparée aux techniques d'extraction citées ci-dessus. Le but de ces expériences est l'optimisation des paramètres d'extraction du molybdène(VI).

2.4.1. Extraction du molybdène(VI) sous phase aérosol

Une nouvelle méthode d'extraction appelée "extraction sous phase aérosol" est développée [53]. Le montage expérimental est montré sur la figure (2.1). Dans cette méthode, un volume de 0,5 mL de phase organique est introduit dans un tube en téflon. Ensuite, la phase aqueuse contenant du molybdène(VI) est introduite à un débit volumique de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à travers un nébuliseur pneumatique concentrique en verre (Meinhard Glass Products, Santa Ana, CA, USA), et ce par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (Perimax, Spetec, Erding, Germany). L'orifice du nébuliseur est situé à environ 5 mm au-dessus de la surface de la phase organique. Par conséquent, des aérosols sont générés au niveau de l'orifice du nébuliseur suite à l'interaction du flux de liquide avec celui du gaz utilisé (Argon). La pression du gaz est fixée à 0,5 bar, ce qui correspond à un débit volumique de $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Les gouttelettes de la phase aqueuse (aérosol) sont dirigées vers la phase organique. De cette manière, l'extraction du molybdène(VI) se produit à l'interface de chaque gouttelette donnant ainsi naissance à une plus grande surface de contact entre les deux phases aqueuse et organique.

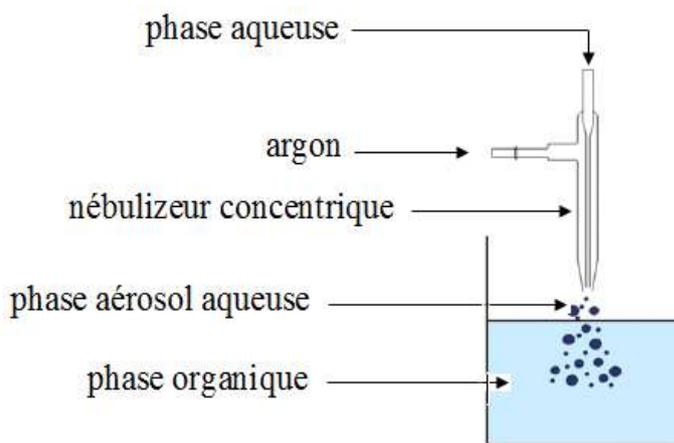


Figure 2.1 : Montage expérimentale : extraction sous phase aérosol [53].

2.4.1.1. Cinétique d'extraction

En premier lieu, une cinétique d'extraction du molybdène(VI) est effectuée. Le temps d'agitation des deux phases aqueuse et organique est compris entre 20 et 900 s pour les expériences conduites avec le TBP à 40% (v/v) lorsque HCl à 5 M est utilisé, et entre 30 et 1800 s pour celles conduites avec le D2EHPA à 0,10 M lorsque H₃PO₄ à 0,30 M est utilisé.

2.4.1.2. Etude paramétrique

Divers tests d'extractions liquide-liquide du molybdène(VI) sont effectués sous phase aérosol en utilisant des phases aqueuses constituées de molybdène(VI) dont la concentration initiale est fixée pour toutes les séries d'expériences à 100 mg.L⁻¹. Le molybdène(VI) est dilué dans l'un des deux acides HCl ou H₃PO₄ et est extrait par des phases organiques composées de TBP ou de D2EHPA, respectivement. Le rapport volumique des deux phases aqueuse et organique est égal à 1 (i.e., V_{aqu} = V_{org} = 0,5 mL). La durée d'agitation est choisie largement supérieure au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Pour permettre la séparation des deux phases aqueuse et organique, ces dernières sont, par la suite, laissées au repos pendant 5 min. A l'aide d'une seringue, un faible échantillon de la phase aqueuse est drainé et transféré dans un bécher en téflon afin d'être dilué puis analysé. Il est à signaler que toutes les expériences se sont déroulées à une température ambiante (T = 26 - 28 °C) et à pression atmosphérique. Aucun changement notable de volume des deux phases avant et après extraction n'est observé.

Pour les expériences d'extractions du molybdène(VI) sous phase aérosol à partir de HCl par le TBP, le temps d'agitation des deux phases aqueuse et organique est choisi largement supérieur au temps d'obtention des équilibres soit égal à 60 s.

Pour les essais ultérieurs d'extractions du molybdène(VI) sous phase aérosol à partir de H₃PO₄ par le D2EHPA, le temps d'agitation des deux phases aqueuse et organique est choisi largement supérieur au temps d'obtention de l'équilibre soit égal à 300 s.

2.4.1.2.1. Influence de la concentration en acide

Une seconde série d'extraction concerne l'effet de la concentration des deux acides HCl et H₃PO₄ sur le rendement d'extraction du molybdène(VI). A cet effet, les concentrations en HCl et en H₃PO₄ ont été variées entre 0,5 et 5 M et 0,06 et 4 M, respectivement. Les phases organiques sont composées de TBP à 40% (v/v) ou de D2EHPA à 0,10 M.

2.4.1.2.2. Influence de la concentration de l'extractant

D'autres tests d'extractions du molybdène(VI) sont effectués en faisant varier la concentration du TBP et celle du D2EHPA.

A ce propos, le molybdène(VI) est extrait à partir de phases aqueuses composées de HCl à 5 M par des phases organiques composées de diverses concentrations en TBP variant entre 10 et 40% (v/v). D'autres manipulations d'extractions du molybdène(VI) ont été aussi effectuées à partir de phases aqueuses composées de H₃PO₄ à 0,30 M par des phases organiques composées de D2EHPA à des concentrations variant entre 0,01 et 1 M.

2.4.2. Application de l'extraction sous phase aérosol à l'analyse de l'eau de mer

La nouvelle technique d'extraction appelée extraction sous phase aérosol a été appliquée à l'analyse de deux échantillons d'eau de mer dopés en molybdène. Les deux échantillons ont été dopés en molybdène à une concentration de 10 mg.L⁻¹. Par la suite, un volume de 10 mL d'échantillon a été nébulisé sur un volume de 1 mL d'une solution organique.

2.4.3. Extraction assistée par les irradiations micro-ondes et ultrasons

Dans cette partie, l'objectif est d'évaluer l'effet des nouvelles techniques d'extraction, à savoir les irradiations micro-ondes et ultrasons dans l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) par le TBP et le D2EHPA, et ce à partir de divers milieux acides.

La présente étude englobera l'influence de divers paramètres opératoires (temps d'exposition aux irradiations micro-ondes et ultrasons, puissance des irradiations micro-ondes, amplitude des irradiations ultrasons, concentration de chacun des divers acides) sur l'extraction du molybdène(VI), et ce afin de définir les conditions optimales de son extraction. Les extractions du molybdène(VI) ont été réalisées dans les conditions expérimentales où les rendements d'extractions sont faibles en utilisant l'extraction conventionnelle.

Afin de mieux contrôler la température à l'intérieur du four à micro-ondes ou bien à l'intérieur du bécher contenant les deux phases aqueuse et organique en extraction sous irradiations ultrasons, nous avons utilisé des puissances des irradiations micro-ondes et des amplitudes des irradiations ultrasons pour différents temps d'exposition aux irradiations micro-ondes et ultrasons choisis de telle manière à réaliser des extractions à des températures comprises entre 26 et 28 °C. Ceci nous permettra de pouvoir faire des comparaisons entre les différentes méthodes d'extraction investiguées. Le choix de ces températures permet d'éviter aussi la surchauffe du mélange réactionnel et par la suite l'évaporation du solvant organique. La puissance du four à micro-ondes est fixée à des valeurs inférieures à 100 Watts de telle manière à éviter l'évaporation des produits chimiques utilisés.

2.4.3.1. Extraction assistée par les irradiations micro-ondes

Les essais d'extractions du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes ont été réalisés dans un four micro-onde multinodale de type RTP-Plus MARS-S de chez CEM (Matthews, NC, USA) (Figure 2.2) (Appendice C). Le MARS-S est un système multimode qui est muni d'un magnétron de 2,45 GHz délivrant une puissance nominale incidente maximale de 1600 W, avec un contrôle direct de la température via une sonde de température (thermomètre à infrarouge) plongée directement dans le milieu. Le four est équipé de 12 réacteurs en téflon hermétiquement fermés pouvant contenir les solutions qui sont soumises aux irradiations micro-ondes. Les données concernant la température, la puissance délivrée et le temps d'expérience sont toutes contrôlées par un logiciel interne. La figure 2.2-A (Appendice C) représente une photographie externe du four à micro-ondes utilisé au laboratoire.

La procédure d'extraction assistée par les irradiations micro-ondes, consiste à introduire le mélange des deux phases aqueuse et organique, à des concentrations préalablement définies, dans un réacteur en téflon. Ce dernier est ensuite placé au cœur du four à micro-ondes. La figure 2.2-B représente une photographie de l'intérieur du four à micro-ondes MARS-S contenant les 12 réacteurs qui servent à l'extraction. Pour toutes les extractions effectuées, la pression est maintenue à 15 PSI (pression atmosphérique).

Les différentes puissances des irradiations micro-ondes investiguées varient entre 20 et 100 W pour des durées d'irradiations micro-ondes variant entre 10 et 120 s. La température, mesurée par une sonde à infrarouge, est plongée dans un réacteur témoin et est programmée au niveau du four au début de chaque manipulation.

Pour toutes les expériences, la concentration initiale de molybdène(VI) est maintenue égale à 100 mg.L^{-1} . Le temps de décantation des deux phases est de 10 min dans le cas où le TBP ou le D2EHPA sont utilisés. Le rapport volumique des phases aqueuse et organique noté, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$, est maintenu à 1.

2.4.3.2. Extraction assistée par les irradiations ultrasons

L'appareil à ultrasons utilisé lors de cette étude est un sonificateur à ultrasons UP200S (Dr. Hielscher Company GmbH) d'une puissance de 200 Watts. Ce sonificateur est muni d'une sonde ultrasonore en titane d'une surface de $0,70 \text{ cm}^2$, qui par le biais d'un générateur de puissance, génère des ultrasons en son extrémité. La fréquence est fixée à une basse fréquence égale à 24 kHz, tandis que l'amplitude est réglable de 20 à 100%. Le nombre de cycle est réglé à 1, et ce pour toutes les expériences entreprises sous irradiations ultrasons. Une photographie de l'appareil à ultrasons est présentée par la figure 2.3 (Appendice C).

La sonotrode est plongée directement dans un récipient en verre de 200 mL contenant les deux phases aqueuse et organique à des concentrations préalablement définies. La sonotrode est placée de telle manière que sa partie inférieure soit juste à l'interface des deux phases et entraîne une irradiation directe du milieu. Là aussi, il est à noter que la température à l'intérieur du réacteur contenant les deux phases est suivie grâce à un thermocouple digital portable TM 65 de marque Crison (précision = $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$) relié à un enregistreur.

Il est à noter que pour toute cette étude la concentration initiale de molybdène(VI) est maintenue égale à 100 mg.L^{-1} . Le temps de décantation des deux phases aqueuse et organique est de 10 minutes dans le cas où le TBP ou le D2EHPA sont utilisés. Le rapport volumique des phases aqueuse et organique, noté $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$, est maintenu à 1.

2.4.3.3. Cinétique d'extraction du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et ultrasons

Pour mener à bien cette étude, plusieurs tests d'extractions du molybdène(VI) ont été réalisés à des durées d'agitations des deux phases différentes en utilisant les irradiations micro-ondes et ultrasons, et ce afin d'étudier de déterminer le temps d'équilibre de la réaction d'extraction du molybdène(VI).

2.4.3.3.1. Extraction du molybdène(VI) par le TBP

Les phases aqueuses sont composées des deux acides HCl et H₂SO₄ aux deux acidités 5 et 0,06 M, respectivement sous irradiations micro-ondes et à partir de HCl et H₂SO₄ aux deux acidités 1 et 0,06 M, respectivement sous irradiations ultrasons. Les phases organiques sont composées de TBP à 40% (v/v).

Les extractions du molybdène(VI) assistées par les irradiations micro-ondes ont été effectuées à une puissance de 20 W. Tandis que celles réalisées sous irradiations ultrasons ont été effectuées à une amplitude d'irradiations ultrasons de 20% et une fréquence de 24 kHz.

En extraction sous irradiations micro-ondes, pour des concentrations en HCl et en H₂SO₄ respectivement égales à 5 et 0,06 M, le temps d'exposition aux irradiations micro-ondes des deux phases est varié entre 10 et 80 s et entre 10 et 120 s, respectivement.

En extraction sous irradiations ultrasons, pour une concentration en HCl de 1 M, le temps de contact entre les phases est varié entre 5 et 60 s. Alors que pour une concentration en H₂SO₄ de 0,06 M, le temps de contact est varié entre 10 et 70 s.

Pour les puissances, les amplitudes et les durées d'irradiations envisagées, la température du mélange des deux phases mesurée par une sonde à infrarouge est dans l'intervalle de températures allant de 24 à 26 °C.

2.4.3.3.2. Extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA

Les cinétiques d'extractions du molybdène(VI) ont été étudiées à partir de H₃PO₄ aux deux acidités 0,34 et 0,50 M par le D2EHPA à 0,10 M, sous irradiations ultrasons. D'autres essais d'extractions du molybdène(VI) à partir de H₃PO₄ à 0,50 M par le D2EHPA à 0,10 M ont été réalisés sous irradiations micro-ondes.

La puissance des irradiations micro-ondes est maintenue égale à 20 W. Par ailleurs, sous irradiations ultrasons, l'amplitude et la fréquence des irradiations ultrasons ont été respectivement maintenues égales à 20% et 24 kHz.

Alors que lorsque le D2EHPA est utilisé, pour une concentration en H_3PO_4 de 0,50 M, le temps de contact entre les phases est varié entre 10 et 120 s dans le cas des extractions réalisées sous irradiations micro-ondes. En extraction sous irradiations ultrasons, et pour H_3PO_4 aux deux acidités 0,34 et 0,50 M, le temps de contact entre les phases est varié entre 5 et 60 s. Pour tout les temps d'irradiations étudiés, la température du mélange des deux phases mesurée par une sonde à infrarouge est dans l'intervalle de températures allant de 24 à 26 °C.

2.4.3.4. Influence de la puissance des irradiations micro-ondes

L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet de la puissance des irradiations micro-ondes sur l'extraction du molybdène(VI) pour des concentrations en phase aqueuse et organique préalablement définies, et où les rendements obtenus en extraction conventionnelle n'étaient pas très importants.

Nous avons effectué plusieurs manipulations d'extractions du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes en utilisant des puissances d'irradiation micro-ondes de 20, 40, 52, 60, 80 et 100 W correspondent à 5, 10, 20, 30 et 40% de la puissance maximale de l'équipement soit 400 W.

Les phases aqueuses initiales sont des solutions de molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} dilué dans des solutions contenant l'un des acides (HCl à 1 M ou bien H_2SO_4 à 0,10 M). Les phases organiques sont constituées de TBP à 40% (v/v). D'autres manipulations d'extractions du molybdène(VI) ont été conduites à partir de phases aqueuses contenant du H_3PO_4 à 0,50 M par des phases organiques constituées d'une solution de D2EHPA à 0,10 M.

Les temps d'exposition aux irradiations micro-ondes des différentes expériences sont fixés à 20 s pour les puissances étudiées. Cette durée est choisie soit égale ou supérieure d'un facteur de 2 par rapport au temps d'équilibre thermodynamique d'extraction du molybdène(VI).

La température du mélange des deux phases mesurée par une sonde à infrarouge après 20 s d'irradiations micro-ondes et pour les différentes puissances explorées est comprise entre 24 et 26 °C.

2.4.3.5. Influence de la concentration en acide sous irradiations micro-ondes

Sous irradiations micro-ondes, différentes expériences d'extractions liquide-liquide du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ ont été réalisées à partir de l'un des deux acides HCl ou bien H₂SO₄ à des concentrations allant de 0,50 à 1,80 M et de 0,06 à 2 M, respectivement. La phase organique est composée de TBP à 40% (v/v).

D'autres extractions du molybdène(VI) ont été conduites à partir de phases aqueuses contenant du H₃PO₄ à des concentrations variant entre 0,50 et 1 M et en utilisant une phase organique composée de D2EHPA à 0,10 M. Nous avons opté pour une faible puissance réellement appliquée des irradiations micro-ondes de 20 W afin d'éviter la surchauffe de nos phases aqueuse et organique. Les différents tests d'extractions du molybdène(VI) par le TBP ou le D2EHPA ont été réalisés en fixant le temps d'exposition aux irradiations micro-ondes à 20 s. Ce dernier temps est choisi de telle manière que la température des différents mélanges ne dépasse pas la valeur de 26 °C mesurée par la sonde à infrarouge.

2.4.3.6. Puissance dissipée par les irradiations ultrasons

Pour la détermination de la puissance thermique (acoustique) fournie au système par calorimétrie, et ce sous irradiations ultrasons, l'augmentation de la température initiale (T) du système est enregistrée en fonction du temps d'exposition aux irradiations ultrasons, et ce à l'aide d'un thermocouple digital portable TM 65 de marque Crison immergé dans le mélange des deux phases tout au long de l'expérience. De ce fait, l'équation 1.36 (cf. paragraphe 1.7.2.4, chap. 1), permet de calculer la puissance des irradiations ultrasonores dissipées P_{cal} (en W) dans une masse m d'un solvant (eau) (en kg) de chaleur spécifique ou de capacité thermique massique C_p égale à 4,18 J.kg⁻¹.K⁻¹ qui subit une élévation initiale de la température de dT (en K) pendant un temps d'irradiations ultrasons dt (en s).

Une quantité connue d'eau distillée (200 g) est introduite dans le réacteur, faiblement agité afin que la température soit uniforme, et est soumise à des irradiations ultrasons pendant un intervalle de temps dt (en s) (le réacteur n'étant pas thermostaté durant l'étalonnage).

La pente de l'évolution de la température au cours du temps permet de remonter à la puissance dissipée par les irradiations ultrasons, et ce pour une amplitude des irradiations ultrasons fixée à une valeur donnée A (%) au préalable.

2.4.3.7. Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons

L'objectif de cette étude est de tester l'effet des amplitudes des irradiations ultrasons sur le rendement d'extraction du molybdène(VI) comparativement au rendement obtenu dans le cas d'une extraction conventionnelle.

A cet effet, nous n'avons fait varier l'amplitude des irradiations ultrasons afin de pouvoir étudier leurs effets sur la réaction d'extraction du molybdène(VI). Pour cela, différentes valeurs d'amplitudes de la sonotrode variant de 30 à 80% sont testées.

L'extraction du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} a porté sur des phases aqueuses constituées par l'un des acides HCl à 1 M ou bien H_2SO_4 à 0,10 M et en utilisant une phase organique composée de TBP à 40% (v/v). D'autres extractions ont été effectuées à partir de H_3PO_4 à 0,50 M par du D2EHPA à 0,10 M. Pour les amplitudes des irradiations ultrasons variant entre 20 et 80%, les manipulations ont été aussi entreprises à partir de H_3PO_4 à 0,30 M par du D2EHPA à 0,04 M.

Pour toutes les extractions, les temps d'exposition aux irradiations ultrasons sont fixés à 20 s. Cette valeur est soit égale ou supérieure au temps d'équilibre thermodynamique de la réaction d'extraction du molybdène(VI). La température du mélange des deux phases aqueuse et organique mesurée par une sonde à infrarouge après 20 s d'irradiations ultrasons et pour les diverses amplitudes testées est comprise entre 24 et 26 °C.

2.4.3.8. Influence de la concentration en acide sous irradiations ultrasons

L'objectif de cette étude est d'étudier, sous irradiations ultrasons, l'influence de la concentration de divers acides (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) sur l'extraction du molybdène(VI).

Plusieurs extractions du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} dilué dans une phase aqueuse contenant l'un des acides minéraux balayant diverses fourchettes de concentrations en acides (HCl : 0,50 - 1,80 M et H_2SO_4 : 0,06 - 2 M) ont été effectuées sous irradiations ultrasons. Les phases organiques sont constituées de TBP à 40% (v/v).

D'autres manipulations d'extractions ont été conduites à partir de phases aqueuses contenant du H_3PO_4 à des concentrations allant de 0,50 à 1 M, et ce par des phases organiques constituées de D2EHPA à 0,10 M.

Les conditions opératoires de ces diverses expériences ont été fixées comme suit : puissance maximale des irradiations ultrasons de 200 W, fréquence de 24 kHz, amplitude de 20% et un cycle de 1.

Pour les extractions du molybdène(VI) par le TBP ou le D2EHPA, le temps d'exposition aux irradiations ultrasons est fixé à 20 s. Ce dernier temps est choisi de telle manière que la température des différents mélanges ne dépasse pas la valeur de $26 \text{ }^\circ\text{C}$ mesurée par la sonde à infrarouge.

2.4.4. Extraction conventionnelle

Les expériences d'extractions conventionnelles du molybdène(VI) en batch sont réalisées dans des ampoules à décanter cylindriques d'une capacité maximale de 125 mL. Un volume de 10 mL de phase aqueuse est introduit dans l'ampoule à décanter, et un même volume de phase organique est rajouté à la phase aqueuse. Les deux phases sont par la suite agitées en utilisant une secoueuse automatique de marque (Promax 1020, Heidolph Instruments, Schwabach, Germany) à une vitesse d'agitation constante (8,5-9 rpm) afin de permettre au mélange biphasique d'atteindre l'équilibre. La secoueuse permet d'agiter intimement une série de 3 ampoules à décanter dans des conditions identiques et reproductibles. Après un temps suffisant de décantation (obtention de deux phases claires avec une interface distincte), généralement environ 10 min, les deux phases sont séparées sans que la zone interfaciale ne soit prélevée. Les variations des volumes des deux phases avant et après extraction ont été supposées négligeables.

Hormis, l'étude concernant l'influence de la température, toutes les autres expériences ont été réalisées à une température ambiante ($T = 26 - 28 \text{ }^\circ\text{C}$) et à pression atmosphérique.

Après chaque opération d'extraction du molybdène(VI), les échantillons aqueux sont ensuite dilués dans de l'eau distillée et sont, par la suite, stockés dans des tubes en polyéthylène avant d'être dosés.

A priori des droites d'étalonnage aux différentes acidités ont été préparées par le biais de solutions standards. Dans le but de déterminer le rendement d'extraction en molybdène(VI), la concentration de molybdène(VI) en phase organique est calculée à partir de la différence entre les concentrations en molybdène(VI) dans les phases aqueuses avant et après extraction.

Il est à noter que chaque extraction du molybdène(VI) est menée dans les mêmes conditions opératoires avec une répétition successive de trois essais d'extractions. De plus, les échantillons des phases aqueuses diluées ont été analysés cinq fois chacun en vue de mesurer la fiabilité des analyses. Enfin, la teneur finale du molybdène(VI) dans la phase aqueuse est obtenue à partir d'une moyenne, dont l'écart-type relatif moyen (%) des concentrations n'a jamais dépassé 3%.

Les résultats exprimés en termes de rendements d'extractions du molybdène(VI) sont obtenus à $\pm 0,5\%$. Afin d'optimiser les conditions d'extraction du molybdène(VI) par le TBP et le D2EHPA, une étude paramétrique est menée.

Sur le plan pratique, en extraction conventionnelle, un temps d'agitation des deux phases ou d'extraction de 10 et 3 min pour les expériences qui sont conduites avec HCl ou bien H_2SO_4 , respectivement, et ce en utilisant le TBP à 40% (v/v) comme extractant.

En extraction conventionnelle, une durée d'agitation des deux phases aqueuse et organique de 15 min est choisie comme référence pour la réalisation des extractions ultérieures du molybdène(VI) à partir de H_3PO_4 par le D2EHPA. Concernant les deux autres acides soit HCl et H_2SO_4 , cette même durée d'agitation a été utilisée. Ce dernier temps d'agitation est largement supérieur à celui utilisé par d'autres auteurs [51, 74, 76, 77].

2.4.4.1. Cinétique d'extraction

Dans un procédé d'extraction liquide-liquide, la détermination du temps d'équilibre d'extraction est d'une importance capitale; c'est le temps au bout duquel l'équilibre de la réaction d'extraction d'un métal par un agent extractant donné, est atteint.

Avant l'étude systématique des autres paramètres caractérisant l'extraction du molybdène(VI), nous avons à déterminer le temps d'équilibre nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre.

Les phases aqueuses sont constituées de molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} dilué dans l'un des acides (HCl à 5 M, H_2SO_4 à 0,06 M et H_3PO_4 à 0,30 M). Tandis que les phases organiques sont constituées de TBP à 40% (v/v) ou bien de D2EHPA à 0,10 M. Dans le cas où le TBP à 40% (v/v) est utilisé, une série d'extraction est réalisée en faisant varier le temps d'agitation du système biphasique de 20 à 900 s dans le cas où HCl à 5 M est utilisé et entre 60 à 1200 s lorsque H_2SO_4 à 0,06 M est utilisé.

Concernant les extractions conduites avec le D2EHPA à 0,10 M, le temps d'agitation des deux phases aqueuse et organique est varié entre 30 à 1800 s, lorsque H_3PO_4 à 0,30 M est utilisé.

2.4.4.2. Etude paramétrique

2.4.4.2.1. Influence de la concentration en acide

En extraction liquide-liquide, il est nécessaire d'étudier l'effet de la concentration en acide sur le rendement d'extraction du métal, et ce afin de déterminer le domaine optimal de son extraction.

Une étude comparative de l'extraction du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} est menée, et ce à partir de diverses solutions aqueuses composées de divers acides minéraux (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4). Les différents intervalles d'acidités explorés en HCl sont compris dans les domaines de concentrations allant de 0,50 à 5 M, de 0,75 à 2 M et de 0,75 à 2,50 M, avec le TBP à 40% (v/v), le D2EHPA à 0,10 M et le mélange des deux extractants, respectivement. Les concentrations des deux acides H_2SO_4 et H_3PO_4 varient respectivement dans les larges plages de concentrations allant de 0,06 à 2 M et de 0,06 à 4 M, et ce en utilisant le TBP, le D2EHPA et leur mélange.

2.4.4.2.2. Influence de la concentration de l'extractant

Ces expériences consistent à examiner l'influence de la variation de la concentration en agent extractant (TBP ou D2EHPA) sur le rendement d'extraction du molybdène(VI).

Plusieurs essais d'extractions de molybdène(VI) ont été réalisés en faisant varier uniquement la concentration en TBP de 10 à 40% (v/v), soit entre 0,37 et 1,47 M, et celle du D2EHPA de 0,01 à 1 M. Tous les autres paramètres de la phase aqueuse sont, par ailleurs, maintenus constants. En effet, la phase aqueuse initiale est une solution de molybdène(VI) de concentration initiale constante et égale à 100 mg.L^{-1} diluée dans une solution contenant un acide minéral commercial (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4).

Les extractions liquide-liquide du molybdène(VI) ont été réalisées par des phases organiques constituées de TBP et deux phases aqueuses différentes, ont été utilisées, soit des phases aqueuses contenant HCl à 5 M ou bien H_2SO_4 à 0,06 M. Par contre, les extractions réalisées par des phases organiques constituées de D2EHPA, ont été effectuées avec des phases aqueuses constituées de HCl à 2,50 M, de H_2SO_4 à 0,06 M et de H_3PO_4 à 0,30 M.

2.4.4.2.3. Influence de la concentration initiale en molybdène(VI)

Il est apparu à travers l'étude bibliographique que la concentration du métal a un rôle important pour des raisons de polymérisations.

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale du molybdène(VI) sur le rendement de son extraction. Pour cela, nous avons fait varier uniquement la concentration initiale du molybdène(VI) dans la phase aqueuse de 10 à 100 mg.L^{-1} ($\approx 10^{-4}$ à 10^{-3} M). Le molybdène(VI), à ces diverses dernières concentrations, est initialement dilué dans une phase aqueuse contenant l'un des deux acides (HCl à 5 M ou bien H_2SO_4 à 0,06 M). Les expériences ont été réalisées par des phases organiques constituées de TBP à 40% (v/v).

D'autres expériences d'extractions du molybdène(VI) à des concentrations initiales variant entre 10 et 100 mg.L^{-1} ont été réalisées avec des phases aqueuses étant, cette fois, constituées par l'un des trois acides minéraux (HCl, H_2SO_4 ou bien H_3PO_4), et ce à des concentrations respectivement égales à 2,50, 0,10 et 0,30 M. Les phases organiques sont constituées de D2EHPA à 0,10 M.

2.4.4.2.4. Influence du rapport volumique des phases

Cette étude est réalisée en faisant varier seulement le rapport volumique des phases aqueuse et organique, noté $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$, et ce pour différentes valeurs allant de 1/2 à 4/1.

Les phases aqueuses sont des solutions de molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} préalablement diluées dans des phases aqueuses contenant l'un des deux acides (HCl à 5 M ou bien H_2SO_4 à 0,06 M). Les phases organiques sont constituées de TBP à 40% (v/v).

Nous avons mené d'autres extractions du molybdène(VI) avec des phases aqueuses constituées de molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} préalablement diluées dans l'un des trois acides (HCl à 2,50 M, H_2SO_4 à 0,10 M ou bien H_3PO_4 à 0,30 M). Les phases organiques sont constituées de D2EHPA à 0,10 M.

2.4.4.2.5. Influence de la température

Pour l'étude de l'effet de la variation de la température sur l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI), on met dans un bécher un volume de phase aqueuse (10 mL) et le même volume de phase organique. Le mélange des deux phases est chauffé en utilisant un agitateur magnétique à plaque chauffante (Agimatic-E, Selecta). Les extractions du molybdène(VI) ont été réalisées en variant seulement la température de chauffage du mélange des deux phases de 26 à 60 °C. La phase aqueuse contient du molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} dilué dans une solution aqueuse contenant HCl à 5 M ou bien H_2SO_4 à 0,06 M. La phase organique est constituée d'une solution de TBP à 40% (v/v).

D'autres extractions du molybdène(VI) ont été conduites en faisant varier uniquement la température de chauffage du mélange des deux phases de 26 à 55 °C. Les extractions du molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} sont effectuées à partir de solutions aqueuses contenant l'un des trois acides (HCl à 2,50 M, H_2SO_4 à 0,10 M ou bien H_3PO_4 à 0,06 M). La phase organique est constituée d'une solution de D2EHPA à 0,10 M. Hormis la température, tous les autres paramètres de l'extraction sont gardés constants.

2.4.5. Extraction conventionnelle par le mélange d'extractants TBP et D2EHPA

Après avoir étudié séparément les pouvoirs d'extraction du TBP et du D2EHPA, nous avons soumis les solutions aqueuses de molybdène(VI) à l'action des mélanges d'extractants soit le TBP et le D2EHPA classiquement utilisés, et ce afin de voir la possibilité d'une extraction synergique du molybdène(VI).

Les manipulations d'extractions liquide-liquide du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} ont été effectuées en faisant varier, dans une première étape, uniquement la concentration des acides investigués (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) dans des fourchettes de concentrations s'étalant de 0,75 à 2,50 M, de 0,06 à 2 M et de 0,06 à 4 M, respectivement. Les concentrations en TBP et en D2EHPA ont été maintenues égales à 40% (v/v) et 0,10 M, respectivement. Dans une seconde étape, d'autres extractions du molybdène(VI) ont été réalisées avec le mélange d'extractants en faisant varier, cette fois, seulement la concentration en D2EHPA entre 0,15 et 0,75 M, et en gardant la concentration en TBP égale à 40% (v/v). Il est à noter que les concentrations en HCl , en H_2SO_4 et en H_3PO_4 ont été maintenues égales à 1, 0,10 et 0,50 M, respectivement.

CHAPITRE 3

INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux relatifs à l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) à partir de divers milieux aqueux acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). Les extractions du molybdène(VI) sont effectuées par deux agents extractants organophosphorés, à savoir le phosphate de tributyle (TBP), l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) et leur mélange. Les acidités des phases aqueuses portées sur l'ensemble des figures et des tableaux sont les valeurs initiales avant la mise en œuvre de l'opération d'extraction. Les extractions du molybdène(VI) sont conduites en utilisant diverses nouvelles techniques d'extraction (extraction sous phase aérosol, extraction sous irradiations micro-ondes et ultrasons).

Les extractions du molybdène(VI) ont principalement pour but de tester les potentialités de ces nouvelles techniques dans le domaine de l'extraction liquide-liquide. En extraction conventionnelle, les concentrations en acides et en extractants utilisées lors des études cinétiques et paramétriques sont basés sur les résultats de quelques essais d'extractions préliminaires ayant donné des rendements appréciables. En utilisant les nouvelles technologies d'extraction, les concentrations en acides employés sont les concentrations qui ne permettent pas d'avoir une extraction quantitative du molybdène(VI).

3.1. Etude de l'extraction du molybdène(VI) par le TBP

Dans cette partie, un agent extractant organophosphoré solvant, à savoir le phosphate de tributyle ou TBP, est utilisé dans l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) à partir de divers milieux aqueux acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). Le but de cette partie est de tester les potentialités des nouvelles techniques d'extraction telles que (extraction sous phase aérosol, extraction sous irradiations micro-ondes et ultrasons) dans le domaine de l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI).

Nous avons voulu donc exploiter ces diverses nouvelles techniques d'extraction, et ce dans le but d'améliorer les rendements obtenus en utilisant l'extraction conventionnelle. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique est menée.

3.1.1. Etude cinétique d'extraction du molybdène(VI)

L'étude des cinétiques des réactions d'extractions des métaux en fonctions de divers paramètres physico-chimiques représente une étape importante pour le dimensionnement et la simulation des équipements industriels.

3.1.1.1. Etude comparative de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)

Les cinétiques d'extractions du molybdène(VI), obtenues en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, sont représentées graphiquement par les courbes de la figure 3.1.

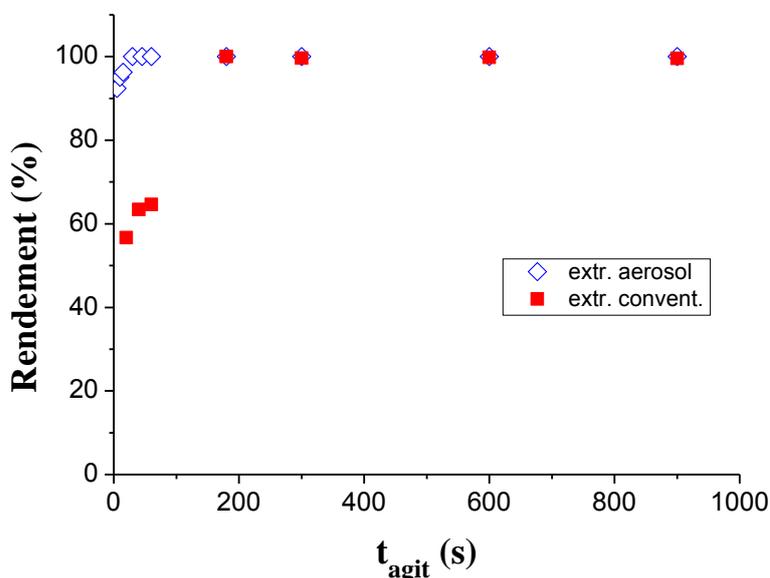


Figure 3.1 : Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), en extraction conventionnelle et en extraction sous phase aérosol. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 5 \text{ M}$, $[\text{TBP}] = 40\% \text{ (v/v)}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

En extraction sous phase aérosol comme en extraction conventionnelle, les allures des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) obtenues permettent de mettre en évidence deux étapes : la première étape qui est très rapide et où le rendement d'extraction du molybdène(VI) augmente d'une manière importante. La deuxième étape qui est relativement lente et où le rendement d'extraction du molybdène(VI) progresse lentement jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant à l'établissement de l'équilibre d'extraction. Dans cette dernière étape, le rendement est pratiquement constant.

La figure 3.1 montre, qu'en extraction sous phase aérosol, la cinétique est très rapide en début du processus. Au-delà d'un temps d'agitation des deux phases de 30 s, la cinétique devient plus lente. L'équilibre thermodynamique de la réaction d'extraction du molybdène(VI) par le TBP est atteint au bout d'une durée d'agitation de 30 s seulement correspondant à un rendement maximal de 100%.

Dans les mêmes conditions opératoires, ce temps d'équilibre est 6 fois moins faible que celui obtenu en utilisant l'extraction conventionnelle. La comparaison des rendements obtenus par les deux méthodes d'extraction utilisées, montre qu'au bout d'un temps d'agitation de 30 s (temps d'équilibre en extraction sous phase aérosol), le rendement est 40% plus grand en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle.

La figure 3.1 montre aussi, qu'en extraction conventionnelle, la cinétique d'extraction du molybdène(VI) devient de plus en plus lente au-delà d'un temps d'agitation (d'équilibre) de 180 s correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique de la réaction d'extraction du molybdène(VI) par le TBP. On remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 180 s correspondant à un rendement de 100% montrant ainsi que la totalité du molybdène(VI) a été alors extraite. Cet état d'équilibre est caractérisé par un palier et où la variation du rendement en fonction du temps d'agitation devient très faible.

En extraction conventionnelle, la figure 3.2 représente l'évolution du rendement d'extraction du molybdène(VI) à partir de H_2SO_4 à 0,06 M par du TBP à 40% (v/v) en fonction du temps d'agitation des deux phases aqueuse et organique.

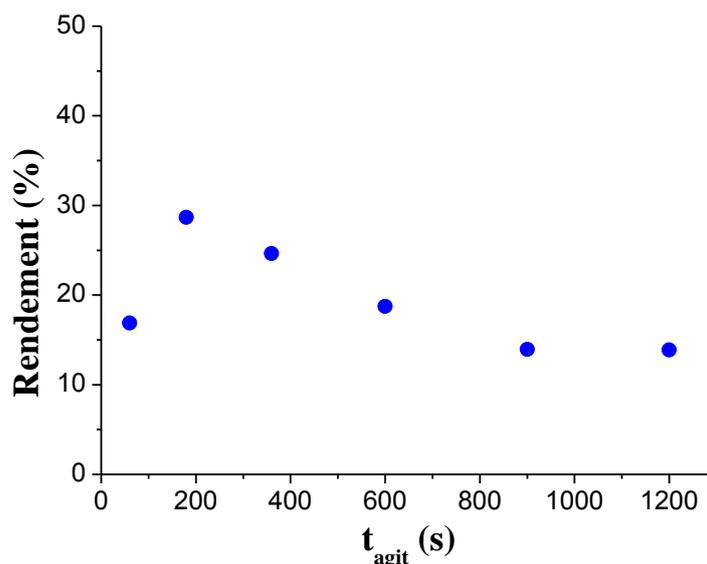


Figure 3.2 : Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), en extraction conventionnelle. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0,06 \text{ M}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'examen des résultats représentés par la figure 3.2, montre qu'en extraction conventionnelle, lorsque les extractions sont conduites à partir de H_2SO_4 à 0,06 M, dans ce cas aussi, la cinétique d'extraction du molybdène(VI) est aussi rapide au début du processus. En effet, lorsque le temps d'agitation est de 180 s, le rendement d'extraction du molybdène(VI) atteint une valeur maximale de 28,7%. Au-delà d'un temps d'agitation des deux phases de 180 s, les rendements diminuent régulièrement et d'une manière significative soit de 28,7 à 14%. Les rendements ont plutôt tendance à se stabiliser à une valeur minimale de 14%, et ce à partir d'un temps d'agitation de 900 s.

Les diminutions des rendements sont dues à la formation de complexes de molybdène(VI) en phases organiques qui sont peu stables et donc peu ou pas extractibles par le TBP. En d'autres termes, ces diminutions peuvent être expliquées par la compétition entre l'extraction du molybdène(VI) et celle de l'acide sulfurique. En effet, dans ces conditions, le TBP a une affinité plus grande pour H_2SO_4 que pour les ions de molybdène(VI) [4, 28, 79].

3.1.1.2. Etude comparative de la cinétique de l'extraction du molybdène(VI)

(sous irradiations micro-ondes et ultrasons)

La figure 3.3 illustre la comparaison des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) conduites en utilisant les irradiations micro-ondes et ultrasons, et ce pour différentes conditions opératoires.

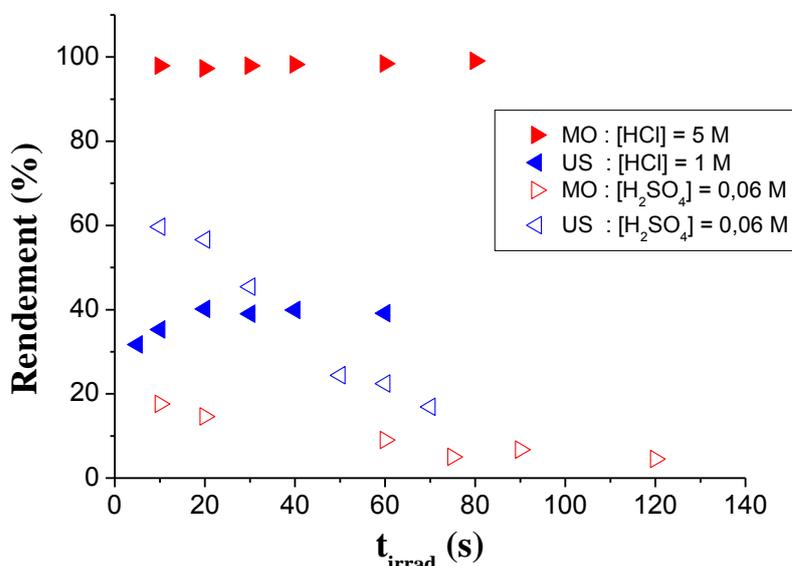


Figure 3.3 : Influence du temps des irradiations micro-ondes et ultrasons sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), comparaison entre l'extraction par irradiations micro-ondes et l'extraction par irradiations ultrasons. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $[TBP] = 40\%$ (v/v), MO : $[HCl] = 5 \text{ M}$, $[H_2SO_4] = 0,06 \text{ M}$, $P_{MO} = 20 \text{ W}$, $f_{MO} = 2,45 \text{ GHz}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, US : $[HCl] = 1 \text{ M}$, $[H_2SO_4] = 0,06 \text{ M}$, $P_{max US} = 200 \text{ W}$, $f_{US} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après la figure 3.3, les différentes extractions du molybdène(VI) à partir de HCl à 5 M par le TBP à 40% (v/v) assistées par les irradiations micro-ondes, montrent que les cinétiques sont plutôt rapides. Le système chimique TBP/HCl atteint l'équilibre pratiquement instantanément (au bout de 10 s seulement). On observe que le rendement d'extraction du molybdène(VI) est constant lorsque le temps d'exposition aux irradiations micro-ondes varie de 10 à 80 s. Pratiquement, l'extraction du molybdène(VI) est quantitative (*i.e.*, $R (\%) \cong 100\%$) au bout d'une durée d'irradiations micro-ondes de 10 s seulement, temps nécessaire pour que l'équilibre thermodynamique d'extraction du molybdène(VI) soit établi.

Par ailleurs, sous irradiations ultrasons, la figure 3.3 montre que, dans le cas de l'extraction du molybdène(VI) à partir de HCl à 1 M par du TBP à 40% (v/v), lorsque le temps d'exposition aux irradiations ultrasons est de 20 s, le rendement d'extraction est de 40%. La cinétique d'extraction du molybdène(VI) est donc un peu plus lente dans ce cas. L'équilibre d'extraction du molybdène(VI) caractérisé par un palier est atteint au bout d'une durée de 20 s seulement.

Pour le système TBP/HCl, où HCl est à 5 M et le TBP à 40% (v/v), l'effet positif des micro-ondes est exprimé en termes de temps d'équilibre qui est écourté d'un facteur de 18 sous irradiations micro-ondes par rapport à son homologue obtenu dans les conditions conventionnelles. Quant aux rendements en molybdène(VI) à l'équilibre, ils sont très élevés, voire pratiquement égaux à 100%.

L'évolution des rendements en molybdène(VI) obtenus lorsque la phase aqueuse est constituée par du H₂SO₄ à 0,06 M montre que ces derniers diminuent à partir d'une valeur maximale de 17,6%, obtenue pour un temps d'exposition aux irradiations micro-ondes de 10 s, jusqu'à une valeur beaucoup plus faible soit de 04,5%, obtenue pour une durée d'irradiations micro-ondes un peu plus longue soit de 120 s.

Par contre, sous irradiations ultrasons, le rendement d'extraction du molybdène(VI) à partir de H₂SO₄ à 0,06 M, diminue brusquement d'un rendement maximal de 59,7 à 16,9%, et ce lorsque le temps d'exposition aux irradiations ultrasons varie de 10 à 70 s. Cette diminution est due à une exposition prolongée des échantillons aux irradiations micro-ondes, et ce lorsque le temps d'exposition des mélanges aux irradiations ultrasons augmente de 10 à 70 s ou lorsque le temps d'exposition des mélanges aux irradiations micro-ondes augmente de 10 à 120 s. Ces diminutions peuvent être attribuées aux réactions de polymérisation du molybdène(VI) ainsi qu'à l'extraction compétitive de H₂SO₄.

En utilisant le système TBP/H₂SO₄, les rendements obtenus sous ultrasons sont nettement plus grands en comparaison à leurs homologues obtenus sous micro-ondes. Les rendements diminuent plus rapidement pendant les premiers instants sous irradiations ultrasons que sous irradiations micro-ondes. Les rendements obtenus sous irradiations ultrasons sont 3,4 fois plus grands que ceux obtenus sous irradiations micro-ondes, et ce pour un temps des irradiations de 10 s seulement.

L'écart entre les rendements obtenus sous irradiations ultrasons et micro-ondes diminue au fur et à mesure que le temps des irradiations augmente. Les diminutions des rendements ont été aussi observées par de nombreux auteurs [101, 103, 106, 107, 124, 125, 128, 133] lors de l'extraction de divers métaux tels que le cuivre, le chrome et le plomb, à partir de divers milieux acides. Dans leurs essais d'extractions, des temps des irradiations micro-ondes de 10 à 80 s ont été utilisés et où des rendements de plus de 50% ont été obtenus.

Par contre, pour le système TBP/H₂SO₄, l'effet positif des ultrasons est exprimé en termes de rendements en molybdène(VI) qui peuvent être 2 fois plus grands sous irradiations ultrasons qu'en extraction conventionnelle. Alors que le temps d'équilibre est réduit d'un facteur de 18 en extraction sous irradiations ultrasons qu'en extraction conventionnelle. Par contre, les rendements obtenus sous irradiations micro-ondes sont nettement inférieurs à leurs homologues obtenus en extraction conventionnelle.

Pour nos expériences ultérieures, les durées d'irradiations micro-ondes ou ultrasons nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique d'extraction du molybdène(VI) par le TBP ont été fixées à 20 s.

3.1.2. Modélisation des données cinétiques d'extractions du molybdène(VI)

Afin de modéliser les données cinétiques d'extractions liquide-liquide du molybdène(VI), nous avons adapté le modèle de Ho [134] utilisé dans le cas des systèmes hétérogène solide-liquide aux conditions de l'extraction liquide-liquide, et ce en remplaçant la quantité de matière adsorbée par le rendement d'extraction. Le temps d'adsorption est remplacé par le temps d'agitation des deux phases aqueuse et organique. Le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 que nous proposons, dans le cadre de l'extraction liquide-liquide, s'écrit :

$$R = \frac{k R_e^2 t}{1 + k R_e t} \quad \text{Equation 3.2}$$

La forme linéaire de l'équation ci-dessus est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{t}{R} = \frac{1}{k R_e^2} + \frac{t}{R_e} \quad \text{Equation 3.3}$$

Avec ;

k : constante de vitesse d'extraction du modèle cinétique de deuxième-ordre proposé (s^{-1}),

R : rendement d'extraction (%),

R_e : rendement d'extraction maximal à l'équilibre (%),

t : temps d'agitation des deux phases (s).

Pour une meilleure compréhension des phénomènes d'extraction, la forme linéaire du modèle cinétique de deuxième-ordre postulé a été utilisée pour modéliser les variations des rendements en fonction du temps d'agitation en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, et ce pour le système TBP/HCl. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.4. Le but de cette modélisation est la valorisation des données cinétiques obtenues pour différentes conditions expérimentales explorées.

Le traitement par régression linéaire des résultats permet la détermination des constantes de vitesse des réactions d'extraction du molybdène(VI) ainsi que des coefficients de corrélations des droites obtenues.

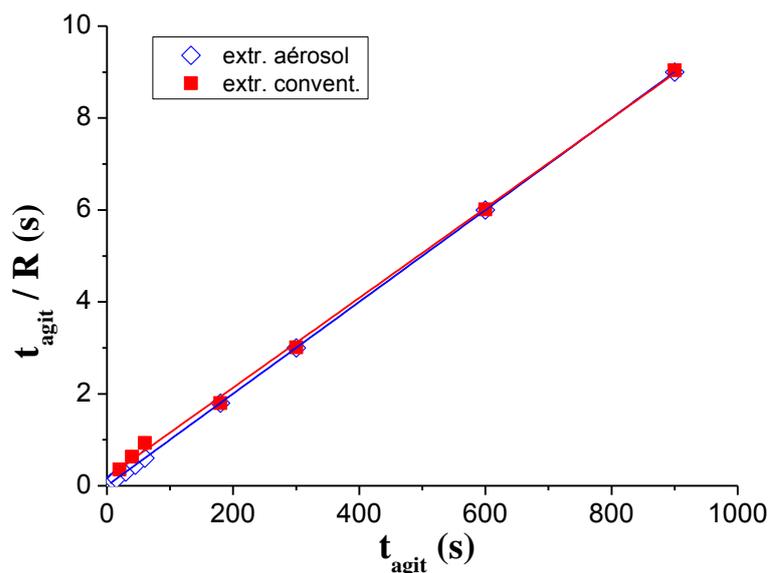


Figure 3.4 : Modélisation de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle en utilisant le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé. $[Mo]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $[HCl] = 5 \text{ M}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes la simulation par le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé.

Dans les présentes conditions expérimentales explorées, tous les points sont alignés et les linéarités des courbes obtenues attestent de l'applicabilité du modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 postulé. Les performances du modèle sont évaluées par la valeur du coefficient de corrélation R^2 . Les coefficients de corrélations des deux droites obtenues sont tous les deux égaux à 0,999 et donc très acceptables. Ces résultats nous indiquent que le modèle cinétique proposé permet de représenter avec une bonne aisance les cinétiques d'extractions du molybdène(VI) en utilisant les deux modes d'extractions.

Les pentes et les ordonnées aux origines des deux droites obtenues permettent de calculer les valeurs des constantes de vitesse des réactions d'extraction du molybdène(VI) par le TBP. Ces valeurs sont égales à $4,35 \cdot 10^{-2}$ et $53,30 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, respectivement. La constante de vitesse en extraction sous phase aérosol est 82 fois plus grande que celle obtenue en extraction conventionnelle. Ces résultats montrent que la cinétique d'extraction du molybdène(VI) est très rapide en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle.

Il est à noter que les données cinétiques obtenues ont été aussi modélisées au moyen des modèles de deuxième-ordre de type 2, 3 et 4 adaptés à partir du modèle de Ho [134]. D'après les linéarisations (non représentées ici), ces modèles mathématiques se révèlent non valables pour décrire nos résultats expérimentaux. En effet, les coefficients de corrélations des différentes droites obtenues : $1/R = f(1/t)$ (type 2), $R = f(R/t)$ (type 3) et $R/t = f(R)$ (type 4) sont jugés pas très satisfaisants.

3.1.3. Etude paramétrique de l'extraction conventionnelle du molybdène(VI)

Des essais préliminaires d'extractions conventionnelles du molybdène(VI) à partir de divers milieux acides par le TBP à 40% (v/v) ont été réalisés en faisant varier la concentration initiale en molybdène(VI), le rapport volumique des phases aqueuse et organique et la température du mélange des deux phases.

3.1.3.1. Influence de la concentration initiale en molybdène(VI)

Cette étude a concerné l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} à partir de deux milieux acides l'un composé de HCl à 5 M et l'autre de H_2SO_4 à 0,06 M. La phase organique est composée de TBP à 40% (v/v).

L'effet de la concentration initiale en molybdène(VI) dans la phase aqueuse a été étudié en variant ses concentrations initiales de 10 à 100 mg.L⁻¹ tandis que tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure 3.5.

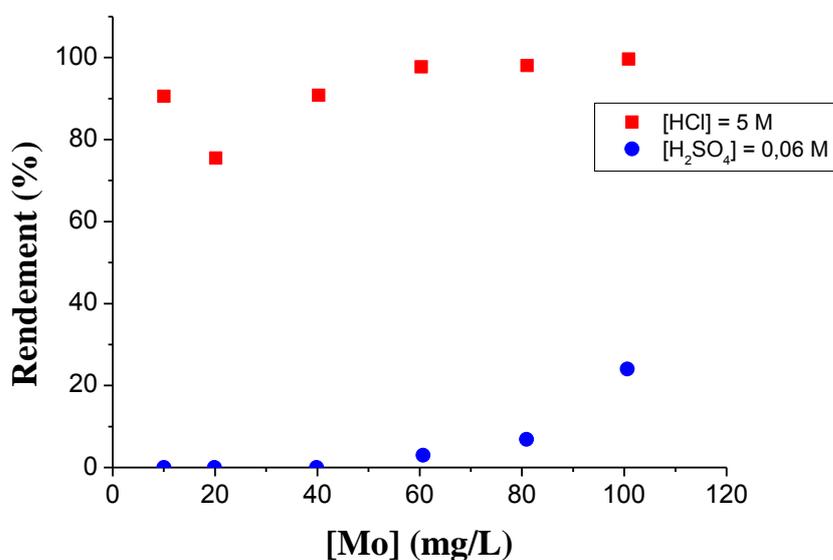


Figure 3.5 : Influence de la concentration initiale du molybdène(VI) sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir des acides minéraux (HCl, H₂SO₄). [TBP] = 40% (v/v), t_c (HCl) = 10 min., t_c (H₂SO₄) = 3 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C.

Les résultats obtenus sur la figure 3.5 montrent que :

- ✓ Le rendement d'extraction du molybdène(VI) est influencé par la variation de la concentration initiale en molybdène(VI).
- ✓ Pour des phases aqueuses constituées de HCl à 5 M, lorsque la concentration initiale du molybdène(VI) croît de 10 à 100 mg.L⁻¹, le rendement augmente légèrement de 90,6 pour atteindre une valeur maximale de 99,6%, respectivement.
- ✓ Alors que pour des phases aqueuses constituées de H₂SO₄ à 0,06 M, le rendement est très peu élevé, voire pratiquement nul pour des concentrations initiales en molybdène(VI) comprises entre 10 et 40 mg.L⁻¹.
- ✓ On peut signaler une légère variation du rendement avec la concentration initiale en molybdène(VI) uniquement pour des concentrations en

molybdène(VI) plus grandes que 40 mg.L^{-1} . En effet, le rendement n'augmente que légèrement qu'à partir d'une concentration initiale en molybdène(VI) de 60 mg.L^{-1} pour atteindre une valeur maximale de 24%, et ce lorsque la concentration initiale en molybdène(VI) est de 100 mg.L^{-1} .

Notant que pour chacun des deux acides HCl à 5 M et H_2SO_4 à 0,06 M, Il est donc préférable d'utiliser une concentration initiale en molybdène(VI) de 100 mg.L^{-1} , et ce afin d'obtenir un rendement d'extraction en molybdène(VI) assez important.

Les augmentations des rendements avec l'augmentation de la concentration initiale en molybdène(VI) enregistrées dans quelques conditions sont tributaires de la polymérisation des ions molybdates. Nous avons pu constater également dans la bibliographie que ce phénomène correspondait à une présence de formes polymérisées en phase aqueuse (équilibres 1-9 à 1-11) (cf. paragraphe 1.1.3., chap. 1) [4, 20, 21, 27, 28].

De même, nos résultats ne concordent pas exactement avec ceux reportés par Jörger et Kolarik [42] qui ne notent aucune variation du coefficient de distribution lorsque la concentration initiale du molybdène(VI) en phase aqueuse varie.

3.1.3.2. Influence du rapport volumique des phases

En extraction conventionnelle, les rendements d'extractions du molybdène(VI) obtenus à partir de divers milieux aqueux acides (HCl, H_2SO_4) par le TBP, et ce pour les divers rapports volumiques des phases aqueuse et organique, notés $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$, sont indiqués sur la figure 3.6, à titre de comparaison.

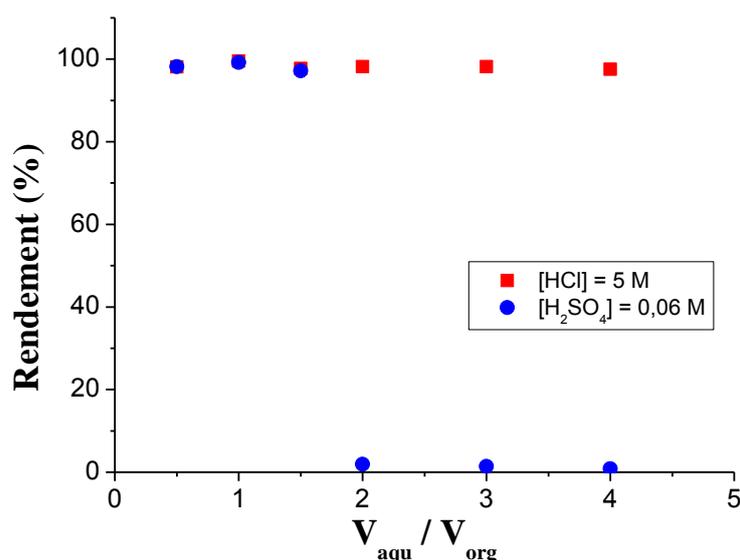


Figure 3.6 : Influence du rapport volumique des phases aqueuse et organique sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir des acides minéraux (HCl, H₂SO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [TBP] = 40% (v/v), t_c (HCl) = 10 min., t_c (H₂SO₄) = 3 min., T = 26-28 °C.

Dans le cas des extractions du molybdène(VI) conduites à partir de H₂SO₄, on observe que la variation de $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ influe d'une manière significative sur le rendement d'extraction. A cet effet, l'examen des résultats représentés par la figure 3.6, montre que pour H₂SO₄ à 0,06 M, lorsque $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ varie de 0,5 à 2, les rendements sont très grands et sont égaux à une valeur moyenne de 98,3%. Par contre, lorsque le rapport $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ varie de 2 à 3, les rendements chutent considérablement de 97,1 à 01,4%, respectivement et restent pratiquement constants à cette dernière valeur de rendement lorsque $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ croît jusqu'à la valeur de 4. Alors que pour HCl à 5 M, lorsque le rapport $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ augmente de 0,5 à 4, les rendements restent pratiquement inchangés. Ils sont très importants, soit pratiquement égaux à 98,3%.

Au vu de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons affirmer qu'en utilisant du TBP à 40% (v/v), et en faisant varier le rapport $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ de 2 à 4, les meilleurs rendements sont obtenus avec les deux acides minéraux dans l'ordre décroissant suivant : HCl > H₂SO₄.

3.1.3.3. Influence de la température

Une étude de l'influence de la température sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène à 100 mg.L^{-1} en milieu acide a été réalisée en utilisant le TBP à 40% (v/v), dans des intervalles de températures allant de $26 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

D'après la figure 3.7, l'augmentation de la température de 26 à $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ n'a aucune influence notable sur les rendements lorsque ce dernier est extrait à partir de phases aqueuses composées de HCl à 5 M . Dans le domaine de températures investiguées, le rendement est pratiquement de 100% indiquant que l'extraction du molybdène(VI) est alors quantitative.

Dans le cas des extractions du molybdène(VI) effectuées à partir de H_2SO_4 à $0,06 \text{ M}$, la figure 3.7 montre que l'augmentation de la température de 26 à $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ engendre une légère diminution du rendement, de 24 à 18% , respectivement.

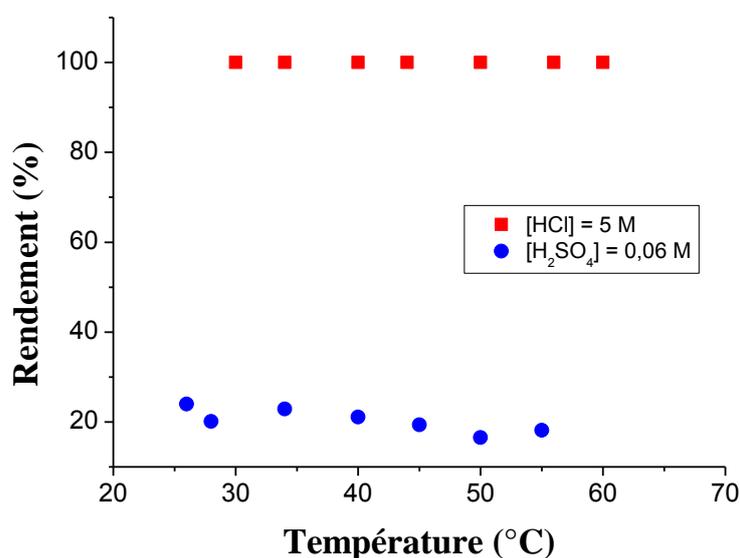


Figure 3.7 : Influence de la température sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir de divers acides (HCl, H_2SO_4). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TBP}] = 40\%$ (v/v), $t_c (\text{HCl}) = 10 \text{ min.}$, $t_c (\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ min.}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

La réaction d'extraction du molybdène(VI) est donc plus favorable à de faibles températures. Les décroissances des rendements observées peuvent être attribuées à la diminution de la viscosité de la phase organique avec l'augmentation de la température [4]. L'accroissement de la température devrait favoriser la solubilité du molybdène(VI) dans la phase organique.

Donet [4] attribue la diminution de l'extraction à l'existence de complexes polymérisés anioniques (octomolybdates) du molybdène(VI) en solution aqueuse qui seraient des espèces peu extractibles par le TBP. La diminution du rendement avec l'augmentation de la température rejoint celle observée par plusieurs auteurs [4, 26, 28, 70, 79, 88].

D'après les résultats, une concentration initiale en molybdène(VI) de 100 mg.L^{-1} , un rapport volumique des phases aqueuse et organique de 1 et une température de $26 \text{ }^\circ\text{C}$, ont permis d'obtenir un rendement d'extraction très important en molybdène(VI). Ces valeurs seront choisies pour la suite de nos expériences.

3.1.3.4. Calcul des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques (variation de l'enthalpie libre molaire notée ΔH , variation de l'énergie libre de Gibbs molaire notée ΔG et la variation d'entropie molaire notée ΔS) associés à l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} à partir de H_2SO_4 à $0,06 \text{ M}$ par le TBP à 40% (v/v), ont été déterminées à l'aide des équations 1.24 à 1.26 (cf. paragraphe 1.6.2., chap. 1), respectivement.

En portant $\ln D$ en fonction de $1000/T$, où D désigne le coefficient de distribution du molybdène(VI), nous obtenons la figure 3.8. Dans les présentes conditions expérimentales examinées, la linéarité de la courbe obtenue atteste de l'applicabilité de la loi de Van't Hoff [58, 59]. Nous observons effectivement une droite dont la pente permet de calculer la valeur de la variation de l'enthalpie libre molaire de la réaction d'extraction du molybdène(VI), et qui est égale à $-9,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou bien $-2,39 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La valeur négative de ΔH obtenue reflète donc la nature exothermique de l'extraction du molybdène(VI).

Dans le cas des essais d'extractions conduits avec H_2SO_4 à 0,06 M, l'augmentation de la température a plutôt tendance à déplacer l'équilibre d'extraction du molybdène(VI) vers la gauche d'après le principe de Le Chatelier. L'équilibre d'extraction du molybdène(VI) est donc défavorisé par une augmentation de la température [28, 71].

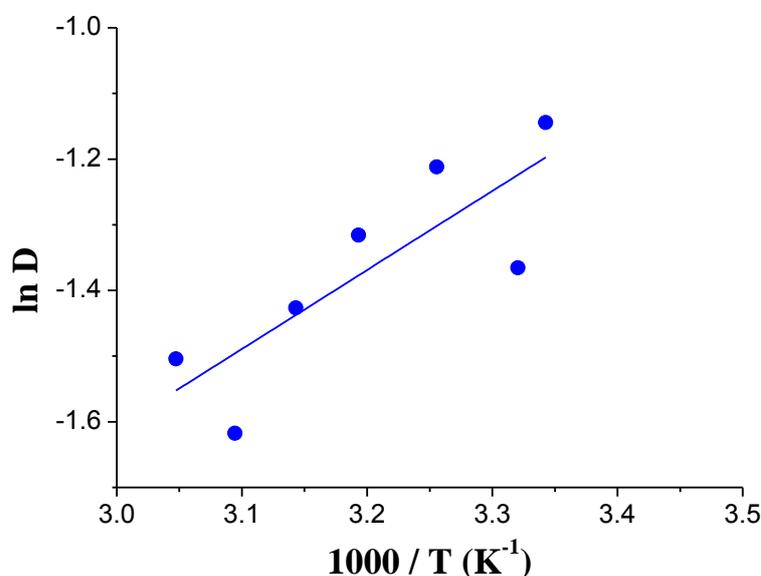


Figure 3.8 : Variation de $\ln D$ en fonction de $1000/T$ lors de l'extraction du molybdène(VI). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,06 \text{ M}$, $[\text{TBP}] = 40\% \text{ (v/v)}$, $t_c = 3 \text{ min.}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

Comparativement, la valeur de la variation de l'enthalpie libre molaire de la réaction d'extraction du molybdène(VI) à partir de H_2SO_4 à 0,60 M trouvée est 1,5 fois plus grande à celle trouvée par Dai et al. [71] lors de l'extraction du molybdène(VI) par des sulfoxides à partir d'un milieu chlorhydrique. Elle est aussi 7,5 fois plus grande à celle trouvée par Alamdari et Sadrnezhaad [28] lors de l'extraction du molybdène(VI) par le TBP à partir d'un milieu sulfurique.

La valeur numérique de la variation de l'enthalpie libre molaire de la réaction d'extraction obtenue dans ce travail varie d'un auteur à l'autre [28, 71]. En effet, les variations observées sont dues à la température de la réaction, à la nature des extractants employés et à la nature des différents diluants utilisés.

Les valeurs numériques des paramètres thermodynamiques ΔG et ΔS obtenues à diverses températures sont reportées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Valeurs numériques des grandeurs thermodynamiques ΔG et ΔS en fonction de la température. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,06 \text{ M}$, $[\text{TBP}] = 40\% \text{ (v/v)}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

Température (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
299,16	2,846	-0,04
301,16	3,419	-0,04
307,16	3,095	-0,04
313,16	3,426	-0,04
318,16	3,774	-0,04
323,16	4,346	-0,04
328,16	4,104	-0,04

Les valeurs numériques positives des variations de l'énergie libre de Gibbs molaire de la réaction d'extraction du molybdène(VI) notées ΔG consignées dans le tableau 3.1 montrent que le processus d'extraction du molybdène(VI) n'est pas thermodynamiquement spontané pour l'ensemble des températures utilisées. L'extraction du molybdène(VI) n'est alors pas thermodynamiquement favorable.

Du point de vue entropique, on observe que la variation d'entropie molaire de la réaction d'extraction du molybdène(VI) à partir de H_2SO_4 à 0,60 M notée ΔS est négative. En effet, pour des variations de températures comprises entre 299,16 et 328,16 K, la valeur de ΔS est constante et égale à $-0,04 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Du point de vue thermodynamique, les valeurs négatives de ΔS indiquent que le désordre des ions de molybdène(VI) diminue au cours de la réaction d'extraction du molybdène(VI) par le TBP.

Les évolutions des paramètres thermodynamiques d'extraction du molybdène(VI) obtenues dans cette étude ont été signalées auparavant lors des travaux de Dai et al. [71]. En revanche, la valeur de l'entropie obtenue par Alamdari et Sadrnezhad [28] est par contre beaucoup plus faible que celle obtenue lors de nos essais expérimentaux vue que les conditions expérimentales ne sont pas identiques.

3.1.4. Influence de la concentration en acide

L'acidité de la phase aqueuse joue un rôle très important dans l'extraction des ions de molybdène(VI) et sur la prédominance des espèces de molybdène(VI) présentes en solution.

3.1.4.1. Influence de la concentration en acide (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)

En extraction sous phase aérosol, les extractions du molybdène(VI) ont été conduites en utilisant HCl. En extraction conventionnelle, les diverses extractions du molybdène(VI) ont été conduites à partir de trois acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). Les diverses extractions ont été réalisées pour une concentration initiale de molybdène(VI) de 100 mg.L⁻¹, et ce en utilisant du TBP à 40% (v/v). Les résultats obtenus sont représentés par les figures 3.9 et 3.10 ci-après.

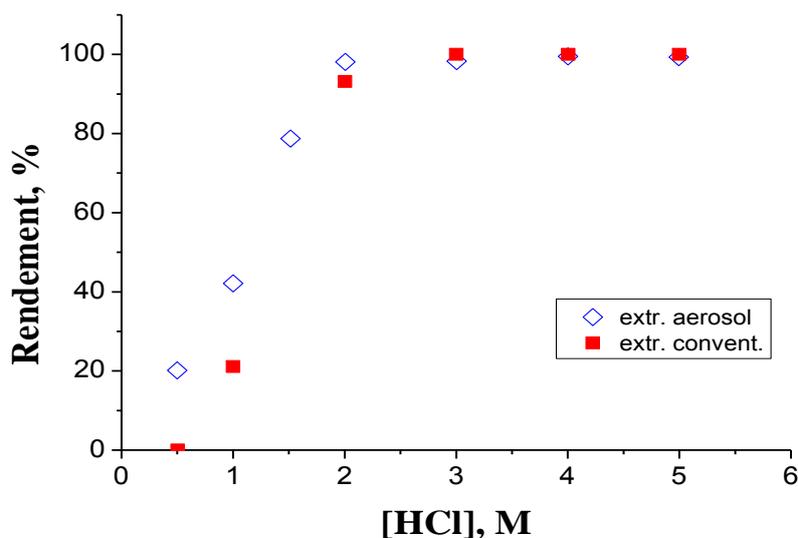


Figure 3.9 : Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), en utilisant l'extraction conventionnelle et l'extraction sous phase aérosol. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[TBP] = 40\% \text{ (v/v)}$, $t_a = 60 \text{ s}$, $t_c = 10 \text{ min.}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.

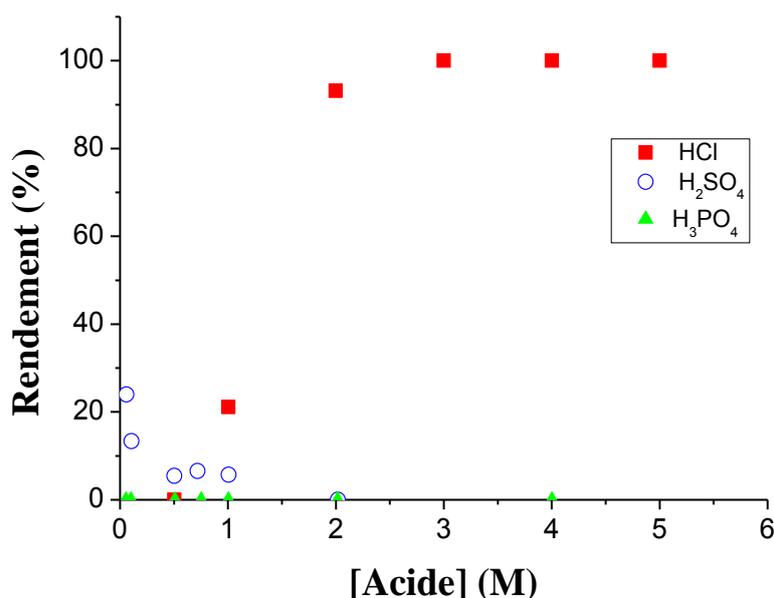


Figure 3.10 : Influence de la concentration des acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) sur le rendement d'extraction conventionnelle en molybdène(VI), en utilisant du TBP à 40% (v/v). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, t_c (HCl) = 10 min., t_c (H₃PO₄) = 10 min., t_c (H₂SO₄) = 3 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C.

A titre de comparaison, nous avons également représenté sur la figure 3.9 les évolutions du rendement d'extraction du molybdène(VI) en fonction de la concentration en HCl, respectivement, et ce pour les deux modes d'extractions. Nous pouvons constater que les courbes obtenues ont une même allure et des valeurs de rendements comparables pour des concentrations en HCl supérieures à 2 M.

La figure 3.9 permet de mettre en évidence deux domaines d'influence, selon la concentration de HCl. Comparativement, il est à noter que de plus grandes valeurs de rendements ont été obtenues en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle, et ce particulièrement dans le domaine de concentrations en acide qui s'étend de 0,50 à 1 M. Il est à souligner que pour une acidité en HCl de 0,50 M, le molybdène(VI) peut être extrait avec un rendement de 20,2% en extraction sous phase aérosol alors que son rendement d'extraction est pratiquement nul en extraction conventionnelle.

Par contre, pour une concentration en HCl de 1 M, le rendement obtenu en extraction sous phase aérosol est pratiquement deux fois plus grand que celui obtenu en extraction conventionnelle, soit égal à 21%. Au-delà d'une concentration en HCl de 2 M, les rendements obtenus par les deux modes d'extractions sont pratiquement les mêmes.

La figure 3.10 nous révèle que la nature et la concentration du milieu acide exploré ont une incidence directe sur le rendement d'extraction du molybdène(VI).

En extraction conventionnelle, les résultats portés par la figure 3.10 montrent que le rendement augmente de 0 à 100% lorsque la concentration en HCl augmente de 0,5 à 3 M. Un plateau est observé correspondant à un rendement de 100% lorsque la concentration en HCl varie de 3 à 5 M. Les augmentations des rendements avec les concentrations en HCl rejoignent celles de Jörger et Kolarik [42] et ceux de Sato [79].

En considérant l'espèce neutre majoritaire dans le domaine de concentrations en acide allant de 0,5 à 3 M, la réaction d'extraction du molybdène(VI) par le TBP est représentée sur la base du principe d'extraction par solvation. Le mécanisme d'extraction du TBP consiste à former des liaisons de coordination entre l'oxygène P=O et les cations métalliques de molybdène(VI) à extraire selon l'équilibre chimique 1.12 (cf. paragraphe 1.4.3, chap. 1) noté ici par l'équilibre 3.1 ci-après [1, 4, 31, 37, 38, 40] :



où n et m désignent des coefficients stœchiométriques.

En extraction conventionnelle, une augmentation de la concentration de H₂SO₄ dans la phase aqueuse défavorise l'extraction du molybdène(VI). En effet, lorsque la concentration de H₂SO₄ augmente de 0,06 à 2 M, on assiste plutôt à des diminutions des rendements respectivement de 24 à 0%. Par contre, lorsque la concentration en H₃PO₄ varie de 0,06 à 4 M le rendement d'extraction est pratiquement nul (fig. 3.10).

Les diminutions des rendements avec les augmentations des concentrations en H_2SO_4 ou la constance des rendements avec l'augmentation de H_3PO_4 peuvent être dues à une compétition entre les ions métalliques de molybdène(VI) et les protons du milieu acide à se fixer sur les atomes d'oxygène du TBP. Dans les domaines des acidités en H_2SO_4 et en H_3PO_4 explorées, les chutes des rendements sont donc plutôt dues à l'intervention de l'équilibre d'extraction de l'acide. La diminution du rendement d'extraction du molybdène(VI) en fonction de l'augmentation de la concentration de H_2SO_4 rejoint celle obtenue par de nombreux auteurs [28, 80, 88].

D'après le diagramme de répartition du molybdène(VI) établi par Basualto et al. [22] (fig. 1.1, paragraphe 1.1.3, chap. 1), le rendement maximal obtenu dans l'intervalle de concentrations explorées en HCl allant de 3 à 5 M est dû à la présence de l'espèce prédominante et stable soit l'ion molybdyle MoO_2^{2+} .

Les courbes obtenues (Fig. 3.9 et 3.10) montrent que l'extraction du molybdène(VI) est favorisée dans un milieu fortement concentré en HCl. D'après le diagramme établi par Basualto et al. [22] (Fig. 1.1, cf. chap. 1), l'espèce MoO_2^{2+} est prédominante dans ce milieu, ce qui explique les rendements élevés aux concentrations élevées en HCl. Dans les milieux moins acides, les espèces prédominantes sont chargées négativement et ne sont donc pas extraites par le TBP.

Les espèces anioniques tels que MoO_4^{2-} , HMoO_4^- et des espèces neutres telle que H_2MoO_4 sont plutôt prédominantes dans le faible domaine de concentrations en HCl allant de 0,5 à 3 M. Dans ce dernier domaine d'acidité, le rendement d'extraction du molybdène(VI) n'est pas très important comparativement à un rendement de 100% obtenu pour un intervalle de concentrations en HCl allant de 3 à 5 M (fig. 3.9 et 3.10).

En effet, la forte concentration des protons provenant de la dissociation de HCl favorise la formation de groupements cationiques, à fortiori MoO_2^{2+} extractible par le TBP. Ces résultats vont aussi dans le même sens que ceux mentionnés par de nombreux auteurs [42, 76, 79, 84].

3.1.4.2. Influence de la concentration en acide sous irradiations micro-ondes

L'examen des résultats représentés par la figure 3.11 montre que l'augmentation de la concentration en HCl favorise l'extraction du molybdène(VI). En effet, lorsque la concentration en HCl augmente de 0,50 à 1,80 M, le rendement d'extraction du molybdène(VI) augmente considérablement de 07,9 à 63,4%, respectivement, et ce lorsque le TBP à 40% (v/v) est utilisé. L'effet positif de l'augmentation de la concentration en HCl a engendré une augmentation du rendement d'extraction d'un facteur de 8. Ces résultats sont en accord avec la loi de Le Chatelier régissant les équilibres thermodynamiques. Par contre, les rendements obtenus à partir de H₂SO₄ par du TBP à 40% (v/v) sont insignifiants et leurs très faibles diminutions sont dues aux phénomènes de compétitions entre l'extraction du molybdène(VI) avec celle de l'acide sulfurique.

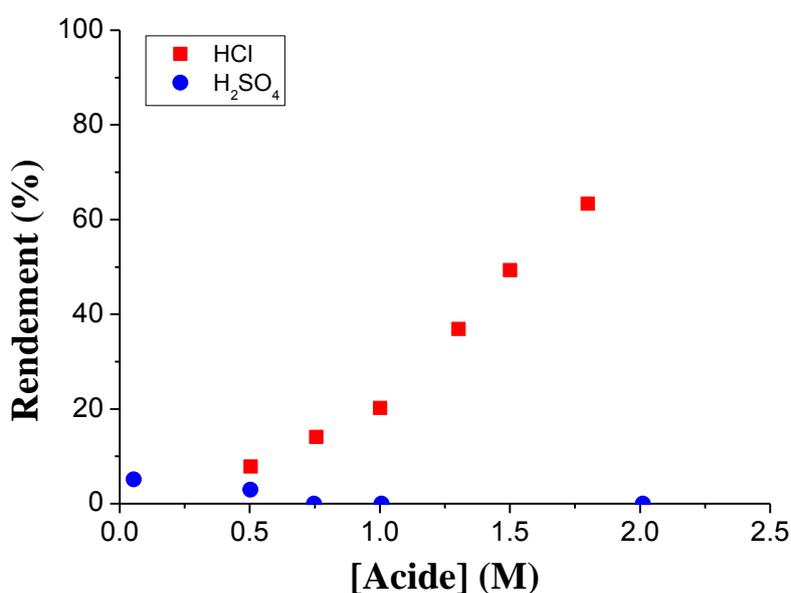


Figure 3.11 : Influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄) sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du TBP à 40% (v/v), [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, V_{aqu}/V_{org} = 1, sous irradiations micro-ondes, P_{MO} = 20 W, f_{MO} = 2,45 GHz, t_{irrad MO} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C.

En effet, lorsque la concentration en H₂SO₄ augmente de 0,06 à 0,50 M, le rendement diminue légèrement de 05,1 à 03%, respectivement, et reste très peu élevé, voire pratiquement nul lorsque la concentration en H₂SO₄ augmente jusqu'à 2 M.

Les rendements obtenus en utilisant du H_2SO_4 à des concentrations allant de 0,06 à 2 M sont pratiquement négligeables et sont beaucoup moins importants que ceux obtenus en utilisant du HCl à des concentrations allant de 0,5 à 1,8 M. L'extraction du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes paraît donc plus avantageuse en utilisant dans cet ordre les systèmes TBP/HCl et TBP/ H_2SO_4 .

3.1.4.3. Influence de la concentration en acide sous irradiations ultrasons

La figure 3.12 montre, sous irradiations ultrasons, la variation du rendement d'extraction en molybdène(VI) en fonction de la concentration de divers acides (HCl, H_2SO_4) en utilisant du TBP à 40% (v/v).

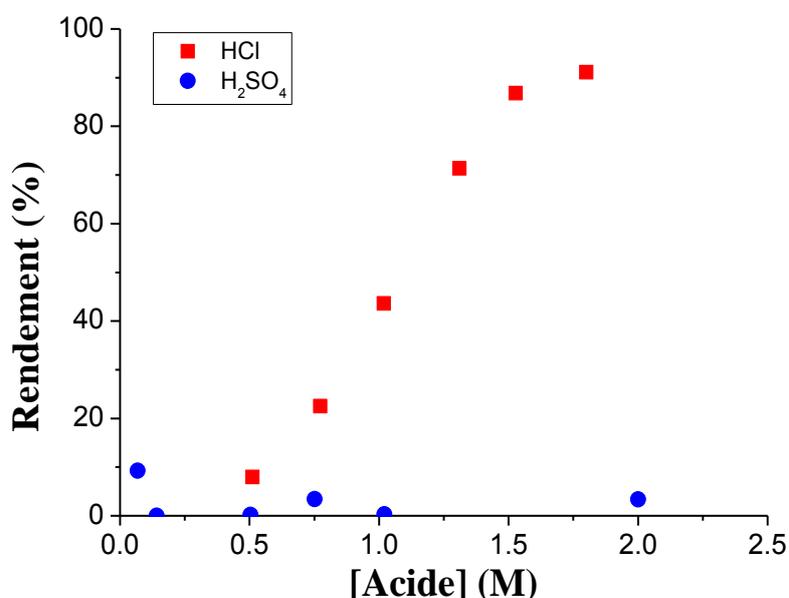


Figure 3.12 : Influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl, H_2SO_4) sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du TBP à 40% (v/v), $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, sous irradiations ultrasons, $P_{\text{max US}} = 200 \text{ W}$, $f_{\text{US}} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $t_{\text{irrad US}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nous retiendrons de l'allure de la courbe obtenue que l'extraction du molybdène(VI) est clairement d'autant plus importante que la concentration en HCl est importante. En effet, lorsque la concentration en HCl augmente de 0,50 à 1,80 M, le rendement augmente d'une manière considérable de 07,9 à 91%, respectivement. L'effet positif de l'augmentation de la concentration en HCl a entraîné une augmentation du rendement d'un facteur de 11,5.

En revanche, il est à noter que lorsque la concentration en H_2SO_4 augmente de 0,06 à 0,14 M, le rendement diminue légèrement de 09,2 à 0%, respectivement. Ces rendements sont par contre insignifiants et leurs faibles diminutions sont dues aux phénomènes de compétitions entre l'extraction du molybdène(VI) avec celle de l'extraction de l'acide sulfurique. Il est à noter qu'aucune extraction notable du molybdène(VI) n'est obtenue lorsque l'acidité croît de 0,14 à 2 M.

La figure 3.12 montre que pour un même domaine de concentrations en chacun des deux acides soit entre 0,5 et 1 M, le rendement maximal d'extraction en molybdène(VI) est de 43,6% obtenu pour une concentration en HCl de 1 M. Par contre, un rendement minimal de 8% est obtenu pour une concentration en HCl de 0,50 M. Par contre, les rendements sont nuls pour des concentrations en H_2SO_4 variant entre 0,5 et 1 M.

Dans un même domaine de concentrations en chacun des deux acides soit entre 0,50 et 1 M, l'extraction du molybdène(VI) sous irradiations ultrasons paraît donc plus avantageuse en utilisant dans cet ordre les systèmes TBP/HCl et TBP/ H_2SO_4 .

3.1.5. Comparaison entre l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) avec les méthodes d'extraction du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et ultrasons

Une étude comparative des méthodes d'extraction du molybdène(VI) assistées par les irradiations micro-ondes et ultrasons à celle utilisant l'extraction conventionnelle a été réalisée en utilisant du TBP à 40% (v/v). Les acidités des phases aqueuses ayant permis d'obtenir des rendements faibles en extraction conventionnelle sont utilisées pour effectuer les tests d'extractions du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et ultrasons.

3.1.5.1. Influence de la concentration en acide chlorhydrique

Pour les trois techniques d'extraction investiguées, l'augmentation de la concentration en HCl dans la phase aqueuse a une incidence directe sur le rendement d'extraction du molybdène(VI) (fig. 3.13). En effet, lorsque la concentration en HCl augmente de 0,50 à 1,80 M, nous assistons à une élévation sensible du rendement pour les trois modes d'extractions. Au vue de l'ensemble des résultats obtenus, les rendements obtenus sous irradiations ultrasons sont, par contre, pratiquement du même ordre de grandeur que ceux obtenus en extraction conventionnelle.

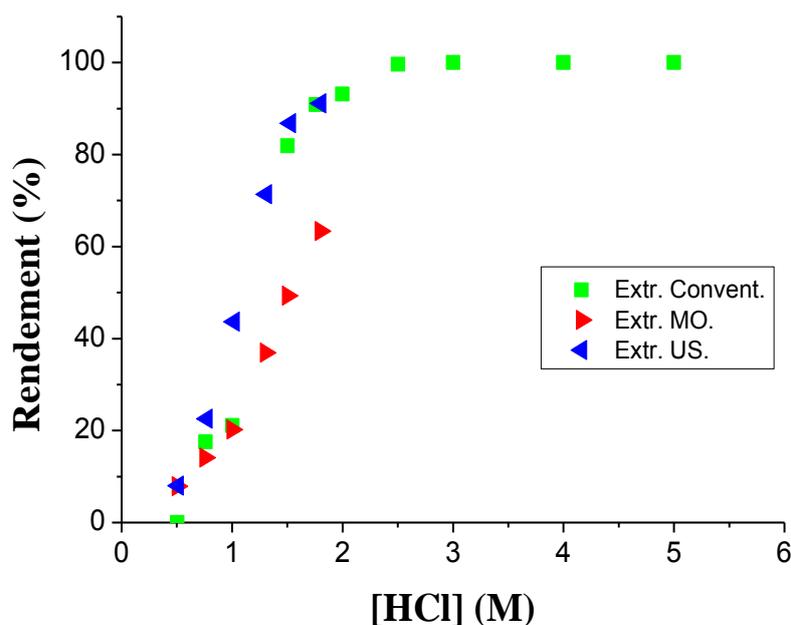


Figure 3.13 : Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du TBP à 40% (v/v), en extraction conventionnelle, $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_c = 10 \text{ min.}$, sous irradiations micro-ondes, $P_{MO} = 20 \text{ W}$, $f_{MO} = 2,45 \text{ GHz}$, $t_{irrad MO} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, et sous irradiations ultrasons, $P_{max US} = 200 \text{ W}$, $f_{US} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $t_{irrad US} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Il est à noter qu'en extraction sous irradiations micro-ondes ou ultrasons, lorsque la concentration en HCl est de 0,50 M, un rendement de 07,9% est obtenu alors qu'en extraction conventionnelle le rendement est pratiquement nul. Pour des concentrations en HCl comprises entre 0,76 et 1,80 M, l'écart maximal entre les rendements obtenus en extraction conventionnelle et ceux obtenus en extraction sous irradiations micro-ondes peut atteindre une valeur de 66,2%, et ce pour une concentration en HCl de 1,50 M. L'effet de l'activation par les irradiations ultrasons le plus marquant, dans le domaine de concentrations en HCl allant de 0,76 à 1,80 M, est obtenu pour une concentration en HCl de 1 M. En effet, pour cette dernière acidité, nous obtenons un rendement de 43,6%. Par ailleurs, notant que le rendement d'extraction n'est par contre que de 21,1% dans le cas d'une extraction conventionnelle.

L'extraction du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes ou ultrasons n'est donc avantageuse par rapport à son extraction conventionnelle que pour une concentration en HCl de 0,50 M. Alors que pour une concentration en HCl de 1 M, l'utilisation des ultrasons semble être la plus avantageuse. Par contre, pour des concentrations en HCl comprises entre 0,76 et 1,80 M (à l'exception de HCl à 1 M), l'extraction du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes n'est donc pas très avantageuse vu que les rendements obtenus sont inférieurs à ceux obtenus en extraction conventionnelle.

3.1.5.2. Influence de la concentration en acide sulfurique

Pour les trois techniques d'extraction étudiées, l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 de 0,06 à 2 M n'engendre qu'une légère diminution du rendement d'extraction du molybdène(VI) (fig. 3.14).

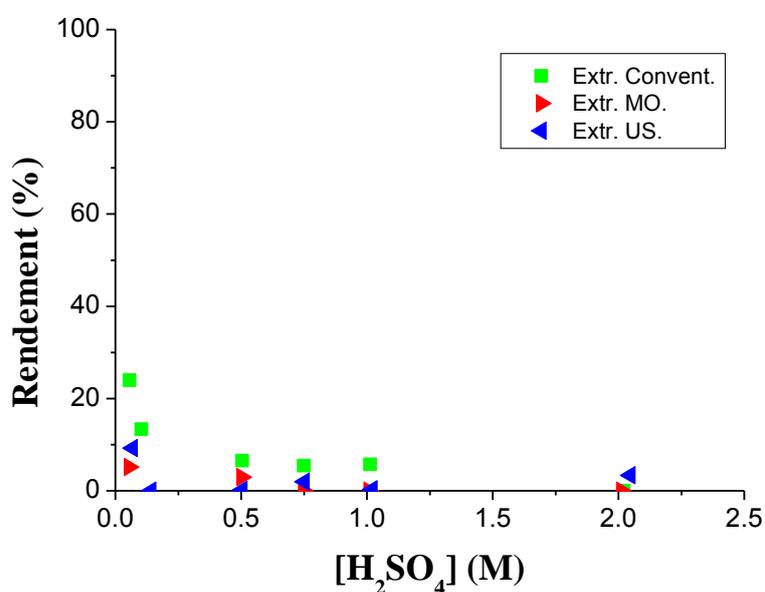


Figure 3.14 : Influence de la concentration de H_2SO_4 sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du TBP à 40% (v/v), en extraction conventionnelle, $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_c = 3 \text{ min.}$, sous irradiations micro-ondes, $P_{MO} = 20 \text{ W}$, $f_{MO} = 2,45 \text{ GHz}$, $t_{irrad \text{ MO}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2^\circ\text{C}$, et sous irradiations ultrasons, $P_{max \text{ US}} = 200 \text{ W}$, $f_{US} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $t_{irrad \text{ US}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

En extraction conventionnelle, pour des concentrations en H_2SO_4 comprises entre 0,06 et 2 M, les rendements diminuent de 24 et 0%, respectivement. D'un point de vue pratique et contrairement à nos espérances, aucun effet positif des ultrasons ou des micro-ondes n'a pu être observé. En effet, lorsque la concentration en H_2SO_4 augmente de 0,14 à 2 M, les rendements obtenus sous irradiations micro-ondes ou ultrasons sont pratiquement nuls. On peut même constater une légère diminution des rendements par rapport à leurs homologues obtenus en extraction conventionnelle. D'après la figure 3.14, l'extraction du molybdène(VI) par la voie conventionnelle est plus avantageuse que celle conduite sous irradiations micro-ondes ou ultrasons.

Les rendements obtenus sous irradiations ultrasons sont 1,8 fois plus grands que ceux obtenus sous irradiations micro-ondes, et ce pour une concentration en H_2SO_4 de 0,06 M. Alors que les rendements obtenus en extraction conventionnelle sont 4,7 et 2,6 fois plus grands que ceux obtenus en extraction sous irradiations micro-ondes et ultrasons, respectivement, et ce pour une concentration en H_2SO_4 de 0,06 M.

Pour ces divers tests d'extractions du molybdène(VI) conduits sous irradiations micro-ondes à partir de HCl et de H_2SO_4 , les rendements sont obtenus en un temps beaucoup plus faible comparativement au temps utilisé en extraction conventionnelle, soit un rapport ($t_{agit}/t_{irrad\ MO} = 30$) dans le cas de HCl et un rapport ($t_{agit}/t_{irrad\ MO} = 9$) dans le cas de H_2SO_4 . Ces rapports de temps sont calculés pour des temps des irradiations ultrasons de 20 s et des temps d'agitations en extraction conventionnelle de 10 et 3 min dans le cas de HCl ou bien H_2SO_4 , respectivement.

3.1.6. Influence de la concentration en TBP (extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)

En extraction liquide-liquide, la concentration en agent extractant est un paramètre déterminant. Les diverses extractions du molybdène(VI) ont pour but d'optimiser la concentration du TBP permettant d'obtenir une valeur maximale du rendement.

La figure 3.15 permet de comparer, en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, les rendements obtenus en faisant varier uniquement la concentration initiale du TBP dans le domaine de concentrations allant de 10 à 40% (v/v).

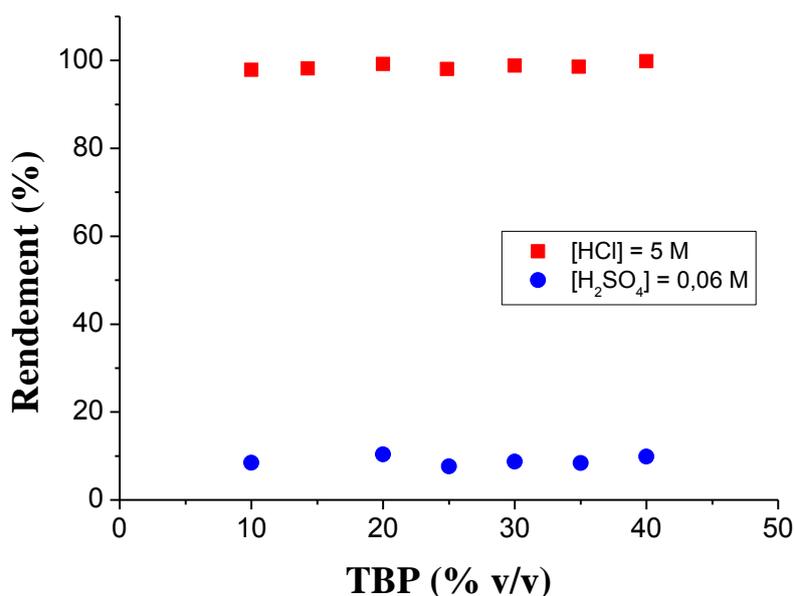


Figure 3.15 : Influence de la concentration en TBP sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄), en utilisant l'extraction conventionnelle et l'extraction sous phase aérosol. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, t_a (HCl) = 60 s, t_c (HCl) = 10 min., t_c (H₂SO₄) = 3 min., $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Au vue de l'ensemble des résultats expérimentaux représentés par la figure 3.15, nous remarquons la constance des valeurs des rendements pour l'ensemble des concentrations en TBP. Dans les conditions expérimentales examinées, aucune variation significative du rendement n'est à souligner pour les deux modes d'extractions investiguées. Les rendements en molybdène(VI), obtenus à partir de HCl à 5 M, sont très appréciables. Ils sont égaux à 99%, et ce aussi bien pour les séries d'extraction conduites en extraction sous phase aérosol que celles conduites en extraction conventionnelle. Les quantités de TBP utilisées sont très importantes et ont permis donc de complexer la totalité du molybdène(VI) présent en phase aqueuse.

Concernant les manipulations d'extractions du molybdène(VI) conduites à partir de H₂SO₄ à 0,06 M, lorsque la concentration du TBP varie de 10 et 40% (v/v), les rendements obtenus aussi bien en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle, sont aussi constants et égaux à une valeur bien faible soit de 09%.

Les résultats obtenus en extraction conventionnelle sont en accord avec ceux obtenus par Alamdari et Sadrnezhad [28] et de Behera et al. [86]. En revanche, nos résultats contredisent ceux de Komasa et al. [41] et de Jörger et Kolarik [42] qui notent que lors de l'extraction du molybdène(VI), l'augmentation de la concentration en TBP entraîne plutôt une augmentation du coefficient de distribution.

3.1.7. Application de l'extraction sous phase aérosol à l'analyse de l'eau de mer

Les deux échantillons ont été dopés en molybdène(VI) à une concentration égale à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les résultats ont indiqué que le rendement d'extraction est de 98% avec une déviation relative standard de 3% pour cinq essais d'extractions répétitifs. Les avantages de la méthode d'extraction sous phase aérosol sont : le molybdène(VI) et la matrice saline complexe ont été quantitativement séparés éliminant ainsi les effets de matrice ou les interférences potentielles dues à la matrice.

3.1.8. Influence de la puissance des irradiations micro-ondes

Les variations des rendements d'extractions du molybdène(VI) en fonction de la puissance des irradiations micro-ondes sont illustrées sur la figure 3.16.

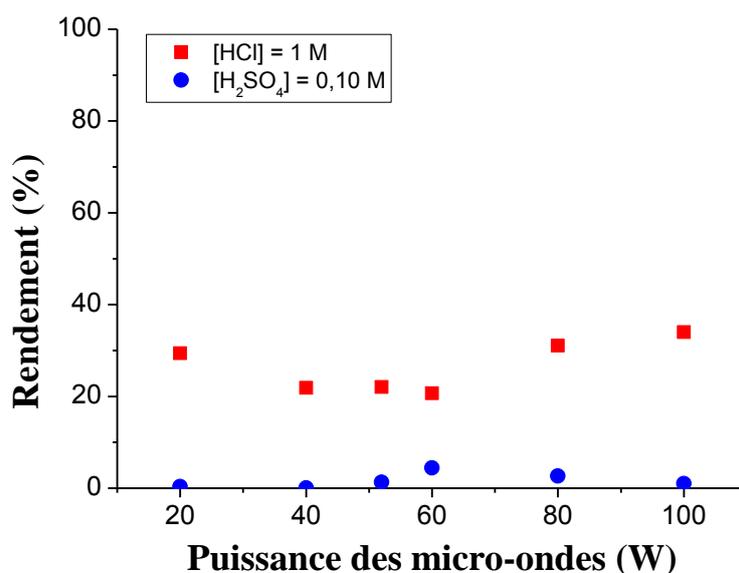


Figure 3.16 : Influence de la puissance des irradiations micro-ondes sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TBP}] = 40\% \text{ (v/v)}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $f_{\text{MO}} = 2,45 \text{ GHz}$, $t_{\text{irrad MO}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les irradiations micro-ondes influent sur l'extraction du molybdène(VI). Dans le cas des extractions conduites à partir de HCl à 1 M, une légère augmentation du rendement est observée et qui peut être expliquée par une meilleure activation de la réaction d'extraction.

Au vu des résultats expérimentaux obtenus, une puissance de 100 W a permis d'obtenir un rendement maximal de 34%. Ce dernier rendement est obtenu au bout d'un temps d'irradiation micro-ondes égal à 20 s seulement. Comparativement, les rendements obtenus sous micro-ondes sont certes plus importants que le rendement obtenu en extraction conventionnelle et qui n'est que de 21,1%. Ce dernier rendement étant obtenu pour un temps d'agitation relativement un peu plus long soit de 10 min. La puissance optimale de 100 W a été donc utilisée pour les manipulations ultérieures.

L'augmentation de la puissance des irradiations micro-ondes n'a aucun impact notable sur le rendement d'extraction du molybdène(VI) lorsque les extractions sont effectuées à partir de phases aqueuses composées de H₂SO₄ à 0,10 M. L'activation par les irradiations micro-ondes n'est apparemment pas visible.

Contrairement à nos espérances, aucun effet positif de la variation de la puissance sur le rendement n'est obtenu pour le système TBP/H₂SO₄ où le TBP est à 40% (v/v) et H₂SO₄ à 0,10 M. Dans tout les cas, on obtient des rendements très faibles soit de 01,6%. Ces valeurs de rendements sont beaucoup moins importantes que le rendement obtenu en extraction conventionnelle qui est égal à 13,4%. Ce dernier rendement est par contre obtenu au bout d'un temps d'agitation des deux phases qui est beaucoup plus long soit de 3 min.

3.1.9. Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons

Nous avons voulu quantifier d'abord l'importance de la puissance calorimétrique (acoustique) dissipée dans notre réacteur et son influence sur l'amplitude des irradiations ultrasons. La puissance électrique est l'un des paramètres généralement utilisés pour caractériser les systèmes ultrasons. Les essais sont conduits à différentes amplitudes des irradiations ultrasons et une fréquence de 24 kHz.

L'évolution de la température d'une masse de 200 g d'eau distillée en fonction du temps d'exposition aux irradiations ultrasons, est représentée sur la figure 3.17. Cette figure montre clairement que la température de l'eau augmente linéairement avec le temps d'exposition aux irradiations ultrasons, et ce pour toutes les amplitudes testées. Ces résultats montrent aussi que l'amplitude des ultrasons influe fortement sur la température de l'eau pour les diverses durées d'irradiations ultrasons testées. En effet, lorsque l'amplitude augmente la température augmente, et ce pour les divers temps d'irradiations ultrasons employés.

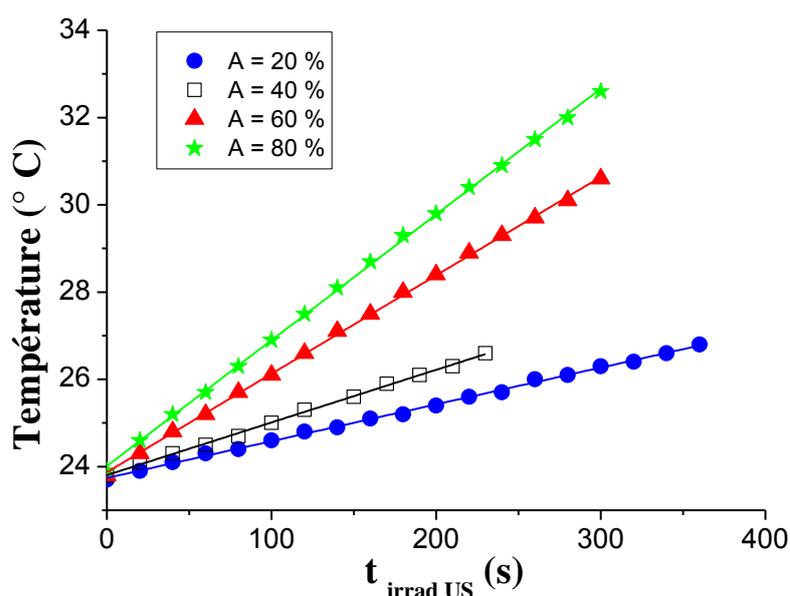


Figure 3.17 : Exemples d'enregistrement de température lors d'expériences de calorimétrie pour diverses amplitudes des irradiations ultrasons. $m = 200$ g, $f = 24$ kHz.

La puissance acoustique correspond à l'énergie transmise par les ondes sonores au milieu réactionnel. Dans l'équation 1.36 (cf. paragraphe 1.7.2.4, chap. 1), pour le calcul de la puissance calorimétrique (acoustique) dissipée sous irradiations ultrasons, le terme (dT/dt) est approximé par la valeur numérique de la pente des droites obtenues (Fig. 3.17). Les résultats de l'étude calorimétrique sont consignés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Puissance calorimétrique (acoustique) dissipée en fonction de l'amplitude des irradiations ultrasons.

Amplitude des irradiations ultrasons (%)	Pente (dT/dt) (K.s ⁻¹)	Puissance calorimétrique (W)
20	0,0084	7,0
40	0,0121	10,1
60	0,0226	18,9
80	0,0288	24,1

Les résultats obtenus montrent sans équivoque que l'amplitude des irradiations ultrasons influe fortement sur la puissance calorimétrique. Il est à noter que l'augmentation de l'amplitude engendre une augmentation de la puissance dissipée sous irradiations ultrasons.

La figure 3.18 représente les évolutions des rendements d'extractions du molybdène(VI) en fonction des amplitudes des irradiations ultrasons, et ce pour les séries d'extraction conduites à partir de HCl à 1 M et de H₂SO₄ à 0,10 M, et ce en utilisant du TBP à 40% (v/v).

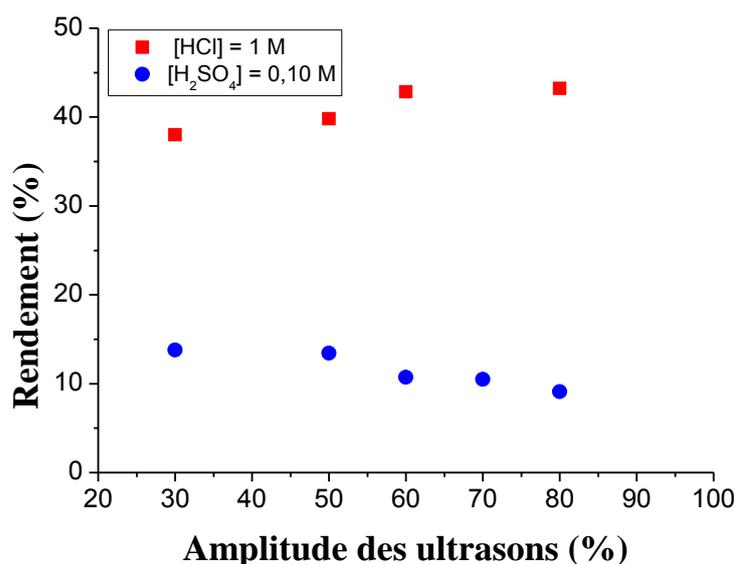


Figure 3.18 : Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) à partir des acides minéraux (HCl, H₂SO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [TBP] = 40% (v/v), V_{aqu}/V_{org} = 1, P_{max US} = 200 W, f_{US} = 24 kHz, t_{irrad US} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C.

Il est à noter que l'amplitude des irradiations ultrasons influe d'une manière significative sur le rendement d'extraction en molybdène(VI). Il ressort de ces résultats, que pour les extractions réalisées à partir de HCl à 1 M, lorsque l'amplitude augmente de 30 à 80% le rendement augmente légèrement de 38 à 43,2%, respectivement.

L'augmentation de l'amplitude de 30 à 80% a entraîné donc une augmentation relative de 13,8% du rendement. Il y a donc une meilleure activation de la réaction d'extraction par les ultrasons. Les rendements sont obtenus au bout de 20 s d'irradiations ultrasons. Ce dernier temps est bien inférieur au temps d'agitation des deux phases de 10 min utilisé en extraction conventionnelle. Pour une amplitude d'irradiations de 80%, le rendement obtenu sous irradiations ultrasons est pratiquement le double de celui obtenu en extraction conventionnelle et qui est de 21,1%. L'augmentation du rendement avec l'amplitude est due au grand nombre de bulles de cavitation générées par les irradiations ultrasons [111, 112, 118, 119].

Par contre, lorsque l'extraction du molybdène(VI) a lieu à partir de H₂SO₄ à 0,10 M, l'augmentation de l'amplitude des irradiations ultrasons de 30 à 80%, n'engendre qu'une légère diminution du rendement de 13,8 à 09,1%, respectivement. Cette diminution est due à la compétition entre l'extraction du molybdène(VI) et celle de l'acide.

L'augmentation de l'amplitude des ultrasons de 30 à 80% a entraîné une diminution relative de 51,7% du rendement. Les ultrasons ont donc un effet défavorable sur la réaction d'extraction du molybdène(VI). L'écart maximal entre les rendements obtenus à partir de H₂SO₄ à 0,10 M sous irradiations ultrasons, et ce pour une amplitude de 80%, et celui obtenu en extraction conventionnelle qui est de 13,4%, peut atteindre la valeur de 46,8%.

Comparativement, il est à noter que pour les séries d'extractions du molybdène(VI) conduites sous irradiations ultrasons, les rendements sont obtenus en un temps beaucoup plus faible par rapport au temps utilisé en extraction conventionnelle soit un rapport ($t_{\text{agit}}/t_{\text{irrad US}} = 30$) dans le cas de HCl à 1 M et un rapport ($t_{\text{agit}}/t_{\text{irrad US}} = 9$) dans le cas de H₂SO₄ à 0,10 M. Ces rapports de temps sont calculés pour des temps d'irradiations ultrasons de 20 s et des temps d'agitations en extraction conventionnelle de 10 et 3 min dans le cas de HCl à 1 M ou bien de H₂SO₄ à 0,10 M, respectivement.

L'intensité des irradiations ultrasons transmises au milieu est directement reliée à l'amplitude de vibration de la sonotrode. Généralement, l'augmentation de l'intensité des irradiations ultrasons entraîne une augmentation de l'effet sonochimique. Cependant, une amplitude de vibration élevée génère un grand nombre de bulles de cavitation qui vont bloquer le passage de ces irradiations [93, 111-113].

3.1.10. Conclusion

D'après l'ensemble des résultats obtenus, on remarque aisément que :

- ✓ Les temps d'équilibres et les rendements d'extractions du molybdène(VI) par le TBP dépendent fortement de l'acidité de la phase aqueuse et du mode d'extraction (extraction sous phase aérosol, extraction sous micro-ondes, extraction sous ultrasons et extraction conventionnelle).
- ✓ La cinétique d'extraction du molybdène(VI) pour le système TBP/HCl peut être représentée par le modèle de deuxième-ordre de type 1 proposé, dans les conditions expérimentales explorées.
- ✓ Les constantes de vitesse des réactions d'extractions du molybdène(VI) sont par contre 82 fois beaucoup plus grandes en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle, et ce pour le système investigué TBP/HCl.
- ✓ La concentration en HCl a une grande influence sur le rendement en molybdène(VI) comparativement aux deux acides H_2SO_4 et H_3PO_4 . Le TBP se comporte comme un excellent extractant du molybdène(VI) à partir de HCl. Les résultats obtenus ont montré que le rendement maximal d'extraction en molybdène(VI) peut être de 100% dans diverses conditions expérimentales.
- ✓ Les irradiations micro-ondes et ultrasons ont un effet sur l'extraction du molybdène(VI) par le TBP. Ces irradiations ont permis d'activer la réaction d'extraction du molybdène(VI) par le TBP dans quelques cas.

3.2. Etude de l'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA

Nous nous proposons, dans ce qui suit, d'étudier l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) à partir de divers milieux aqueux acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) par un agent extractant organophosphoré acide à savoir l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique ou (D2EHPA). Le but de cette étude est de définir les conditions optimales d'extraction du molybdène(VI), et ce en exploitant diverses techniques d'extractions (extraction sous phase aérosol, extraction sous irradiations micro-ondes et ultrasons et extraction conventionnelle).

3.2.1. Etude cinétique d'extraction du molybdène(VI)

Le but de cette partie est de présenter les cinétiques d'extractions liquide-liquide du molybdène(VI) en utilisant diverses techniques d'extractions.

3.2.1.1. Etude comparative de la cinétique d'extraction du molybdène(VI)

(extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)

Les résultats des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) obtenues à partir de H₃PO₄ à 0,30 M par du D2EHPA à 0,10 M, en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle sont illustrés sur la figure 3.19.

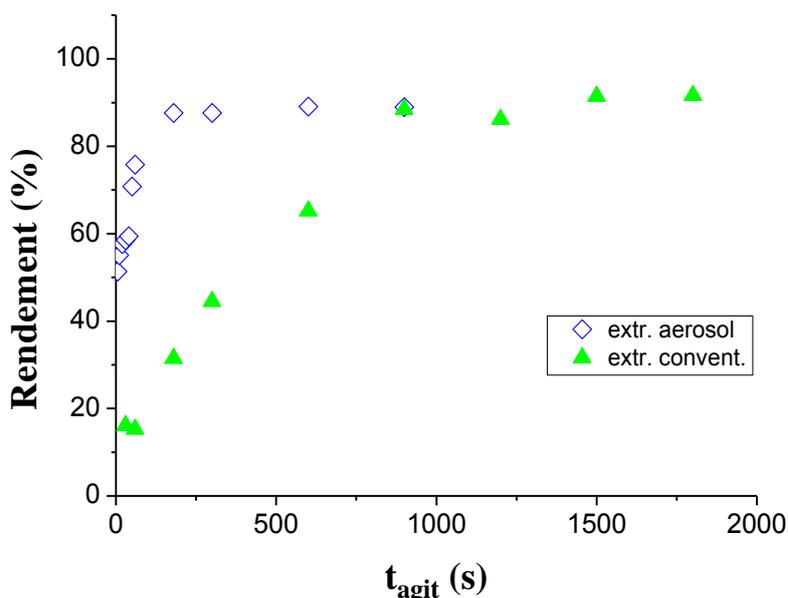


Figure 3.19 : Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_3PO_4] = 0,30 \text{ M}$, $[D2EHPA] = 0,10 \text{ M}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les allures des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) obtenues (Fig. 3.19) sont caractérisées par deux étapes : la première étape qui est très rapide et où le rendement d'extraction du molybdène(VI) augmente d'une manière très importante. La deuxième étape qui est relativement lente et où le rendement croît lentement jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant à l'établissement de l'équilibre d'extraction. Dans cette dernière étape, le rendement est caractérisé par une valeur constante.

La réaction d'extraction du molybdène(VI) sous phase aérosol est plus rapide que celle conduite en extraction conventionnelle, et ce dans les mêmes conditions opératoires. En effet, en extraction sous phase aérosol, à l'équilibre, 87% de molybdène(VI) est extrait au bout d'un temps d'agitation de 180 s correspondant à l'équilibre d'extraction soit 5 fois plus faible que le temps d'équilibre obtenu en extraction conventionnelle.

Les rendements sont substantiellement plus appréciables en extraction sous phase aérosol comparativement à ceux obtenus en extraction conventionnelle pour des temps d'agitations inférieurs à 180 s. A titre d'exemple, pour un temps d'agitation des deux phases de 180 s, le rendement d'extraction du molybdène(VI) sous phase aérosol est de 87%, alors qu'en extraction conventionnelle, le rendement n'est que de 31%.

En extraction sous phase aérosol, l'augmentation du rendement par rapport à l'extraction conventionnelle, peut être attribuée à la différence entre les aires des interfaces des phases aqueuse et organique. En effet, en extraction sous phase aérosol, l'extraction du molybdène(VI) s'effectue à partir d'une phase aqueuse après sa rupture en petites gouttelettes. Le coefficient de transfert de matière augmente suite à l'augmentation de l'aire interfaciale spécifique des gouttes de phase aqueuse. Pour une phase aqueuse, les aérosols générés par le nébuliseur ont un diamètre qui est inférieur à 15 μm et une surface spécifique de 2,4 $\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$. Alors qu'en extraction conventionnelle, l'aire interfaciale est beaucoup plus faible entraînant une extraction beaucoup moins efficace [53].

En extraction conventionnelle, la cinétique d'extraction du molybdène(VI) est relativement lente par rapport à celle obtenue avec le TBP. En effet, on constate que le rendement croît lentement pour atteindre une valeur maximale de 88% au bout de 900 s. Au-delà d'un temps d'agitation (d'équilibre) de 900 s, un palier est observé montrant que l'équilibre thermodynamique de la réaction d'extraction du molybdène(VI) est alors atteint.

3.2.1.2 Modélisation des données cinétiques d'extractions du molybdène(VI)

La figure 3.20 illustre la modélisation des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) en utilisant la forme linéaire du modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé dans le cadre du présent travail (cf. équation 3.3), et ce pour le système D2EHPA/H₃PO₄ pour les deux modes d'extractions.

On remarque que les coefficients de corrélations des deux droites obtenues exprimés par le facteur R^2 sont très significatifs puisqu'ils sont égaux à 0,999 et 0,980 en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, respectivement. Ces résultats nous indiquent clairement que le modèle cinétique proposé est bien convenable pour décrire les cinétiques d'extractions du molybdène(VI) dans les conditions expérimentales investiguées.

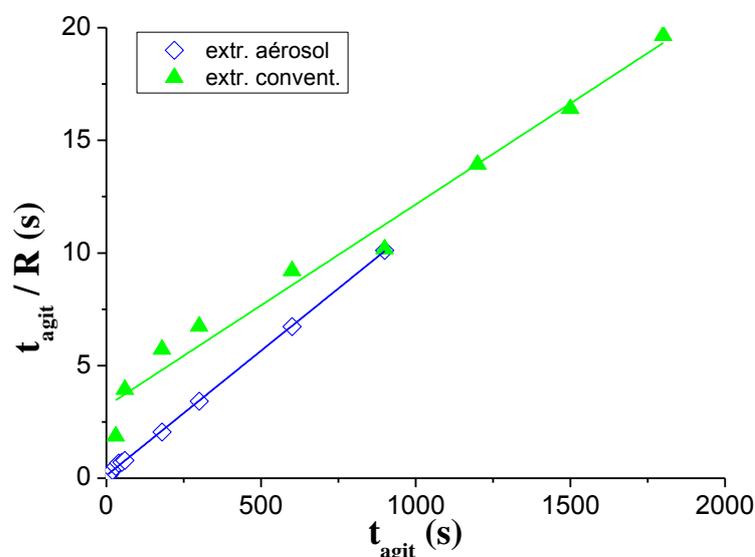


Figure 3.20 : Modélisation de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle en utilisant le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[D2EHPA] = 0,10 \text{ M}$, $[H_3PO_4] = 0,30 \text{ M}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$. Les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes la simulation par le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé.

Les pentes et les ordonnées aux origines des deux droites obtenues permettent de calculer les valeurs des constantes de vitesse des réactions d'extractions du molybdène(VI) par le D2EHPA. Ces valeurs sont égales à $10,14 \cdot 10^{-4}$ et $2,54 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, respectivement.

Il est à noter que la constante de vitesse en extraction sous phase aérosol est 400 fois plus grande que celle obtenue en extraction conventionnelle. La cinétique d'extraction sous phase aérosol est donc beaucoup plus rapide que celle conduite en extraction conventionnelle.

3.2.1.3. Etude comparative de la cinétique d'extraction du molybdène(VI)

(sous irradiations micro-ondes et ultrasons)

La figure 3.21 illustre la comparaison des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) conduites en utilisant les irradiations micro-ondes et ultrasons, et ce pour différentes conditions opératoires.

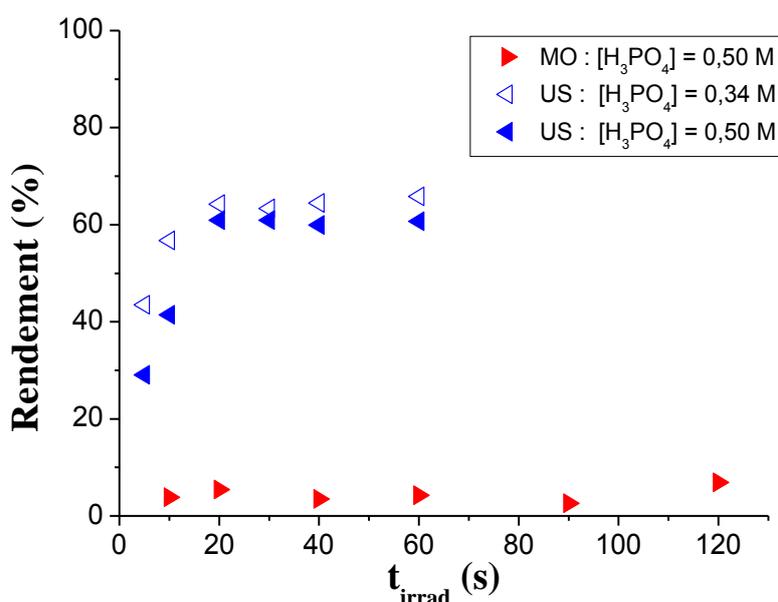


Figure 3.21 : Influence du temps d'exposition aux irradiations micro-ondes et ultrasons sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) à partir de H_3PO_4 – comparaison entre l'extraction par les irradiations micro-ondes et l'extraction par les irradiations ultrasons. $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $[D2EHPA] = 0,10 \text{ M}$. Conditions sous irradiations micro-ondes : $P_{MO} = 20 \text{ W}$, $f_{MO} = 2,45 \text{ GHz}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Conditions sous irradiations ultrasons : $P_{max US} = 200 \text{ W}$, $f_{US} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure 3.21 représente les profils des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) à partir de H_3PO_4 à 0,50 M par le D2EHPA à 0,10 M sous irradiations micro-ondes et ultrasons, et ce à titre de comparaison. La cinétique d'extraction du molybdène(VI), obtenue pour une concentration en H_3PO_4 égale à 0,34 M, sous irradiations ultrasons, est aussi représentée.

La figure 3.21 montre que sous irradiations micro-ondes, la cinétique d'extraction du molybdène(VI) à partir de H_3PO_4 à 0,50 M est très rapide. L'équilibre d'extraction du molybdène(VI) est atteint très rapidement soit au bout d'une durée de 20 s seulement. Il est à noter que dans ces conditions, on ne peut extraire, qu'une très faible quantité en molybdène(VI) soit environ 04,4%. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenus par de nombreux auteurs [101, 106, 108] lors de l'extraction de divers métaux.

Par ailleurs, sous irradiations ultrasons, la figure 3.21 montre que les cinétiques d'extractions du molybdène(VI) à partir de H_3PO_4 aux deux concentrations 0,34 et 0,50 M augmentent progressivement pour atteindre des paliers qui correspondent à l'obtention des équilibres thermodynamiques des réactions d'extractions du molybdène(VI) par le D2EHPA à 0,10 M. Les équilibres sont atteints au bout d'une durée d'irradiations ultrasons de 20 s seulement. Cette durée correspond à des rendements maximums de 64,3 et 61%, et ce pour les deux concentrations 0,34 et 0,50 M, respectivement. Une durée optimale d'irradiations ultrasons de 20 s est alors choisie comme référence pour la réalisation des expériences ultérieures d'extractions du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et ultrasons.

Il est à noter que les rendements obtenus sous irradiations ultrasons augmentent plus rapidement pendant les premiers instants dans le cas où H_3PO_4 est à 0,34 M que lorsque H_3PO_4 est à 0,50 M. Lorsque le temps d'exposition aux irradiations ultrasons augmente de 10 à 60 s, les rendements augmentent d'un facteur de 1,5 et 2 pour des concentrations en H_3PO_4 de 0,34 et 0,50 M, respectivement. En utilisant du H_3PO_4 à 0,50 M, les rendements obtenus sous ultrasons sont nettement grands en comparaison à leurs homologues obtenus sous irradiations micro-ondes. Il est à noter que les rendements en molybdène(VI) obtenus sous irradiations ultrasons sont 14 fois plus grands que ceux obtenus sous irradiations micro-ondes pour un temps des irradiations de 20 s.

L'effet positif des irradiations ultrasons exprimé en termes de temps d'obtention du temps d'équilibre qui est 45 fois plus faible sous irradiations ultrasons que celui obtenu dans les conditions conventionnelles, et ce pour le système D2EHPA/ H_3PO_4 . L'effet des irradiations ultrasons qui est traduit par une amélioration de la cinétique, voire du rendement d'extraction du molybdène(VI) est essentiellement imputé aux phénomènes de cavitation générées dans le milieu soumis aux irradiations ultrasons.

L'introduction des irradiations micro-ondes et ultrasons comme technique rapide d'extraction a permis de réduire énormément la durée de l'obtention de l'équilibre de la réaction d'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) comparé à celui obtenu en extraction conventionnelle. Comparativement, les irradiations micro-ondes et ultrasons permettent d'obtenir un temps d'équilibre d'extraction en molybdène(VI) qui est beaucoup plus faible que celui obtenu dans les conditions conventionnelles.

D'après les études cinétiques d'extractions conduites sous irradiations micro-ondes, à l'équilibre, nous avons obtenu un rapport ($t_{\text{agit}}/t_{\text{irrad MO}} = 18$) pour HCl à 5 M et pour H₂SO₄ à 0,06 M, en utilisant le TBP. En utilisant les irradiations ultrasons, à l'équilibre, nous avons obtenu un rapport ($t_{\text{agit}}/t_{\text{irrad US}} = 18$) pour H₂SO₄ à 0,06 M dans le cas des extractions conduites avec du TBP et un rapport ($t_{\text{agit}}/t_{\text{irrad US}} = 45$) pour H₃PO₄ à 0,30 M dans le cas des extractions conduites avec du D2EHPA.

L'action du champ électrique oscillant généré par les irradiations micro-ondes et ultrasons permet d'augmenter les collisions entre les diverses espèces chimiques animées de vitesses d'agitations élevées. Ces espèces vont s'aligner d'une manière sélective en fonction de la direction de ce champ électrique. L'énergie apportée par ces irradiations permet une meilleure agitation due à la vibration des molécules polaires, et ce à un niveau microscopique. Par conséquent, l'ordre global de la réaction d'extraction du molybdène(VI) ainsi que sa vitesse sont amplement modifiés sous l'action de ces irradiations micro-ondes et ultrasons [94, 97, 104].

A la suite de ces comparaisons rigoureuses de la cinétique d'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) en utilisant les micro-ondes et ultrasons, et ce dans les mêmes conditions opératoires (température, pression et concentrations des réactifs), il apparaît clairement que les irradiations micro-ondes ou ultrasons accélèrent les réactions d'extractions liquide-liquide du molybdène(VI) d'une manière très importante.

3.2.1.4. Modélisation des données cinétiques d'extractions du molybdène(VI) sous irradiations ultrasons

Afin de valoriser les données des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) obtenues en utilisant les irradiations ultrasons, le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 établi a été utilisé. D'après la forme linéaire du modèle cinétique proposé (cf. équation 3.3), en traçant $t_{\text{irrad US}}/R$ en fonction de $t_{\text{irrad US}}$, on doit obtenir une droite. La figure 3.22 représente les variations de $t_{\text{irrad US}}/R$ en fonction de $t_{\text{irrad US}}$ pour le système D2EHPA/H₃PO₄, et ce pour deux concentrations différentes en H₃PO₄.

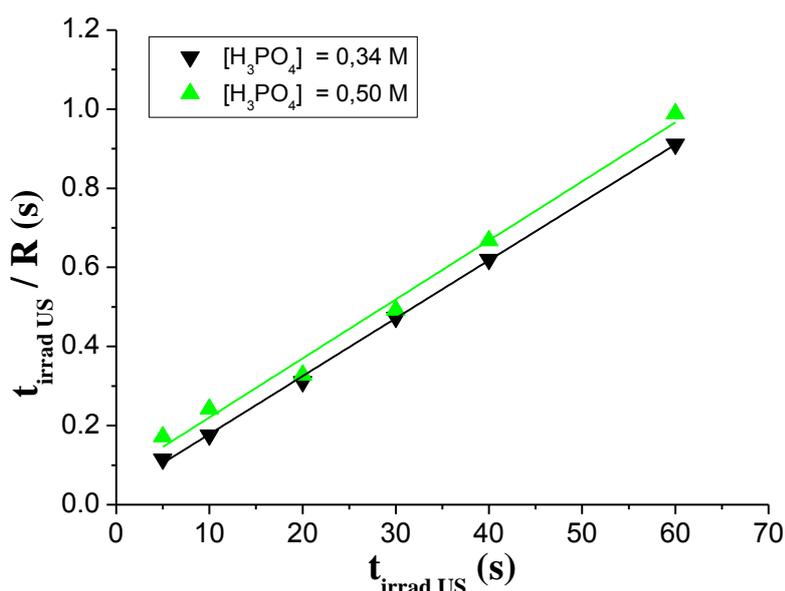


Figure 3.22 : Modélisation de la cinétique d'extraction, sous irradiations ultrasons en utilisant le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé. $[Mo]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $[D2EHPA] = 0,10 \text{ M}$, ▼ : $[H_3PO_4] = 0,34 \text{ M}$, ▲ : $[H_3PO_4] = 0,50 \text{ M}$. Conditions sous ultrasons : $P_{\text{max US}} = 200 \text{ W}$, $f_{\text{US}} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après la figure 3.22, les linéarités des courbes obtenues attestent de la validité du modèle cinétique postulé. En effet, on constate aisément que tous les points sont alignés sur les deux droites. Le traitement par régression linéaire des résultats permet la détermination des constantes de vitesse des réactions d'extractions du molybdène(VI) ainsi que des coefficients de corrélations des droites obtenues.

D'après le tableau 3.3, les valeurs numériques élevées des coefficients de corrélations des deux droites obtenues, notés R^2 , sont très significatives, ce qui indique que le modèle cinétique proposé dans ce travail (cf. équation. 3.3) est valide et se révèle donc bien adapté pour décrire les cinétiques d'extractions du molybdène(VI) obtenues.

Les valeurs numériques des constantes de vitesse des réactions d'extractions du molybdène(VI), obtenues à partir du modèle cinétique proposé, notées k , calculées à partir des pentes et des ordonnées aux origines des droites obtenues, sont regroupées dans le tableau 3.3 ci-après.

Tableau 3.3 : Valeurs numériques des constantes de vitesse des réactions d'extractions du molybdène(VI) et des coefficients de corrélations des droites obtenues en appliquant le modèle cinétique proposé pour le système D2EHPA/H₃PO₄, sous irradiations ultrasons.

Système chimique	$k \cdot 10^{+3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2
[D2EHPA] = 0,10 M [H ₃ PO ₄] = 0,50 M	3,11	0,992
[D2EHPA] = 0,10 M [H ₃ PO ₄] = 0,34 M	6,64	0,999

Notant, par ailleurs que la valeur de la constante de vitesse de la réaction d'extraction diminue de près de moitié lorsque la concentration en H₃PO₄ augmente de 0,34 à 0,50 M. Dans les conditions expérimentales explorées, la température de la réaction est considérée constante soit dans la gamme de températures de 24-26 °C, et ce du début jusqu'à la fin des expériences. Les variations des constantes de vitesses sont alors considérées négligeables.

Il est à noter que les valeurs des constantes de vitesse des réactions d'extractions du molybdène(VI) obtenues sous ultrasons pour le système D2EHPA/H₃PO₄ et où H₃PO₄ est à 0,30 M et le D2EHPA est à 0,10 M sont 6,5 et 262 fois plus grandes que celles obtenues en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, respectivement.

Il est à signaler qu'en utilisant l'extraction sous phase aérosol, l'extraction sous ultrasons ou bien l'extraction conventionnelle, les cinétiques d'extractions du molybdène(VI) par le D2EHPA ne sont pas convenablement décrites par les modèles de deuxième-ordre de type 2, 3 et 4 adaptés à partir du modèle de Ho [134]. D'après les linéarisations (non représentées ici), ces modèles mathématiques se révèlent non valables pour décrire nos résultats expérimentaux. En effet, les coefficients de corrélations des différentes droites obtenues : $1/R = f(1/t)$ (type 2), $R = f(R/t)$ (type 3), $R/t = f(R)$ (type 4) ne sont pas très satisfaisants.

3.2.2. Etude paramétrique de l'extraction conventionnelle du molybdène(VI)

Divers préliminaires d'extractions conventionnelles du molybdène(VI) à partir de divers milieux acides ont été réalisés en utilisant du D2EHPA à 0,10 M. La concentration initiale en molybdène(VI), le rapport volumique des phases et la température du mélange des deux phases aqueuse et organique ont été variés.

3.2.2.1. Influence de la concentration initiale en molybdène(VI)

En extraction conventionnelle, l'effet de la concentration initiale en molybdène(VI) a été étudié en variant ses concentrations initiales de 10 à 100 mg.L⁻¹ tandis que tous les autres paramètres opératoires sont maintenus constants.

La figure 3.23 illustre la variation du rendement d'extraction du molybdène(VI) à partir de l'un des trois acides : HCl à 2,50 M, H₂SO₄ à 0,10 M et H₃PO₄ à 0,30 M, par le D2EHPA à 0,10 M, et ce en fonction de la concentration initiale en molybdène(VI). Il apparaît que le rendement n'est pas très influencé par la variation de la concentration initiale en molybdène(VI).

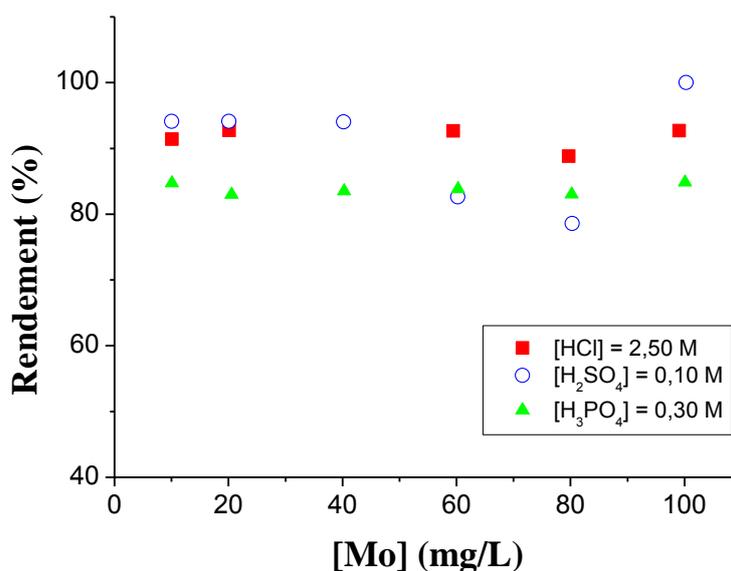


Figure 3.23 : Influence de la concentration initiale du molybdène(VI) sur le rendement de son extraction conventionnelle à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). [D2EHPA] = 0,10 M, $t_c = 15$ min., $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26-28$ °C.

Nous retiendrons de l'allure des courbes de la figure 3.23 les observations suivantes :

- ✓ Lorsque les phases aqueuses sont constituées de HCl à 2,50 M et lorsque la concentration initiale en molybdène(VI) varie entre 10 et 100 mg.L⁻¹, le rendement d'extraction en molybdène(VI) est pratiquement constant et égal à 92,5%.
- ✓ Par contre, lorsque les phases aqueuses sont constituées de H₂SO₄ à 0,10 M et lorsque la concentration initiale du molybdène(VI) varie de 10 à 40 mg.L⁻¹, le rendement est constant et égal à 94%. L'augmentation de la concentration initiale en molybdène(VI) de 40 à 80 mg.L⁻¹ entraîne une diminution progressive du rendement de 94 à 78,6%, respectivement.
- ✓ Pour une concentration en molybdène(VI) de 80 mg.L⁻¹, le minimum d'extraction du molybdène(VI) est alors obtenu. Le rendement augmente par la suite jusqu'à une valeur maximale de 100%, obtenue à une concentration initiale en molybdène(VI) de 100 mg.L⁻¹, montrant ainsi que son extraction est alors quantitative.

- ✓ Dans le cas où les phases aqueuses sont constituées de H_3PO_4 à 0,30 M, l'extraction du molybdène(VI) est indépendante de la variation de sa concentration initiale lorsque cette dernière varie de 10 à 100 mg.L^{-1} , le rendement est pratiquement constant à une valeur moyenne de 83,8%.

Les diminutions des rendements, observées dans le cas des extractions conduites avec H_2SO_4 dans quelques conditions expérimentales avec l'augmentation de sa concentration initiale dans la phase aqueuse sont attribuées à l'apparition de polymères anioniques peu extractibles (octomolybdates) [4]. Nos résultats sont en accord avec ceux de Urbański et al. [74] qui ont noté que le rendement d'extraction en molybdène(VI) est constant jusqu'à une concentration initiale en molybdène(VI) de 10^{-3} M puis diminue au-delà de cette valeur.

Des espèces monomères de molybdène(VI) semblent être extraites en phase organique vu que les concentrations en molybdène(VI) choisies sont inférieures à 100 mg.L^{-1} [4]. Les constances des rendements obtenus sont probablement dues à cause de l'excès en D2EHPA par rapport au métal. Nos résultats obtenus pour HCl à 2,50 et H_3PO_4 à 0,30 M et pour des concentrations initiales en molybdène(VI) comprises entre 10 et 100 mg.L^{-1} sont en accord avec les travaux de Urbański et al. [74] et de Saberyan et al. [82] qui ont aussi noté la constance des rendements avec l'accroissement de la concentration initiale en molybdène(VI).

A la lumière de l'ensemble des résultats obtenus, en utilisant le D2EHPA à 0,10 M, les extractions du molybdène(VI) effectuées à partir de HCl à 2,50 M et H_2SO_4 à 0,10 M semblent être meilleures que celles effectuées à partir de H_3PO_4 à 0,30 M pour des concentrations en molybdène(VI) variant entre 10 et 100 mg.L^{-1} . L'écart relatif entre les rendements obtenus avec HCl et H_3PO_4 varie entre 10,1 et 10,6% lorsque la concentration en molybdène(VI) varie entre 10 et 100 mg.L^{-1} .

3.2.2.2. Influence du rapport volumique des phases

En extraction conventionnelle, les rendements en molybdène(VI) obtenus à partir de divers milieux acides (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4) par le D2EHPA à 0,10 M, et ce pour les divers rapports volumiques des phases aqueuse et organique, notés $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$, sont montrés sur la figure 3.24, à titre de comparaison.

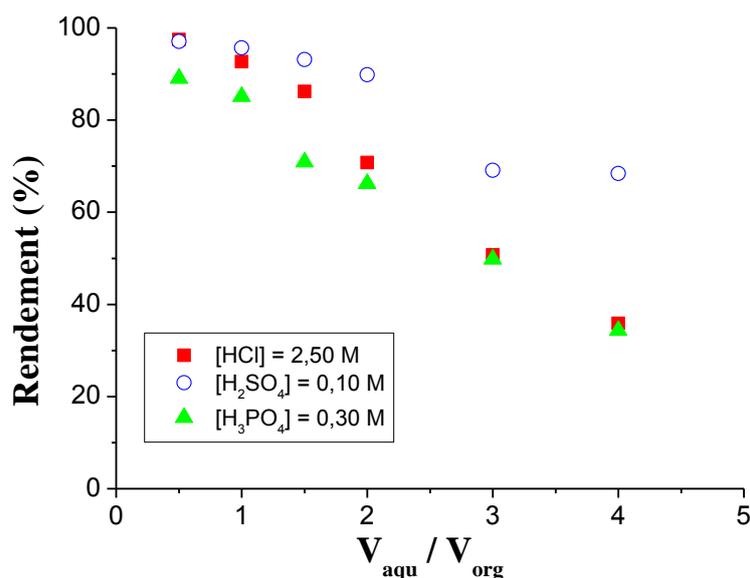


Figure 3.24 : Influence du rapport volumique des phases aqueuse et organique ($V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$) sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $t_c = 15 \text{ min.}$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'examen des résultats représentés par la figure 3.24 montre que pour chacun des trois acides (HCl à 2,50 M, H₂SO₄ à 0,10 M et H₃PO₄ à 0,30 M), l'extraction du molybdène(VI) est d'autant moins importante que le rapport $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ augmente (cf. équation 1.21, Chap. 1). Concernant les extractions du molybdène(VI) qui sont conduites à partir de H₂SO₄ à 0,10 M, l'augmentation de $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ de 0,5 à 4 fait diminuer progressivement le rendement de 97,1 à 68,4%, respectivement. Les diminutions des rendements pour des rapports $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ variant entre 0,5 et 4 sont beaucoup plus importantes soit de 97,4 à 36%, pour HCl à 2,50 M, et de 89 à 34,3%, pour H₃PO₄ à 0,30 M, respectivement. En d'autres termes, ces résultats montrent que si on maintient le volume de la phase aqueuse constant, l'augmentation du volume de la phase organique fait augmenter le rendement.

Notons, par ailleurs, que pour un rapport de volumes des phases $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ égal à 1, les rendements obtenus sont aussi très importants. En effet, pour chacun des milieux acides (HCl à 2,50 M, H₂SO₄ à 0,10 M et H₃PO₄ à 0,30 M), des rendements de 92,7, 95,7 et de 85,1%, respectivement ont été obtenus. En faisant varier uniquement le rapport $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$ de 0,5 à 4, les meilleurs rendements sont obtenus avec les trois acides dans l'ordre décroissant suivant : H₂SO₄ > HCl > H₃PO₄.

3.2.2.3. Influence de la température

Une étude de l'influence de la température sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} en milieu acide composé de HCl à 2,50 M, de H_2SO_4 à 0,10 M et de H_3PO_4 à 0,06 M, a été réalisée en utilisant du D2EHPA à 0,10 M. La température du mélange des deux phases a été variée de 26 à 55 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.25.

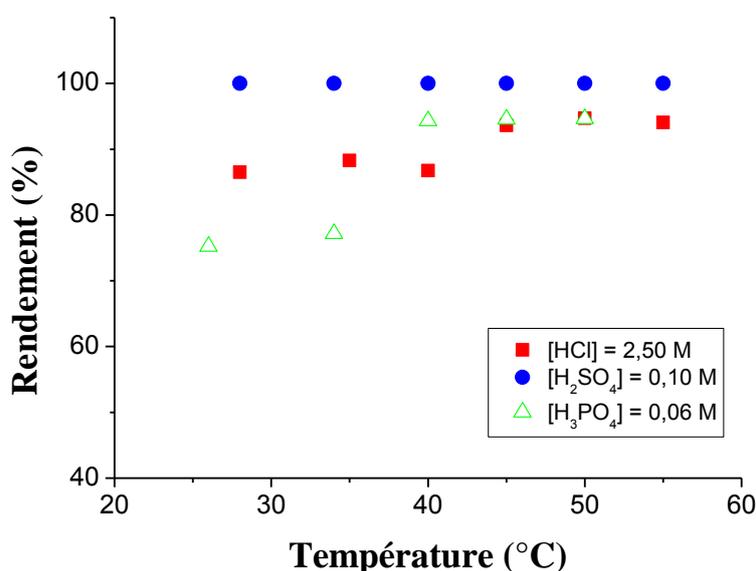


Figure 3.25 : Influence de la température sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir de divers acides (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $t_c = 15 \text{ min.}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

D'après la figure 3.25, l'effet de la température varie d'un milieu acide à l'autre. Globalement, le rendement d'extraction du molybdène(VI) à partir de HCl à 2,50 M augmente peu avec la température. En effet, en faisant varier la température de 28 à 55 °C, le rendement augmente de 86,5 à 94%, respectivement. Par ailleurs, il est à noter que l'augmentation de la température de 28 à 40 °C et de 45 à 55 °C a plutôt un faible effet sur le rendement d'extraction. En effet, des rendements moyens de 87,2% et 94,1% sont obtenus pour des variations de températures allant de 28 à 40 °C ou de 45 à 55 °C, respectivement. L'augmentation du rendement est par contre plus marquée lorsque la température varie de 40 à 45 °C, en effet, il augmente, cette fois, de 86,8 à 93,6%, respectivement.

Il est à noter que l'augmentation de la température de 28 à 55 °C n'a par contre aucun effet sur le rendement lorsque les extractions sont conduites à partir de H₂SO₄ à 0,10 M (fig. 3.25). Pour les diverses températures explorées, l'extraction du molybdène(VI) est quantitative et des rendements égaux à 100% sont obtenus.

L'effet de la température sur le rendement est beaucoup plus marqué dans le cas où H₃PO₄ à 0,06 M est utilisé (fig. 3.25). Pour une augmentation de la température de 26 à 50 °C, l'accroissement du rendement est de 75,2 à 94,6%, respectivement. L'accroissement du rendement est plus marqué lorsque la température augmente de 34 à 40 °C. En effet, le rendement augmente de 77 à 94,3%, respectivement.

L'analyse des résultats représentés par la figure 3.25, nous révèle que dans les conditions opératoires investiguées, la température favorise l'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA. L'augmentation du rendement avec la température est due à l'existence de complexes polymérisés cationiques du molybdène(VI) en solution aqueuse qui seraient des espèces extractibles par le D2EHPA [51, 74-77]. En plus de la diffusion, la complexation des ions de molybdène(VI) par les molécules de D2EHPA devient plus rapide et plus aisée à des températures plus élevées. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'élévation de la température entraîne une augmentation de la mobilité des ions de molybdène(VI), ce qui permet une meilleure extraction.

D'après les résultats obtenus auparavant, une concentration initiale en molybdène(VI) de 100 mg.L⁻¹, un rapport volumique des phases aqueuse et organique de 1 et une température de 26 °C ont permis d'obtenir un rendement très important. Ces dernières valeurs seront choisies pour la réalisation de nos futurs tests d'extractions du molybdène(VI).

3.2.2.4. Calcul des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques (variation de l'enthalpie libre molaire notée ΔH , variation de l'énergie libre de Gibbs molaire notée ΔG et la variation d'entropie molaire notée ΔS) associés à l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ à partir de HCl à 2,50 M et de H₃PO₄ à 0,06 M par le D2EHPA à 0,10 M, ont été déterminées à l'aide des équations 1.24 à 1.26 (cf. paragraphe 1.6.2., chap. 1), respectivement.

La figure 3.26 permet d'illustrer la fonction 1.24. Dans les présentes conditions expérimentales examinées, les linéarités des courbes obtenues attestent de l'applicabilité de la loi de Van't Hoff [58, 59].

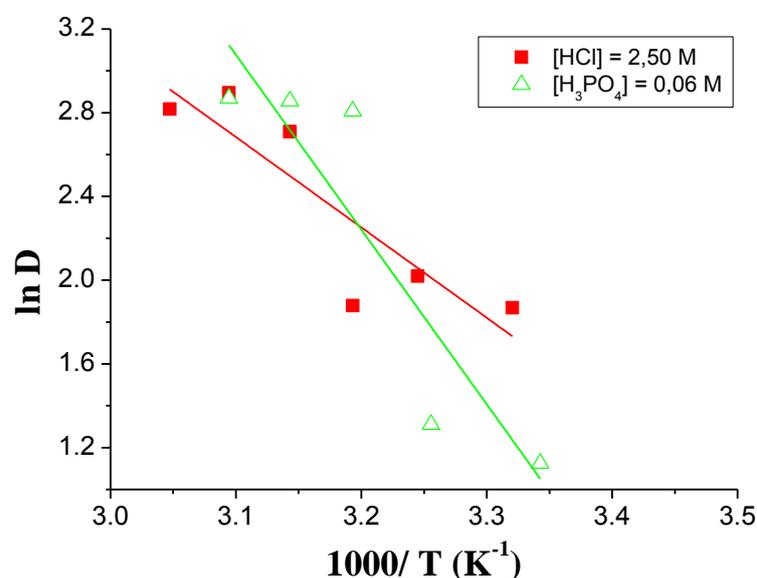


Figure 3.26 : Evolution de $\ln D$ en fonction de $1000/T$ lors de l'extraction du molybdène(VI). $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[D2EHPA] = 0,10 \text{ M}$, $t_c = 15 \text{ min.}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $[HCl] = 2,50 \text{ M}$ (■), $[H_3PO_4] = 0,06 \text{ M}$ (△).

Les pentes des droites obtenues permettent de calculer les valeurs des variations des enthalpies libres molaires des réactions d'extractions du molybdène(VI) et qui sont égales à 69,41 et 35,90 kJ.mol^{-1} ou bien 16,58 et 8,58 kcal.mol^{-1} , respectivement. Les valeurs positives de ΔH obtenues reflètent la nature endothermique de l'extraction du molybdène(VI). L'équilibre d'extraction du molybdène(VI) est donc favorisé par une augmentation de la température. Les valeurs numériques des paramètres thermodynamiques ΔG et ΔS obtenues à diverses températures sont consignées dans les tableaux 3.4 et 3.5 ci-dessous :

Tableau 3.4 : Valeurs numériques des paramètres thermodynamiques ΔG et ΔS en fonction de la température. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 2,50 \text{ M}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

Température (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
301,16	-4,242	0,13
308,16	-4,587	0,13
313,16	-4,266	0,13
318,16	-6,153	0,13
323,16	-6,576	0,13
328,16	-6,398	0,13

Tableau 3.5 : Valeurs numériques des paramètres thermodynamiques ΔG et ΔS en fonction de la température. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,06 \text{ M}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

Température (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
299,16	- 7,310	0,24
307,16	- 7,552	0,24
313,16	- 7,710	0,24
318,16	-3,347	0,24
323,16	- 2,796	0,24

En analysant les valeurs numériques répertoriées dans les tableaux 3.4 et 3.5, on remarque que le processus d'extraction du molybdène(VI) est thermodynamiquement spontané car les valeurs numériques de l'énergie libre de Gibbs molaire sont négatives ($\Delta G < 0$) pour les diverses températures étudiées que l'extraction du molybdène(VI) à partir de HCl à 2,50 M ou de H₃PO₄ à 0,06 M par le D2EHPA à 0,10 M est thermodynamiquement favorable. Du point de vue entropique, on observe que les valeurs de ΔS sont positives. En effet, lorsque les extractions du molybdène(VI) sont effectuées à partir de HCl à 2,50 M, pour des variations de températures s'étalant entre 301,16 et 328,16 K, la valeur de ΔS est constante et égale à 0,13 kJ.mol⁻¹.K⁻¹.

Alors que dans le cas des extractions du molybdène(VI) qui sont effectuées à partir de H_3PO_4 à 0,06 M, pour des variations de températures allant de 299,16 à 328,16 K, la valeur de ΔS est constante et égale à $0,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Du point de vue thermodynamique, les valeurs positives de ΔS indiquent que le désordre des ions de molybdène(VI) augmente au cours de la réaction d'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA.

3.2.3. Influence de la concentration en acide

L'acidité de cette phase aqueuse joue un rôle très important dans l'extraction des ions de molybdène(VI) et la nature des complexes présents en solution.

3.2.3.1. Influence de la concentration en acide

(extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)

En extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, les divers tests d'extractions du molybdène(VI) par le D2EHPA à 0,10 M ont été réalisés en variant uniquement la concentration en H_3PO_4 . Les résultats obtenus sont représentés par la figure 3.27.

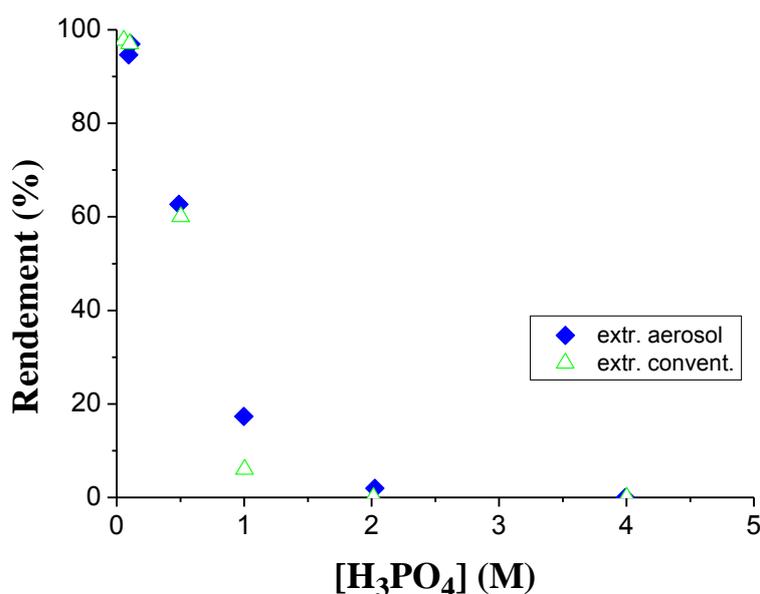


Figure 3.27 : Influence de la concentration de H_3PO_4 sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), en utilisant l'extraction conventionnelle et l'extraction sous phase aérosol. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $t_a = 300 \text{ s}$, $t_c = 15 \text{ min.}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$.

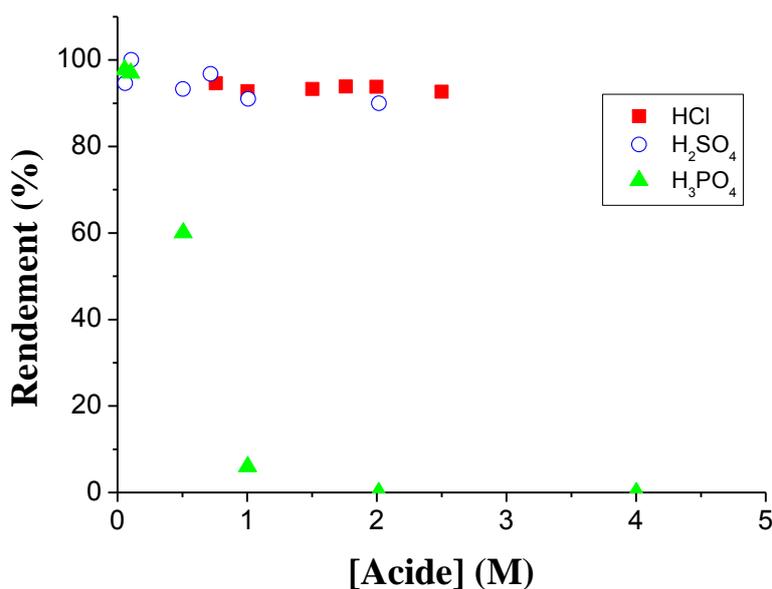


Figure 3.28 : Influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), en utilisant du [D2EHPA] à 0,10 M. [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C.

Pour les deux modes d'extractions, et à titre de comparaison, nous avons également représenté sur la figure 3.27 les évolutions des rendements d'extractions du molybdène(VI) en fonction des concentrations en H₃PO₄. Les courbes obtenues ont une même allure et des valeurs de rendements comparables indépendamment du mode d'extraction.

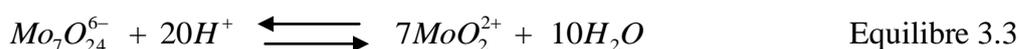
D'autres tests d'extractions du molybdène(VI) par le D2EHPA à 0,10 M ont été conduits en extraction conventionnelle. Les essais ont été entrepris avec les trois acides HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 3.28.

D'après la figure 3.28, l'accroissement de la concentration en HCl dans la phase aqueuse de 0,75 à 2,50 M n'influe pas d'une manière considérable sur le rendement qui est pratiquement constant et égal à 93,5% (fig. 3.28). Le D2EHPA extrait les espèces cationiques de molybdène(VI) non pas selon un mécanisme d'échange cationique mais en se comportant comme un agent de solvation par le biais de l'atome d'oxygène de son groupement phosphoryle. Son mécanisme d'extraction est donc semblable à celui du TBP [1, 2].

Le mécanisme d'extraction implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques selon l'équilibre 1.16 (cf. paragraphe 1.5.3, chap. 1) noté ici par l'équilibre 3.2 ci-après [37, 38, 40]. D'après le diagramme Basualto et al. [22], dans le domaine de concentrations en HCl investiguées, l'espèce MoO_2^{2+} est extraite par le D2EHPA.



La figure 3.28 montre qu'une augmentation de la concentration de H_2SO_4 ou celle de H_3PO_4 dans la phase aqueuse défavorise l'extraction du molybdène(VI). En effet, lorsque la concentration de H_2SO_4 augmente de 0,06 à 2 M, on assiste plutôt à des diminutions faibles des rendements respectivement de 94,6 à 90%. En effet, dans ce domaine de concentrations en acide, des espèces isopolymolybdiques telles que $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ou $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ sont présentes en solution et sont sujettes aux réactions de dépolymérisations suivantes [51] :



Les figures 3.27 et 3.28 mettent clairement en évidence les diminutions drastiques des rendements avec l'accroissement de la concentration en H_3PO_4 . En effet, l'augmentation de la concentration en H_3PO_4 de 0,06 à 1 M entraîne une diminution importante des rendements, respectivement de 98% à 6% en extraction conventionnelle et respectivement de 98% à 17% en extraction sous phase aérosol. L'augmentation de la concentration en H_3PO_4 entraîne encore une légère diminution des rendements qui deviennent pratiquement nuls pour des concentrations en H_3PO_4 comprises entre 2 et 4 M. Les allures des courbes obtenues sont en accord avec les travaux de nombreux auteurs [76, 79, 86, 88].

Le caractère défavorable de l'acidité est prévisible selon l'équilibre chimique 1.14 (paragraphe 1.5.3, chap. 1) noté ici par l'équilibre 3.4 suivant [37, 38] :



La diminution du rendement avec l'augmentation de la concentration de H_2SO_4 ou de H_3PO_4 , peut être due au déplacement de l'équilibre d'échange cationique (Equilibre 3.4) vers la gauche (loi de Le Chatelier) qui va entraîner l'obtention de faibles rendements. En effet, dans un milieu fortement acide, l'espèce extraite est prédominante, mais l'échange de protons qui permet sa fixation devient difficile. Les diminutions des rendements sont dues aussi à l'apparition d'une compétition entre l'extraction des ions de molybdène(VI) et celle de l'acide minéral utilisé, ainsi qu'à la formation en phase organique de complexes anioniques de molybdène(VI) peu ou pas extractibles par le D2EHPA [37, 38, 40, 44, 74-78].

Les diminutions des rendements obtenues sont aussi à rapprocher des travaux de nombreux auteurs [76, 77] qui ont obtenus des résultats similaires en faisant varier la concentration en HCl , H_2SO_4 et H_3PO_4 , et ce en utilisant du D2EHPA dilué dans du toluène ou du n-heptane.

3.2.3.2. Influence de la concentration en acide sous irradiations micro-ondes

La figure 3.29 montre que, sous irradiations micro-ondes, l'extraction du molybdène(VI) par du D2EHPA à 0,10 M est d'autant moins importante que la concentration de H_3PO_4 augmente. En effet, lorsque la concentration en H_3PO_4 augmente de 0,50 à 1 M, le rendement diminue progressivement de 30,2 à 21,3%, respectivement. L'effet défavorable de l'augmentation de la concentration de H_3PO_4 a engendré une diminution relative du rendement de 41,8%.

Les divers rendements sont obtenus en un temps beaucoup plus faible par rapport au temps utilisé en extraction conventionnelle soit un rapport ($t_{\text{agit}}/t_{\text{irrad MO}} = 45$). Ce dernier rapport étant calculé pour des temps d'agitations de 15 min en extraction conventionnelle et des temps d'irradiations sous micro-ondes de 20 s.

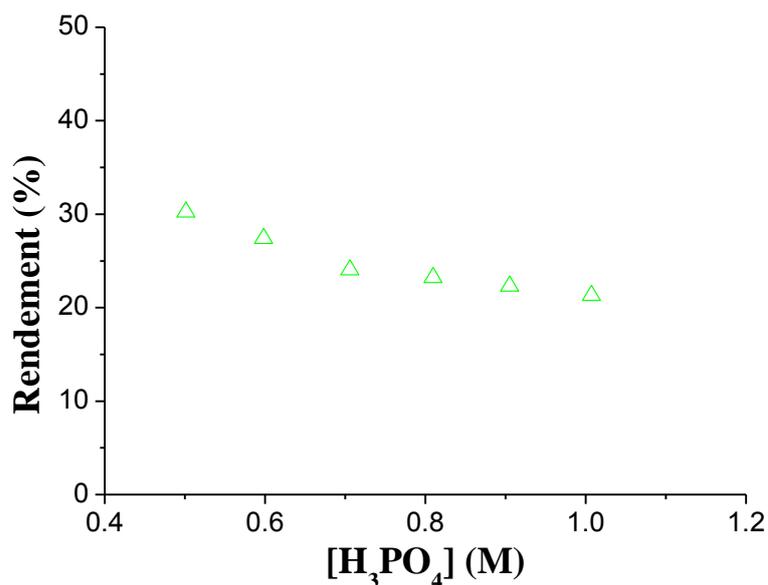


Figure 3.29 : Influence de la concentration de H₃PO₄ sur le rendement d'extraction en molybdène(VI). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [D2EHPA] = 0,10 M, V_{aqu}/V_{org} = 1. Conditions sous irradiations micro-ondes : P_{MO} = 20 W, f_{MO} = 2,45 GHz, t_{irrad MO} = 20 s, T = 26 ± 0,2 °C.

3.2.3.3. Influence de la concentration en acide sous irradiations ultrasons

La figure 3.30 montre, sous irradiations ultrasons, la variation du rendement d'extraction du molybdène(VI) en fonction de la concentration de H₃PO₄ par du D2EHPA à 0,10 M. Il est à noter qu'une augmentation de la concentration en H₃PO₄ de 0,50 à 1 M engendre une chute brutale du rendement de 68,5 à 13,4%, respectivement. L'effet défavorable de l'augmentation de la concentration en H₃PO₄ a engendré une diminution du rendement d'un facteur de 5.

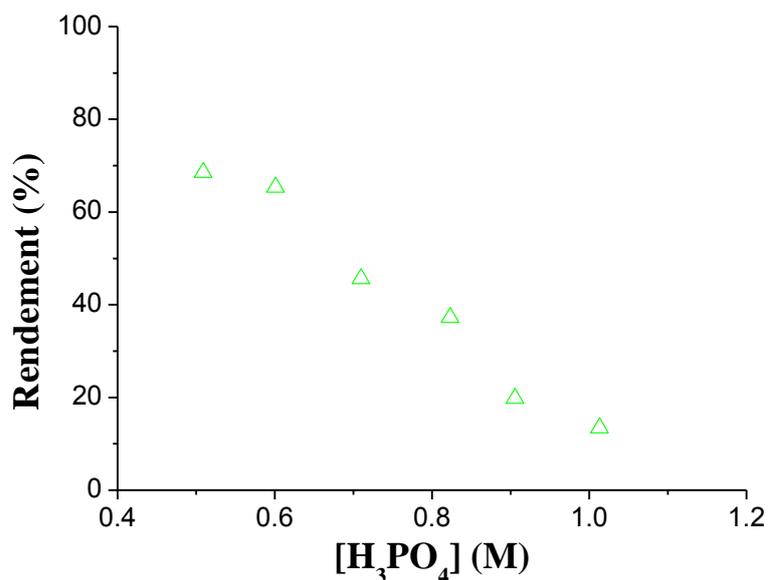


Figure 3.30 : Influence de la concentration de H_3PO_4 sur le rendement d'extraction en molybdène(VI). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, sous irradiations ultrasons, $P_{\text{max US}} = 200 \text{ W}$, $f_{\text{US}} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $t_{\text{irrad US}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.4. Comparaison entre l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) avec les méthodes d'extractions du molybdène(VI) sous irradiations micro-ondes et ultrasons

Une étude comparative des méthodes d'extractions du molybdène(VI) utilisant l'extraction conventionnelle à celles assistées par les irradiations micro-ondes et ultrasons a été réalisée en utilisant du D2EHPA à 0,10 M. Les concentrations en H_3PO_4 ayant permis d'obtenir des rendements faibles en extraction conventionnelle sont utilisées pour la réalisation des essais d'extractions sous irradiations micro-ondes et ultrasons.

3.2.4.1. Influence de la concentration en acide phosphorique

En utilisant les trois techniques d'extractions, l'augmentation de la concentration en H_3PO_4 influe d'une manière significative sur le rendement d'extraction du molybdène(VI) (figure 3.31). En effet, en extraction conventionnelle ou sous irradiations micro-ondes et ultrasons, l'examen des résultats montre globalement que plus la concentration en H_3PO_4 est élevée plus le rendement diminue.

Le rendement d'extraction du molybdène(VI) diminue fortement lorsque la concentration en H_3PO_4 augmente de 0,06 à 1 M, de 97,8 à 06%, respectivement en extraction conventionnelle. Lorsque la concentration en H_3PO_4 augmente de 0,50 à 1 M, le rendement diminue de 68,5 à 13,4%, respectivement, en extraction sous irradiations ultrasons. Quant aux rendements obtenus sous irradiations micro-ondes, l'augmentation de la concentration en H_3PO_4 de 0,50 à 1 M, n'entraîne qu'une diminution légère du rendement de 30,2 à 21,3%, respectivement.

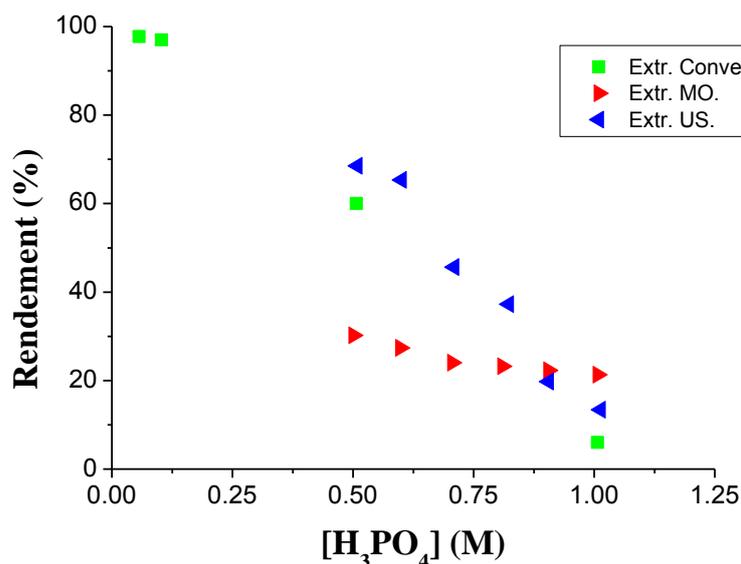


Figure 3.31 : Influence de la concentration de H_3PO_4 sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en utilisant du D2EHPA à 0,10 M, en extraction conventionnelle, $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_a = 15 \text{ min.}$, sous irradiations micro-ondes, $P_{\text{MO}} = 20 \text{ W}$, $f_{\text{MO}} = 2,45 \text{ GHz}$, $t_{\text{irrad MO}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, et sous irradiations ultrasons, $P_{\text{max US}} = 200 \text{ W}$, $f_{\text{US}} = 24 \text{ kHz}$, $A = 20\%$, $t_{\text{irrad US}} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Par ailleurs, les résultats de la figure 3.31 montrent que l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) est plus ou moins importante comparativement à son extraction sous irradiations micro-ondes uniquement pour des concentrations en H_3PO_4 comprises entre 0,50 et 0,90 M. Le rendement obtenu en extraction sous irradiations micro-ondes est 3,6 fois plus grand que celui obtenu en extraction conventionnelle, et ce pour une concentration en H_3PO_4 de 1 M. Par contre, le rendement obtenu en extraction conventionnelle est le double de celui obtenu sous irradiations micro-ondes, et ce pour une concentration en H_3PO_4 de 0,50 M.

L'extraction du molybdène(VI) sous irradiations ultrasons n'est avantageuse comparativement à son extraction conventionnelle uniquement pour des concentrations en H_3PO_4 comprises entre 0,50 et 1 M. Les rapports des rendements obtenus sous irradiations ultrasons et ceux obtenus en extraction conventionnelle varient entre 1,2 et 2,3 lorsque la concentration en H_3PO_4 augmente de 0,5 à 1 M.

L'extraction du molybdène(VI) sous irradiations ultrasons est plus ou moins importante comparativement à son extraction sous irradiations micro-ondes uniquement pour des concentrations en H_3PO_4 comprises entre 0,50 et 0,90 M. Le rendement obtenu sous irradiations ultrasons est 2,3 fois plus grand que celui obtenu sous irradiations micro-ondes, et ce pour une concentration en H_3PO_4 de 0,50 M. Par contre, le rendement obtenu sous irradiations micro-ondes est 1,6 fois plus grand que celui obtenu sous irradiations ultrasons, et ce pour une concentration en H_3PO_4 de 1 M.

3.2.5. Influence de la concentration en D2EHPA

(extraction sous phase aérosol et extraction conventionnelle)

En extraction liquide-liquide, la concentration en agent extractant est un paramètre déterminant. Les extractions du molybdène(VI) ont pour but d'optimiser la concentration du D2EHPA permettant d'obtenir une valeur maximale du rendement.

Nous avons fait varier uniquement la concentration en D2EHPA en phase organique dans le domaine de concentrations allant de 0,01 à 1 M, et ce en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle. L'extraction du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} est effectuée à partir de phases aqueuses contenant du H_3PO_4 à 0,30 M.

En extraction sous phase aérosol, l'examen de la figure 3.32, montre que l'augmentation de la concentration en D2EHPA de 0,01 à 0,68 M influe positivement sur le rendement qui croît considérablement de 24,5 à 97%, respectivement. Pour des concentrations en D2EHPA comprises entre 0,68 et 1 M, la courbe s'incurve et où un rendement maximal moyen égal à 96% est obtenu indiquant ainsi que la phase organique a atteint alors son degré de saturation. La quantité de D2EHPA est donc suffisante pour assurer la saturation de la phase organique.

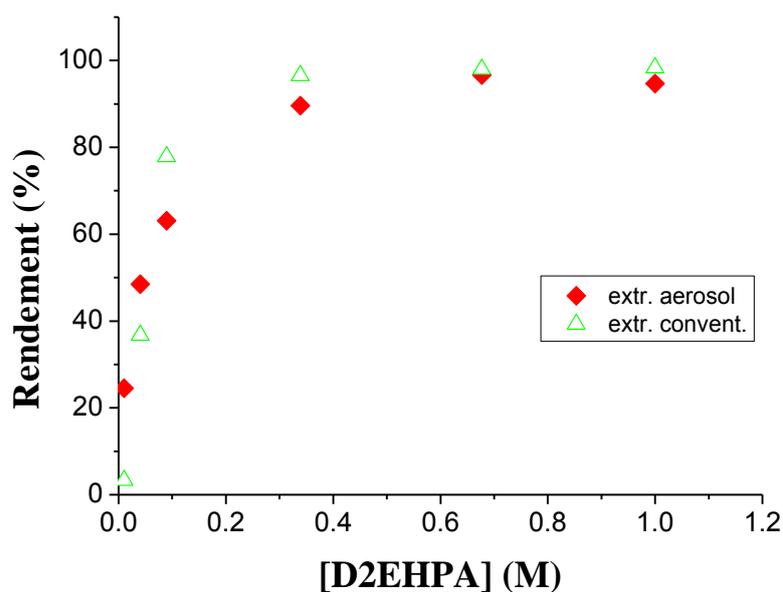


Figure 3.32 : Influence de la concentration en D2EHPA sur le rendement d'extraction en molybdène(VI) en extraction conventionnelle et en extraction sous phase aérosol. $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $t_a = 300 \text{ s}$, $t_c = 15 \text{ min.}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,30 \text{ M}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'extraction du molybdène(VI) sous phase aérosol paraît plus intéressante à de faibles concentrations en D2EHPA. En effet, les rendements ont été trouvés plus grands dans le domaine de concentrations en D2EHPA comprises entre 0,01 et 0,04 M en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle. Il est à noter que pour une concentration en D2EHPA de 0,01 M, le rendement est 7 fois plus grand en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle. Dans une échelle de concentrations en D2EHPA variant de 0,08 à 1 M, les rendements obtenus en extraction conventionnelle sont, cette fois, légèrement plus grands que ceux obtenus en extraction sous phase aérosol. L'écart maximal entre les rendements obtenus en extraction conventionnelle et ceux obtenus en extraction sous phase aérosol est de 23,4%, et ce pour une concentration en D2EHPA de 0,08 M.

En extraction conventionnelle, l'allure de la courbe de la figure 3.32 montre clairement que l'influence de la concentration en D2EHPA attendue se situe à des valeurs de concentrations faibles de ce dernier soit comprises entre 0,01 et 0,34 M. En effet, l'extraction du molybdène(VI) est d'autant plus importante que la concentration en D2EHPA est élevée.

En extraction conventionnelle, lorsque la concentration en D2EHPA augmente dans la fourchette de concentrations qui varient entre 0,01 et 0,34 M, le rendement augmente d'une manière considérable de 03,3 à 96,5%, respectivement. Pour un large excès en D2EHPA soit en augmentant encore sa concentration de 0,34 à 1 M, la courbe s'incurve et un palier est observé et où le rendement devient pratiquement constant atteignant une valeur maximale moyenne de 98%. Par conséquent, la concentration optimale en D2EHPA est de 0,34 M. Cette dernière concentration en D2EHPA correspond, pratiquement, à la saturation de la phase organique en molybdène(VI).

D'un autre côté, la figure 3.33 met nettement en évidence l'influence de la variation de la concentration en D2EHPA sur le rendement d'extraction du molybdène(VI) mais uniquement dans un faible domaine de concentrations en D2EHPA qu'auparavant, soit entre 0,01 et 0,10 M. Les phases aqueuses sont composées de molybdène(VI) dissout dans HCl à 2,50 M ou bien H₂SO₄ à 0,06 M.

En effet, nous voyons nettement que lorsque la concentration en D2EHPA augmente de 0,01 à 0,10 M, nous assistons à une exaltation très importante de l'extraction du molybdène(VI). En effet, on passe d'un rendement de 31,5 à 92,7%, lorsque HCl à 2,50 M est utilisé, et de 51,8 à 99%, lorsque H₂SO₄ à 0,06 M est utilisé.

D'après la figure 3.33, pour une concentration en H₃PO₄ de 0,30 M, il faut une grande concentration en D2EHPA au minimum égale à 0,34 M pour atteindre un rendement d'extraction en molybdène(VI) très appréciable soit égal à 96,5%. Alors que pour les séries d'extractions du molybdène(VI) conduites à partir de HCl à 2,50 M ou bien de H₂SO₄ à 0,06 M, il suffit d'une concentration en D2EHPA égale uniquement à 0,10 M pour que les rendements soient notables et dépassent la valeur de 90%.

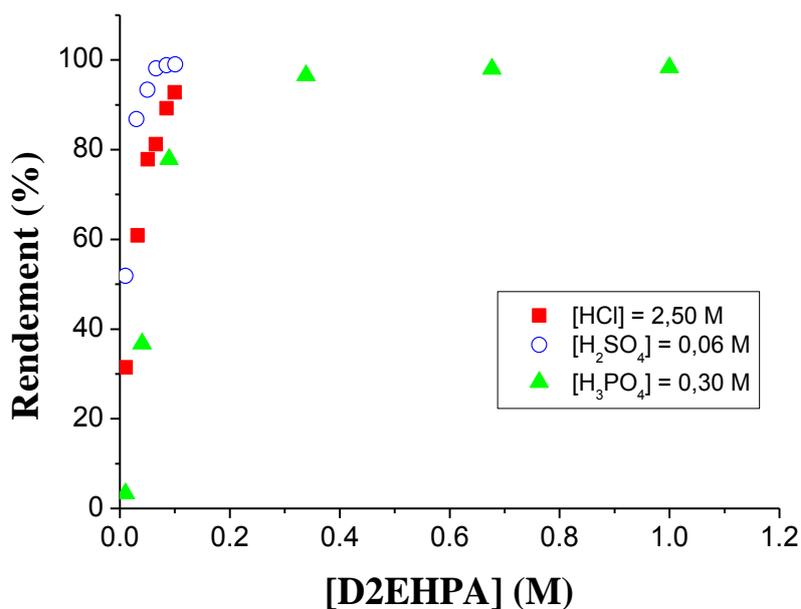


Figure 3.33 : Influence de la concentration en D2EHPA sur le rendement d'extraction conventionnelle en molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C.

D'après la loi de Le Chatelier régissant les équilibres thermodynamiques, l'augmentation de la concentration du D2EHPA impliquerait un accroissement du rendement d'extraction du molybdène(VI) (cf. équilibre 1.14, paragraphe 1.5.3, chap. 1).

Effectivement, les résultats obtenus montrent qu'en augmentant la concentration en D2EHPA dans la phase organique, on favorise la formation du complexe mixte Mo-D2EHPA extrait, et ce par déplacement vers la droite de l'équilibre chimique 1.14 (cf. paragraphe 1.5.3, chap. 1) noté ici par l'équilibre 3.7 ci-après. D'où, une augmentation du rendement selon l'équilibre suivant [1, 2, 37, 38] :



Les allures des courbes obtenues sont similaires à celles obtenues par plusieurs auteurs [74-76, 84] ayant noté une augmentation du coefficient de distribution du molybdène(VI), pris à diverses concentrations initiales, dilués dans divers diluants, et ce à partir de divers milieux acides.

En conclusion, afin d'augmenter la concentration du molybdène(VI) dans la phase organique à une valeur maximale, et permettre ainsi sa saturation en extractant, il est alors plus judicieux d'utiliser de plus grandes quantités en D2EHPA.

3.2.6. Influence de la puissance des irradiations micro-ondes

L'augmentation de la puissance des irradiations micro-ondes n'a par contre aucun impact notable sur le rendement d'extraction du molybdène(VI), et ce lorsque les extractions sont effectuées à partir de phases aqueuses constituées de H_3PO_4 à 0,50 M par du D2EHPA à 0,10 M (Fig. 3.34).

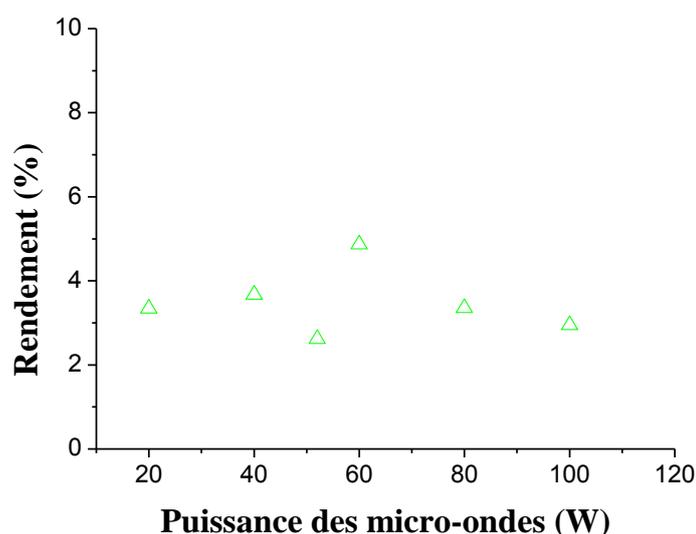


Figure 3.34 : Influence de la puissance des irradiations micro-ondes sur le rendement d'extraction en molybdène(VI). $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_3PO_4] = 0,50 \text{ M}$, $[D2EHPA] = 0,10 \text{ M}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $f_{MO} = 2,45 \text{ GHz}$, $t_{irrad MO} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'activation par les irradiations micro-ondes n'est pas visible. Contrairement à nos espérances, aucun effet positif de la variation de la puissance sur le rendement n'est donc obtenu. Dans tout les cas, on obtient des rendements très faibles de 03,5%. Ces rendements, obtenus pendant une durée d'irradiations micro-ondes de 20 s, sont beaucoup moins importants que le rendement obtenu en extraction conventionnelle et qui est égal à 60%. Ce dernier rendement est obtenu au bout d'un temps d'agitation des deux phases qui est beaucoup plus long soit de 15 min.

3.2.7. Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons

L'analyse de la figure 3.35 montre que, l'utilisation du D2EHPA, a permis de montrer globalement que plus l'amplitude des irradiations ultrasons augmente, plus le rendement d'extraction du molybdène(VI) devient important.

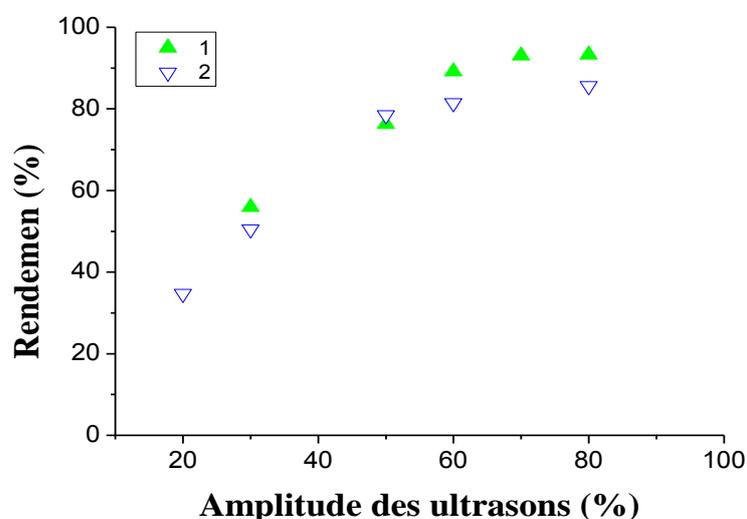


Figure 3.35 : Influence de l'amplitude des irradiations ultrasons sur le rendement d'extraction en molybdène(VI), $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, (1 : $[H_3PO_4] = 0,50 \text{ M}$, $[D2EHPA] = 0,10 \text{ M}$, 2 : $[H_3PO_4] = 0,30 \text{ M}$, $[D2EHPA] = 0,04 \text{ M}$). Conditions sous irradiations ultrasons : $P_{max US} = 200 \text{ W}$, $f_{US} = 24 \text{ kHz}$, $t_{irrad US} = 20 \text{ s}$, $T = 26 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

En effet, lorsque l'extraction du molybdène(VI) a lieu à partir de H_3PO_4 à 0,50 M par du D2EHPA à 0,10 M, l'augmentation de l'amplitude de 30 à 80% entraîne un accroissement net et régulier du rendement de 55,9 à 93,3%, respectivement. En d'autres termes, l'augmentation de l'amplitude de 30 à 80% entraîne une augmentation relative de 66,9% du rendement.

Les rendements obtenus sous irradiations ultrasons sont nettement supérieurs, pour des amplitudes supérieures ou égales à 50%, au rendement obtenu en extraction conventionnelle et qui est égal à 60%. Ce dernier rendement est obtenu au bout d'un plus long temps de contact entre les phases soit de 15 min. Il est à noter que le rendement obtenu à partir de H_3PO_4 à 0,50 M par le D2EHPA à 0,10 M, obtenus sous irradiations ultrasons, et ce pour une amplitude de 80%, est 1,6 plus grand que celui obtenu en extraction conventionnelle.

Lorsque l'extraction du molybdène(VI) a lieu à partir de H_3PO_4 à 0,30 M par du D2EHPA à 0,04 M, l'augmentation de l'amplitude de 20 à 80% entraîne aussi un accroissement considérable du rendement de 34,7 à 85,6%, respectivement. L'augmentation de l'amplitude entraîne une augmentation du rendement dans un rapport de 2,5 fois. Le rendement obtenu sous irradiations ultrasons est nettement supérieur, pour des amplitudes supérieures ou égales à 30%, au rendement obtenu en extraction conventionnelle et qui est égal à 36,7%. Ce dernier rendement est obtenu au bout d'un plus long temps de contact entre les deux phases soit de 15 min. Le rendement obtenu sous irradiations ultrasons, et ce pour une amplitude de 80%, est 2,3 plus grand que le rendement obtenu en extraction conventionnelle.

Pour les extractions du molybdène(VI) conduites sous irradiations ultrasons à partir de H_3PO_4 à 0,50 M avec du D2EHPA à 0,10 M et à partir de H_3PO_4 à 0,30 M par du D2EHPA à 0,04 M, les rendements sont obtenus en un temps beaucoup plus faible par rapport au temps obtenu dans les conditions conventionnelles soit un rapport ($t_{\text{agit}}/t_{\text{irrad US}} = 45$). Ce rapport étant calculé pour des temps d'irradiations ultrasons de 20 s et des temps d'agitations de 15 min dans le cas du H_3PO_4 à 0,30 et 0,50 M.

A la lumière de l'ensemble des résultats d'extractions du molybdène(VI) par le TBP ou le D2EHPA, l'effet spécifique favorable des irradiations micro-ondes et ultrasons n'apparaît donc que dans quelques cas particuliers, et où la différence entre les rendements obtenus par les diverses méthodes d'extractions paraît significative. Les irradiations micro-ondes et ultrasons en bombardant les molécules du milieu créent une rotation élevée de ces derniers d'où une agitation et une meilleure probabilité de contact entre la molécule de l'extractant et le molybdène(VI).

En plus du brassage des phases et des vitesses de transfert de matière élevées des micro-ondes et ultrasons, il y aura un transfert important du métal d'où un meilleur rendement. Sous irradiations ultrasons, nous expliquons ces phénomènes d'activation par un processus dynamique à l'échelle microscopique connu sous le nom de phénomène de cavitation. Ces phénomènes produisent des ondes de choc de hautes pressions et des micro-jets animés de grandes vitesses qui génèrent des turbulences microscopiques dans la couche limite entourant les gouttelettes formées, souvent appelée microagitation [111-113, 118].

Il apparaît clairement que les effets spécifiques des irradiations micro-ondes pourraient être dus à l'orientation mutuelle imposée des dipôles par le champ électromagnétique. Les quantités d'ions métalliques de molybdène(VI) extraites augmentent avec les intensités des irradiations ultrasons, parce qu'avec des intensités d'irradiations élevées plus d'événements de cavitation se produisent et plus d'ions de molybdène(VI) sont par la suite extraits. Les irradiations micro-ondes et ultrasons revêtent donc un grand intérêt dans quelques conditions opératoires explorées.

Il ressort de cette étude que nous pouvons donc affirmer qu'il y a réellement un effet cinétique spectaculaire des deux nouvelles techniques d'extractions étudiées soit les micro-ondes et les ultrasons. Les rendements obtenus en utilisant ces irradiations sont aussi importants et sont obtenus pour de faibles temps d'irradiations comparés à ceux obtenus en extraction conventionnelle. Dans certaines conditions expérimentales explorées, plus de 50% de molybdène(VI) peut être extrait par ces nouvelles techniques, et ce pour de faibles temps d'irradiations micro-ondes et ultrasons.

3.2.8. Conclusion

A la lumière de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, la comparaison des cinétiques d'extractions permet de dire que :

- ✓ Les rendements d'extractions sont beaucoup plus importants en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle, et ce pour les divers temps d'agitations étudiés.

- ✓ En extraction sous phase aérosol, le système D2EHPA/H₃PO₄ présente une valeur de la constante de vitesse qui est 233 fois plus grande que celle obtenue en utilisant le système TBP/HCl.
- ✓ En extraction conventionnelle, le système TBP/HCl présente une valeur de la constante de vitesse qui est 21 fois plus grande que celle obtenue en utilisant le système D2EHPA/H₃PO₄.
- ✓ Comparativement, il est à noter que les valeurs des constantes de vitesse des réactions d'extractions du molybdène(VI) sont 400 fois beaucoup plus grandes en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle, et ce pour le système D2EHPA/H₃PO₄.
- ✓ On peut admettre que la cinétique d'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA peut être représentée par le modèle de deuxième-ordre de type 1 proposé, dans les conditions expérimentales explorées.
- ✓ La concentration en H₃PO₄ a une grande influence sur le rendement en molybdène(VI) comparativement aux deux acides HCl et H₂SO₄. Le D2EHPA se comporte donc comme un excellent extractant du molybdène(VI) à partir de divers milieux acides. Les résultats obtenus ont montré que le rendement maximal d'extraction en molybdène(VI) peut être de 100% dans diverses conditions expérimentales.
- ✓ Les irradiations ultrasons ont un effet notable sur l'extraction du molybdène(VI). Ces irradiations ont permis d'activer la réaction d'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA.
- ✓ L'amplitude des irradiations ultrasons est un paramètre critique affectant le rendement d'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA dans les conditions expérimentales investiguées.

3.3. Extraction conventionnelle du molybdène(VI) par le mélange d'extractants (TBP-D2EHPA)

Après avoir examiné l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) par les deux extractants seuls, nous étudions son extraction à partir de plusieurs milieux aqueux acides par le mélange d'extractants TBP-D2EHPA.

Nous examinons l'influence de la concentration en acide de la phase aqueuse et de la concentration en D2EHPA sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI). Le but de cette étude est de voir si le mélange d'extractants va permettre d'accroître les rendements obtenus auparavant en utilisant un seul extractant.

3.3.1. Influence de la concentration en acide

L'étude de l'effet de la concentration en acide sur l'extraction conventionnelle du molybdène(VI) a été réalisée en variant l'acidité de la phase aqueuse en présence d'un mélange d'extractants (un échangeur cationique (D2EHPA) et un solvant (TBP)).

En extraction conventionnelle, les divers tests d'extractions du molybdène(VI) à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} ont été réalisés par le mélange d'extractants composé de TBP à 40% (v/v) et de D2EHPA à 0,10 M, et ce en utilisant trois acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 3.36.

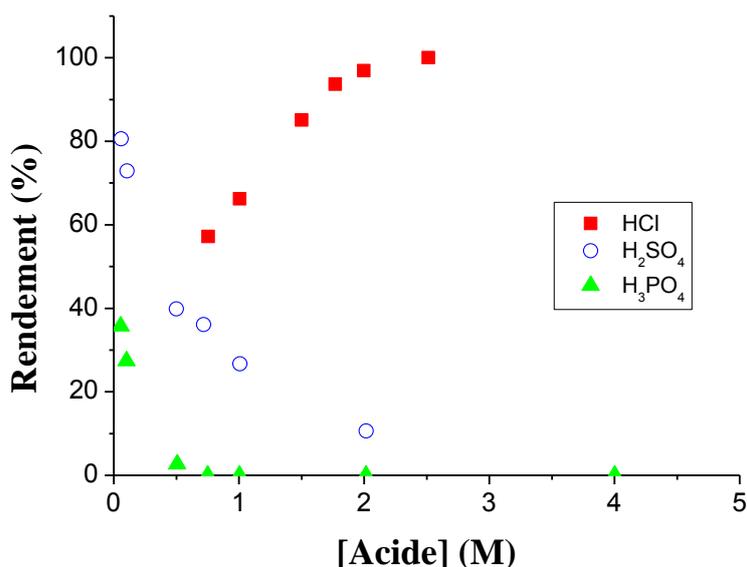


Figure 3.36 : Influence de la concentration de divers acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), en utilisant le mélange d'extractants ($[\text{TBP}] = 40\%$ (v/v) et $[\text{D2EHPA}] = 0,10 \text{ M}$). $[\text{Mo}]_{\text{init}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $t_c = 15 \text{ min.}$, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'examen des résultats obtenus, montre que l'extraction du molybdène(VI) est d'autant plus importante que la concentration en HCl est élevée. En effet, l'augmentation de la concentration en HCl de 0,75 à 2,50 M engendre un accroissement important du rendement d'extraction qui passe de 57,1 à 100%, respectivement. Les évolutions des rendements en fonction des concentrations en H_2SO_4 et H_3PO_4 suivent les mêmes allures que dans le cas où le TBP est utilisé seul (Fig. 3.11), et ce pour les mêmes raisons évoquées précédemment.

Par ailleurs, l'analyse de la figure 3.36, nous révèle clairement que l'accroissement de la concentration de H_2SO_4 de 0,06 à 2 M engendre une diminution du rendement de 80,6 à 10,6%. L'augmentation de la concentration en H_3PO_4 de 0,06 à 0,75 M, entraîne aussi une diminution du rendement respectivement de 35,7 à 0%.

Il est à noter que pour des concentrations en H_3PO_4 comprises entre 0,75 et 4 M, là aussi, on n'observe qu'il n'y a pratiquement pas d'extraction du molybdène(VI). Les variations des rendements lors de l'extraction du molybdène(VI) par l'un des trois acides sont dues aux mêmes raisons évoquées précédemment. Fatmehsari et al. [47] ont observé des phénomènes similaires lors de l'extraction des métaux de transition en utilisant le mélange synergique TBP-D2EHPA.

Les figures 3.37 à 3.39 représentent, à titre de comparaison, les profils des rendements d'extractions conventionnelles du molybdène(VI) obtenus par le TBP à 40% (v/v), le D2EHPA à 0,10 M et leur mélange, et ce en fonction des concentrations de divers acides (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4).

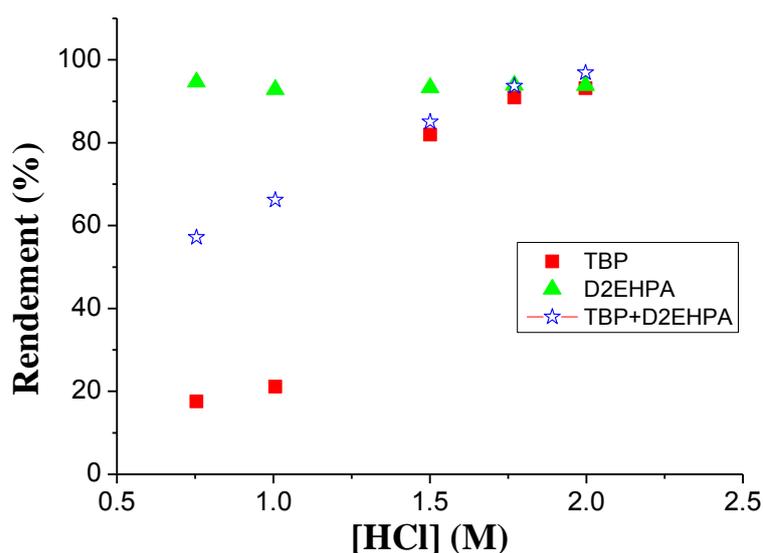


Figure 3.37 : Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), par du TBP à 40% (v/v), par du D2EHPA à 0,10 M et par le mélange (TBP à 40% (v/v) et D2EHPA à 0,10 M), $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, t_c (TBP) = 10 min, t_c (D2EHPA) = 15 min, t_c (TBP+D2EHPA) = 15 min, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.

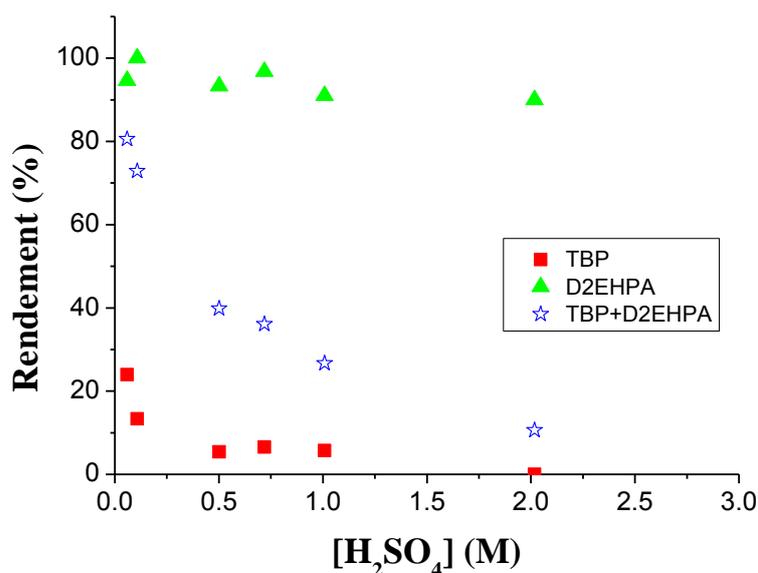


Figure 3.38 : Influence de la concentration en acide sulfurique sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), par du TBP à 40% (v/v), par du D2EHPA à 0,10 M et par le mélange (TBP à 40% (v/v) et D2EHPA à 0,10 M), $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, t_c (TBP) = 10 min, t_c (D2EHPA) = 15 min, t_c (TBP+D2EHPA) = 15 min, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26-28 \text{ }^\circ\text{C}$.

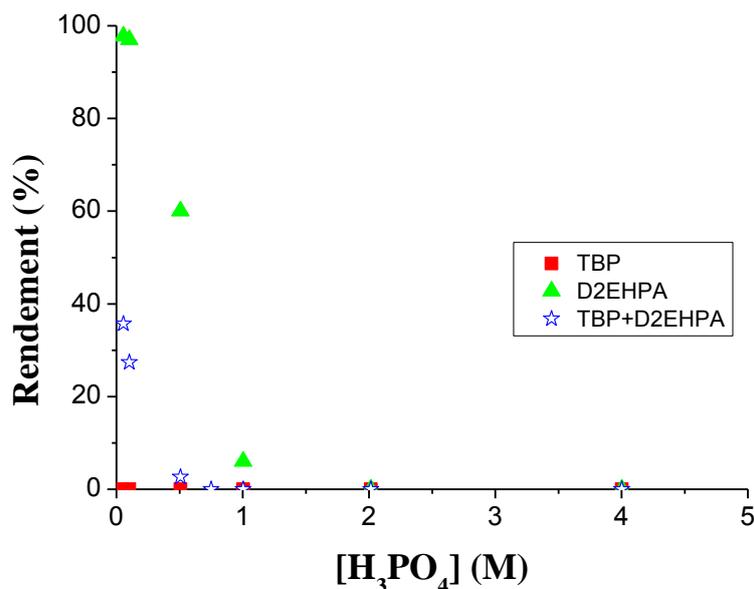


Figure 3.39 : Influence de la concentration en acide phosphorique sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI), par du TBP à 40% (v/v), par du D2EHPA à 0,10 M et par le mélange (TBP à 40% (v/v) et D2EHPA à 0,10 M), $[Mo]_{init} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $t_c(\text{TBP}) = 10 \text{ min}$, $t_c(\text{D2EHPA}) = 15 \text{ min}$, $t_c(\text{TBP+D2EHPA}) = 15 \text{ min}$, $V_{aqu}/V_{org} = 1$, $T = 26\text{-}28 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après les figures 3.37 à 3.39, l'utilisation du mélange d'extractants TBP-D2EHPA a permis de faire les observations suivantes :

- ✓ Les rendements d'extractions en molybdène(VI) obtenus sont certes moins importants que ceux obtenus par le D2EHPA seul, mais sont nettement supérieurs à ceux obtenus par le TBP seul, et ce pour des concentrations en HCl variant entre 0,75 et 2 M, en H₂SO₄ variant entre 0,06 et 2 M et en H₃PO₄ variant entre 0,06 et 4 M, respectivement.
- ✓ L'augmentation de la concentration en HCl de 0,75 à 2 M améliore sensiblement le rendement d'extraction du molybdène(VI) qui croît régulièrement de 57 à 100%, respectivement.

- ✓ Les deux extractants en mélange se comportent de la même manière lorsque les extractions du molybdène(VI) sont effectuées à partir de H_2SO_4 et H_3PO_4 . L'augmentation de la concentration en H_2SO_4 ou bien de celle de H_3PO_4 n'améliore cependant pas le rendement. En effet, l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 ou en H_3PO_4 de 0,06 M à 2 M et de 0,06 M à 4 M, respectivement, ne fait que diminuer sensiblement le rendement de 80,6 à 10,6% et de 35,7 à 0%, respectivement.

Ces constatations peuvent être attribuées soit au comportement des deux extractants vis-à-vis du changement de l'acidité de la phase aqueuse. Les diminutions peuvent être dues au comportement du cation métallique de molybdène(VI) (apparition de nouvelles espèces de molybdène(VI) en phase aqueuse à des concentrations en H_2SO_4 et en H_3PO_4 différentes).

Le mélange d'extractants étudié défavorise donc l'extraction du molybdène(VI) par rapport au D2EHPA seul. Ce mélange d'extractants présente donc un effet synergique négatif ou d'antagonisme lors de l'extraction du molybdène(VI). Toutefois, ce même mélange améliore les rendements d'extractions du molybdène(VI), par rapport à son extraction par le TBP seul.

Les figures 3.37 à 3.39 montrent clairement que le phénomène d'antagonisme qui est particulièrement très marqué peut être dû soit à :

- ✓ Une interaction entre les deux agents extractants organophosphorés utilisés soit le TBP et le D2EHPA entraînant une réaction de complexation entre ces deux extractants.
- ✓ une invasion de la phase organique par des molécules d'eau ou d'acide qui sont solvatées par le TBP. Ce phénomène a été déjà évoqué par Fatmehsari et al. [47].

A la lumière de l'ensemble des résultats obtenus, le D2EHPA à 0,10 M seul se comporte comme un excellent extractant du molybdène(VI) pour les diverses acidités en HCl et en H_2SO_4 explorées (fig. 3.37-3.38). En effet, les rendements sont tous supérieurs à 90%. Par contre, les extractions du molybdène(VI) par le D2EHPA à 0,10 M sont supérieures à 90% uniquement pour des concentrations en H_3PO_4 inférieures à 0,25 M (fig. 3.39).

3.3.2. Influence de la concentration en D2EHPA

Nous avons maintenu constant les paramètres de la phase aqueuse, et nous avons varié uniquement la concentration en D2EHPA. La concentration en TBP est aussi maintenue à une valeur de 40% (v/v).

La figure 3.40 montre la variation du rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) en fonction de la concentration en D2EHPA allant de 0,15 à 0,75 M, et ce pour les divers acides (HCl à 1M, H₂SO₄ à 0,10 M et H₃PO₄ à 0,50 M). En utilisant uniquement le TBP à 40% (v/v), ces dernières concentrations en HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄ ont montré auparavant que les rendements obtenus en extraction conventionnelle sont bien faibles soit égaux à 21,1, 13,4 et 0%, respectivement.

Nous remarquons que la variation de la concentration du D2EHPA et qui est bien connu comme un extractant cationique acide joue un rôle très important dans l'extraction du molybdène(VI).

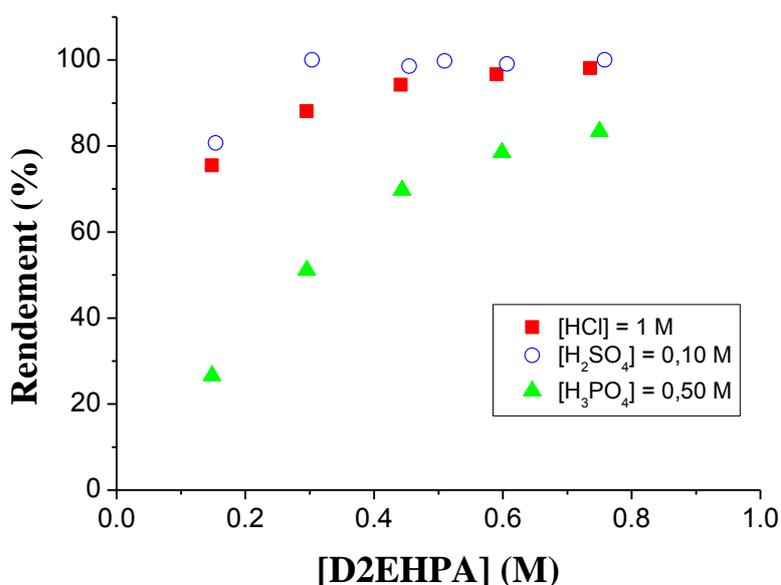


Figure 3.40 : Influence de la concentration en D2EHPA sur le rendement d'extraction conventionnelle du molybdène(VI) à partir de divers acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). [Mo]_{init} = 100 mg.L⁻¹, [TBP] = 40% (v/v), t_c = 15 min., V_{aqu}/V_{org} = 1, T = 26-28 °C.

L'examen des résultats représentés par la figure 3.40, montre que l'augmentation de la concentration en D2EHPA de 0,15 à 0,75 M a une incidence directe sur le rendement d'extraction du molybdène(VI). En effet, le rendement est sensiblement amélioré au fur et à mesure que la concentration en D2EHPA augmente, et ce pour les extractions conduites à partir de HCl à 1 M, H₂SO₄ à 0,10 M et H₃PO₄ à 0,50 M. L'analyse de la figure 3.40, nous révèle que, lors des extractions conduites à partir de HCl à 1 M et lorsque la concentration en D2EHPA varie de 0,15 à 0,75 M, les rendements augmentent régulièrement de 75,5 à 98,1%, respectivement. De même, concernant les extractions conduites à partir de H₃PO₄ à 0,50 M, lorsque la concentration en D2EHPA varie 0,15 à 0,75 M, les rendements augmentent sensiblement de 26,6 à 83,4%, respectivement.

En revanche, concernant les extractions conduites à partir de H₂SO₄ à 0,10 M, on constate que lorsque la concentration en D2EHPA augmente de 0,15 à 0,30 M, le rendement augmente mais plus légèrement soit de 80,7 à 99,5%, respectivement. Par contre, dans une fourchette de concentrations en D2EHPA comprises entre 0,30 et 0,75 M, les rendements obtenus sont égaux à 99,5%. Par conséquent, une concentration en D2EHPA de 0,30 M permet la saturation de la phase organique en molybdène(VI). Ce phénomène a été aussi observé par Pathak et al. [83] lors de l'extraction du molybdène(VI) à une concentration initiale de 0,01 M à partir de HNO₃ à 2 M par du PC-88A dilué dans du n-dodécane.

En tenant compte de l'ensemble des résultats représentés par la figure 3.40, lorsque la concentration en D2EHPA varie dans une gamme de concentrations comprises entre 0,15 et 0,75 M, les rendements obtenus à partir de HCl à 1 M et de H₂SO₄ à 0,10 M, sont pratiquement comparables, à l'exception des rendements relatifs à une concentration en D2EHPA de 0,30 M et qui sont égaux à 88,1 et 99,5% pour HCl à 1 M et H₂SO₄ à 0,10 M, respectivement. Néanmoins, les rendements obtenus à partir de HCl à 1 M et H₂SO₄ à 0,10 M sont plus grands que ceux obtenus à partir de H₃PO₄ à 0,50 M. Les écarts entre les rendements obtenus avec HCl et H₂SO₄ et ceux obtenus avec H₃PO₄ diminuent progressivement lorsque la concentration de D2EHPA augmente de 0,15 à 0,75 M, de 67 à 19%, respectivement.

A la lumière de l'ensemble des résultats obtenus, les rendements sont élevés pour les tests d'extractions conduits avec les trois acides dans l'ordre décroissant suivant : H₂SO₄ à 0,10 M > HCl à 1 M > H₃PO₄ à 0,50 M. Les augmentations des rendements enregistrés sont en accord avec la loi de Le Chatelier.

3.3.3. Calcul du coefficient de synergie

Les tableaux 3.6 à 3.8 ci-dessous représentent les valeurs numériques des différents coefficients de distributions du molybdène(VI) extrait, respectivement, par le TBP, le D2EHPA et leur mélange ainsi que celles des coefficients de synergies, notés C_s , et ce pour les différentes concentrations en chacun des trois acides HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄. D'après ces résultats, on constate clairement que les coefficients de synergies, notés C_s , sont négatifs pour chacune des concentrations des trois acides étudiés.

Si on compare les coefficients de distributions du molybdène(VI) extrait par les deux extractants seuls ou en mélange, on constate que la meilleure distribution du métal est donnée par le D2EHPA seul, puis le mélange d'extractants TBP-D2EHPA et en dernier lieu par le TBP seul. L'écart au synergie, qui est négatif pour toutes les acidités investiguées, noté (ΔD), augmente graduellement avec l'augmentation de la concentration de chacun des trois acides.

Tableau 3.6 : Coefficients de distribution et de synergie relatifs à l'extraction du molybdène(VI) à 100 mg.L⁻¹ par du TBP à 40% (v/v), du D2EHPA à 0,10 M et leur mélange, à différentes concentrations en HCl, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

[HCl] (M)	D ₁	D ₂	D ₁₂	ΔD	C_s
0,75	0,22	18,01	01,33	- 16,89	- 1,14
1,00	0,61	13,39	01,96	- 12,04	- 0,85
1,50	04,53	13,98	05,70	- 12,82	- 0,51
1,76	10,02	15,26	14,84	- 10,43	- 0,23
2,00	19,36	15,32	31,03	- 03,65	- 0,05

Tableau 3.7 : Coefficients de distribution et de synergie relatifs à l'extraction du molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} par du TBP à 40% (v/v), du D2EHPA à 0,10 M et leur mélange, à différentes concentrations en H_2SO_4 , $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	D_1	D_2	D_{12}	ΔD	C_s
0,06	1,16	40,62	4,14	- 37,63	-1,00
0,50	0,32	32,60	0,66	- 32,26	-1,70
0,72	0,27	13,97	0,57	- 13,67	-1,40
1,00	0,38	10,17	0,36	-10,18	-1,46
2,00	0,00	09,37	0,12	- 09,25	-1,90

Tableau 3.8 : Coefficients de distribution et de synergie relatifs à l'extraction du molybdène(VI) à 100 mg.L^{-1} par du TBP à 40% (v/v), du D2EHPA à 0,10 M et leur mélange, à différentes concentrations en H_3PO_4 , $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$.

$[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (M)	D_1	D_2	D_{12}	ΔD	C_s
0,06	0,00	44,04	0,56	- 43,48	- 1,90
0,10	0,66	38,19	0,38	- 37,81	- 2,00
0,50	0,32	01,62	0,03	- 1,59	- 1,77

où :

D_1 , D_2 et D_{12} représentent les coefficients de distributions du molybdène(VI) par le TBP à 40% (v/v), le D2EHPA à 0,10 M et leur mélange, respectivement.

En se basant sur l'ensemble des résultats obtenus, il est donc préférable d'utiliser le D2EHPA seul qui permet d'obtenir des coefficients de distributions et donc des rendements plus grands que ceux obtenus par le TBP seul ou en mélange avec le D2EHPA.

3.3.4. Conclusion

L'effet synergique du mélange d'extractants TBP-D2EHPA dans l'extraction du molybdène(VI) est positif comparé à son extraction par le TBP seul. Néanmoins, cet effet est antagoniste comparé à l'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA seul.

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse a eu pour but de contribuer à l'étude de l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) à partir de diverses solutions aqueuses synthétiques constituées d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique et d'acide phosphorique. Les composés organophosphorés tels que le phosphate de tributyle (TBP) et l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA), dilués dans du n-hexane, ont été utilisés comme agents extractants. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une recherche des techniques d'extractions performantes capables d'extraire des métaux.

L'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) a été conduite en utilisant l'extraction conventionnelle ainsi que des méthodes nouvelles d'extractions à savoir les micro-ondes et les ultrasons. D'autre part, le travail réalisé au cours de cette thèse a permis de développer une nouvelle méthode d'extraction appelée extraction sous phase aérosol. Cette technique a été appliquée à l'extraction du molybdène(VI) à partir de HCl par le TBP et à partir de H_3PO_4 par le D2EHPA.

Au terme de cette étude, les diverses observations tout au long des expériences effectuées nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions qui sont les suivantes :

- ✓ Qu'en extraction sous phase aérosol ou qu'en extraction conventionnelle, la cinétique d'extraction du molybdène(VI) par le D2EHPA est plus lente que celle conduite par le TBP. Les rendements obtenus en utilisant le D2EHPA sont plus faibles que ceux obtenus par le TBP.
- ✓ L'étude de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle avait montré que le système molybdène(VI)-TBP atteint l'équilibre plus rapidement que le système molybdène(VI)-D2EHPA.

- ✓ L'étude de la cinétique d'extraction du molybdène(VI) sous phase aérosol a permis la réduction du temps d'équilibre pour chacun des deux systèmes molybdène(VI)-TBP et molybdène(VI)-D2EHPA, comparativement à l'extraction conventionnelle.
- ✓ L'étude cinétique a montré que l'utilisation de l'extraction sous phase aérosol a permis une augmentation des rendements pour de faibles temps d'agitations, comparativement à l'extraction conventionnelle.
- ✓ En extraction sous phase aérosol, le temps d'équilibre d'extraction du molybdène(VI) à partir de HCl à 5 M par du TBP à 40% (v/v) est atteint au bout de 30 s. Par contre, en extraction conventionnelle, le temps d'équilibre d'extraction du molybdène(VI) à partir de HCl à 5 M ou H₂SO₄ à 0,06 M par du TBP à 40% (v/v) est atteint au bout de 180 s.
- ✓ Les cinétiques d'extractions du molybdène(VI) à partir de H₃PO₄ à 0,30 M par du D2EHPA à 0,10 M ont montré que les temps d'équilibres d'extractions sont de 180 et 900 s en extraction sous phase aérosol et en extraction conventionnelle, respectivement.
- ✓ La modélisation des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) a montré une compatibilité des données expérimentales avec celles obtenues en appliquant le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé, et ce en utilisant l'extraction sous phase aérosol et l'extraction conventionnelle pour les deux systèmes TBP/HCl et D2EHPA/H₃PO₄.
- ✓ Comparativement, les valeurs des constantes de vitesses des réactions d'extractions du molybdène(VI) sont 82 et 400 fois beaucoup plus grandes en extraction sous phase aérosol qu'en extraction conventionnelle, et ce pour les deux systèmes TBP/HCl et D2EHPA/H₃PO₄, respectivement.
- ✓ En extraction conventionnelle, nous avons montré la sensibilité de l'extraction du molybdène à la variation du rapport volumique des phases, à sa concentration initiale et à la température.

- ✓ Pour les deux modes d'extractions investigués, le rendement d'extraction du molybdène(VI) à partir des divers acides par le TBP et le D2EHPA est fortement influencé par les variations des concentrations des acides et de celle du D2EHPA. Des rendements proches de 100% peuvent être obtenus dans quelques cas. Alors que, la variation de la concentration du TBP a permis d'atteindre des rendements de 99%.
- ✓ La nouvelle technique d'extraction appelée extraction sous phase aérosol a été appliquée à l'analyse de deux échantillons d'eau de mer dopés en molybdène à une concentration de 10 µg/L. Des rendements d'extractions en molybdène(VI) de 98% sont obtenus avec une déviation relative standard de 3%.
- ✓ Une large gamme de concentrations en acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄), en extractants (TBP, D2EHPA) et de leur mélange, nous a permis de déterminer les conditions opératoires optimales d'extractions du molybdène(VI), en ce en utilisant l'extraction sous phase aérosol, l'extraction sous irradiations micro-ondes et ultrasons et en dernier lieu l'extraction conventionnelle.
- ✓ En extraction conventionnelle, en utilisant soit le TBP seul, le D2EHPA seul, ou bien leur mélange, l'ordre décroissant du pouvoir d'extraction du molybdène(VI) à partir d'une solution acide donnée est le suivant : HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄.
- ✓ L'utilisation du mélange d'extractants TBP-D2EHPA a permis de montrer que l'effet synergique est négatif par rapport au D2EHPA mais il est positif par rapport au TBP.

L'étude thermodynamique a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✓ L'extraction du molybdène(VI) à partir de HCl à 2,50 M ou bien H₃PO₄ à 0,06 M par le D2EHPA à 0,10 M est spontanée ($\Delta G < 0$) et endothermique ($\Delta H > 0$) alors que $\Delta S > 0$.

- ✓ L'extraction du molybdène(VI) à partir de H_2SO_4 à 0,06 M par le TBP à 40% (v/v) n'est pas spontanée ($\Delta G > 0$) et exothermique ($\Delta H < 0$) alors que $\Delta S < 0$.

L'étude expérimentale réalisée a montré que les irradiations micro-ondes et ultrasons apparaissent comme des techniques nouvelles qui peuvent être aisément appliquées à l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI), en effet :

- ✓ Cette étude a permis de montrer que les irradiations micro-ondes et ultrasons revêtent un grand intérêt dans l'extraction liquide-liquide du molybdène(VI) à partir de HCl ou H_3PO_4 dans quelques cas particuliers. Ces irradiations permettent l'augmentation des rendements comparativement à ceux obtenus en utilisant l'extraction conventionnelle.
- ✓ L'avantage principal observé lors des extractions conduites sous irradiations micro-ondes et ultrasons est le gain spectaculaire de temps. Ce dernier peut être réduit de 30 et 45 fois dans le cas des extractions conduites par le TBP et le D2EHPA, respectivement.
- ✓ La modélisation des cinétiques d'extractions du molybdène(VI) a montré une compatibilité des données expérimentales avec celles obtenues en appliquant le modèle cinétique de deuxième-ordre de type 1 proposé, et ce en utilisant l'extraction sous irradiations ultrasons pour le système D2EHPA/ H_3PO_4 .
- ✓ L'étude de l'influence de la puissance des irradiations micro-ondes, de l'amplitude des irradiations ultrasons ainsi que de la concentration en acide a permis de définir les conditions optimales d'extractions du molybdène(VI).

- ✓ Les meilleures conditions d'extractions du molybdène(VI) sont :

Extraction sous phase aérosol :

- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26 - 28 °C, [HCl] = 5 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [TBP] = 10% (v/v). 100% d'extraction après un temps d'agitation de 60 s. 100% d'extraction après un temps d'agitation de 10 min en extraction conventionnelle.
- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26 - 28 °C, [H₃PO₄] = 0,06 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [D2EHPA] = 0,10 M. 98% d'extraction après un temps d'agitation de 300 s. 98% d'extraction après un temps d'agitation de 15 min en extraction conventionnelle.

Extraction sous irradiations micro-ondes :

- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26 ± 0,2 °C, P = 20 W, f = 2,45 GHz. [HCl] = 5 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [TBP] = 40 % (v/v). 100% d'extraction après un temps d'irradiation de 20 s. 100% après un temps d'agitation de 10 min en extraction conventionnelle.
- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26 ± 0,2 °C, P = 20 W, f = 2,45 GHz. [H₃PO₄] = 0.5 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [D2EHPA] = 0,10 M. 30.2% d'extraction après un temps d'irradiation de 20 s. 63% d'extraction après un temps d'agitation de 15 min en extraction conventionnelle.

Extraction sous irradiations ultrasons :

- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26 ± 0,2 °C, f = 24 kHz. [H₃PO₄] = 0,50 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [D2EHPA] = 0,10 M. 68,5% d'extraction après un temps d'irradiation de 20 s et A = 20%. 93,3% après un temps d'irradiation de 20 s et A = 80%. 63% d'extraction après un temps d'agitation de 15 min en extraction conventionnelle.
- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26 ± 0,2 °C, f = 24 kHz, A = 20%. [HCl] = 1.8 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [TBP] = 40 % (v/v). 91% d'extraction après un temps d'irradiation de 20 s. 92% d'extraction après un temps d'agitation de 10 min en extraction conventionnelle.

Extraction conventionnelle :

- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26-28 °C, [HCl] = 5 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [TBP] = 10 % (v/v). 99% d'extraction après un temps d'agitation de 10 min.
- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26-28 °C, [HCl] = 0,75 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [D2EHPA] = 0,10 M. 93,5% d'extraction après un temps d'agitation de 15 min.
- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26-28 °C, [H₂SO₄] = 0,06 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [D2EHPA] = 0,10 M. 99% d'extraction après un temps d'agitation de 15 min.
- ✓ [Mo] = 100 mg/L, T = 26-28 °C, [H₃PO₄] = 0,06 M, $V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}} = 1$ & [D2EHPA] = 0,10 M. 98% d'extraction après un temps d'agitation de 15 min.

Vue l'importance de ces nouveaux procédés d'extractions (extraction sous irradiations micro-ondes, extraction sous irradiations ultrasons et extraction sous phase aérosol) et qui sont des technologies les plus prometteuses dans le domaine de l'extraction des métaux, des études approfondies portant sur le traitement des effluents réels, méritent d'être entreprises à différentes échelles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ritcey, G.M. et Ashbrook, A.W., "Solvent extraction; principles and applications to process metallurgy", Elsevier Scientific Publisher, Amsterdam, Part II, (1979), 167-278.
- [2] Ritcey, G.M. et Ashbrook, A.W., "Solvent extraction; principles and applications to process metallurgy", Elsevier Scientific Publisher, Amsterdam, Part I, (1984), 89-106.
- [3] Habashi, F., "Refractory metals" in: "Handbook of extractive metallurgy", Vol. I, "The metal industry", ferrous metals, Wiley-VCH, Weinheim (Allemagne), Part 7, (1997), 1361-1402.
- [4] Donnet, L., "Extraction du molybdène par le mélange TBP-dodécane en milieu nitrique". Thèse de doctorat, (1993), Ecole Centrale de Paris (France).
- [5] Oubouzar, A., "Milieu chlorhydrique et extraction liquide-liquide de l'uranium et du molybdène. Application aux solutions réelles", thèse de magister, USTHB (Algérie) (1983).
- [6] Marcus, Y. et Kertes, A.S., "Ion exchange and solvent extraction of metal complexes", John Wiley & Sons Ltd, London, (1969), 815-858.
- [7] Copaux, H. et Perpérot, H., "Chimie minérale, Description des éléments chimiques et de leurs propriétés", Collection Armand Colin, Paris (France), Tome III, n° 43, (1925), 103-110.
- [8] Pырzynska, K., "Determination of molybdenum in environmental samples", Anal. Chim. Acta, vol. 590, n° 1, (2007), 40-48.
- [9] Filik, H., Çengel, T. et Apak, R., "Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorptionspectrometric determination of molybdenum(VI) ion in seawater samples", J. Hazard. Mater., vol. 169, n° 1-3, (2009), 766-771.
- [10] Ferreira, S.L.C., dos Santos, H.C. et Campos, R.C., "The determination of molybdenum in water and biological samples by graphite furnace atomic emission spectrometry after polyurethane foam column separation and preconcentration", Talanta, vol. 61, n° 6, (2003), 789-795.
- [11] Parker, G.A., "Analytical chemistry of molybdenum", Chap. 3, "Separations", Springer-Verlag, Berlin (Allemagne), (1983), 9-13.

- [12] Basak, A.C., Ghosh, K.C., Paul, A.R., Bhattacharjee, S. et Pandey, L.P., "A review on thiocyanate methods for the estimation of molybdenum by molecular absorption spectroscopy", *Talanta*, vol. 42, n° 4, (1995), 497-506.
- [13] Filik, H., Tütem, E. et Apak, R., "Use of the molybdenum–thiocyanate–rhodamine 6G ternary complex for spectrophotometric molybdenum determination without extraction", *Anal. Chim. Acta*, vol. 505, n° 1, (2004), 77-82.
- [14] Comitre, A.L.D. et Reis, B.F., "Liquid-liquid extraction procedure exploiting multicommutation in flow system for the determination of molybdenum in plants", *Anal. Chim. Acta*, vol. 479, n° 2, (2003), 185-190.
- [15] López-García, I., Viñas, P., Romero-Romero, R. et Hernández-Córdoba, M., "Liquid chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas", *Anal. Chim. Acta*, vol. 597, n° 2, (2007), 187-194.
- [16] Shrivastava, K., Agrawal, K. et Harmukh, N., "Trace level determination of molybdenum in environmental and biological samples using surfactant-mediated liquid-liquid extraction", *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, n° 1, (2009), 325-329.
- [17] Liang, P., Li, Q. et Liu, R., "Determination of trace molybdenum in biological and water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation and preconcentration on immobilized titanium dioxide nanoparticles", *Microchim. Acta*, vol. 164, n° 1-2, (2009), 119-124.
- [18] Gil, R.A., Pasini-Cabello, S., Takara, A., Smichowski, P., Olsina, R.A. et Martínez, L.D., "A novel on-line preconcentration method for trace molybdenum determination by USN-ICP OES with biosorption on immobilized yeasts", *Microchem. J.*, vol. 86, n° 2, (2007), 156-160.
- [19] Jenkins, I.L. et Wain, A.G., "Molybdenum species in acid solution", *J. Appl. Chem.*, vol. 13, n° 12, (2007), 561-564.
- [20] Cruywagen, J.J., Heyns, J.B.B. et Rohwer, E.F.C.H., "Spectrophotometric investigation of the protonation of monomeric molybdic acid in sodium perchlorate medium", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 38, n° 11, (1976), 2033-2036.
- [21] Cruywagen, J.J., Heyns, J.B.B. et Rohwer, E.F.C.H., "Dimeric cations of molybdenum(VI)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 40, n° 1, (1978), 53-59.
- [22] Basualto, C., Marchese, J., Valenzuela, F. et Acosta, A., "Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method", *Talanta*, vol. 59, n° 5, (2003), 999-1007.
- [23] Kononova, O.N., Kholmogorov, A.G., Kachin, S.V., Kalyakina, O.P. et Sadovkaya, E.V., "Ion exchange recovery of molybdenum from nitric acid solutions using macroporous anion exchangers with long-chained cross-linking agents", *Hydrometallurgy*, vol. 68, n° 1-3, (2003), 83-87.

- [24] Nekovář, P. et Schrötterová, D., “Extraction of V(V), Mo(VI) and W(VI) polynuclear species by primene JMT”, Chem. Eng. J., vol. 79, n° 3, (2000), 229-233.
- [25] Sato, Y., Valenzuela, F., Tsuneyuki, T., Kondo, K. et Nakashio, F., “Extraction equilibrium of molybdenum(VI) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester”, J. Chem. Eng. Jpn., vol. 20, n° 3, (1987), 317-321.
- [26] Sastre, A.M., Cahner, S. et Alguacil, F.J., “Extraction of molybdenum(VI) from sulfate solutions by LIX 622”, J. Chem. Tech. Biotechnol., vol. 75, n° 1, (2000), 54-58.
- [27] Cruywagen, J.J., Draaijer, A.G., Heyns, J.B.B. et Rohwer, E.A., “Molybdenum(VI) equilibria in different ionic media., Formation constants and thermodynamic quantities”, Inorg. Chim. Acta, vol. 331, n° 1, (2002), 322-329.
- [28] Alamdari, E.K. et Sadrnezhaad, S.K., “Thermodynamics of extraction of MoO_4^{2-} from aqueous sulfuric acid media with TBP dissolved in kerosene”, Hydrometallurgy, vol. 55, n° 3, (2000), 327-341.
- [29] Mohanty, R.N., Singh, S., Chakravorty, V. et Dash, K.C., “liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) and uranium(VI) by LIX 622”, J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 152, n° 1, (1991), 21-29.
- [30] Fuji, T., Yamana, H., Watanabe, M. et Moriyama, H., “Extraction of molybdenum from nitric acid by octyl(phenyl)-n,n-diisobutylcarbamoylmethyl-phosphine oxide”, Solv. Extr. Ion Exch., vol. 19, n° 1, (2001), 127-141.
- [31] Cruywagen, J.J. et Mckay, H.A.C., “The extraction of molybdenum(VI) by tri-n-butyl phosphate”, J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 32, n° 1, (1970), 255-265.
- [32] Tang, Z. et Stumpf, W., “The role of molybdenum additions and deformation on acicular ferrite formation in microalloyed Nb-Ti low-carbon line-pipe steels”, Mater. Character., vol. 59, n° 6, (2008), 717-728.
- [33] Morreale, A.C, Novog, D.R. et Luxat, J.C., “A strategy for intensive production of molybdenum-99 isotope for nuclear medicine using CANDU reactors”, Appl. Radiat. Isot., vol. 70, n° 1, (2012), 20-34.
- [34] Sievers, E., Dörner, K., Garbe-Schönberge, D. et Schaub, J., “Molybdenum metabolism: Stable isotope studies in infancy”, J. Trace Elements Med. Biol., vol. 15, n° 2-3, (2001), 185-191.
- [35] López-García, I., Viñas, P., Romero-Romero, R. et Hernández-Córdoba, M., “Liquid chromatography–electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas”, Anal. Chim. Acta, vol. 597, n° 2, (2007), 187-194.
- [36] Díez-Ortiz, M., Giska, I., Groot, M., Borgman, E.M. et Van Gestel, C.A.M, “Influence of soil properties on molybdenum uptake and elimination kinetics in the earthworm *Eisenia andrei*”, Chemosphere, vol. 80, n° 9, (2010), 1036-1043.

- [37] Didi, M.A., Elias, A., Meddour, L., Attou, M. et Azzouz, A., "Sciences et technologie des agents extractants organophosphorés", Office des Publications Universitaires, Alger (Algérie), (2004), 235 p.
- [38] Azzouz, A., Didi, M.A., Attou, M., Elias, A., Dorohoi-Morariu, D., Meddour, L. et Zaoui, B., "Physico-chimie des agents complexants organophosphorés", GAMA, Iasi (Roumanie), (1998), 173 p.
- [39] Peehs, M., Walter, S. et Walter, T., "Radioactive metals, 41- Uranium" in: Habashi, F., "Handbook of extractive metallurgy", Vol. I, The metal industry, ferrous metals, Part 9, Wiley-VCH, Weinheim (Allemagne), (1997), 1599-1648.
- [40] De, A.K., Khopkar, S.M. et Chalmers, R.A., "Solvent extraction of metals", Chap. 9: "Organophosphorus acids, esters and oxides", Van Nostrand Reinhold Company, London, (1970), 158-197.
- [41] Komasaawa, I., Hosoba, H., Kurokawa, N. et Otake, T., "Extraction of molybdenum and vanadium from hydrochloric acid by tri-n-butyl phosphate in various diluents solutions", J. Chem. Eng. Jpn., vol. 20, n° 2, (1987), 176-182.
- [42] Jörger, R. et Kolarik, Z., "Extraction of gallium (III) and accompanying elements with tributyl phosphate from chloride media", Solv. Extr. Ion Exch., vol. 11, n° 1, (1993), 33-49.
- [43] El Dessouky, S.I., El-Nadi, Y.A., Ahmed, I.M., Saad, E.A. et Daoud, J.A., "Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and Cyanex 921 in kerosene from chloride medium", Chem. Eng. Process., vol. 47, n° 2, (2008), 177-183.
- [44] Aparicio, J. et Muhammed, M., "Extraction kinetics of zinc from aqueous perchlorate solution by D2EHPA dissolved in Isopar-H", Hydrometallurgy, vol. 21, n° 3, (1989), 385-399.
- [45] Hancil, V., Slater, M.J. et Yu, W., "On the possible use of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid/zinc as a recommended system for liquid-liquid extraction: the effect of impurities on kinetics", Hydrometallurgy, vol. 25, n° 3, (1990), 375-386.
- [46] Sato, T., "The synergic effect of tri-n-butyl phosphate in the extraction of uranium(VI) from sulphuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid", J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 26, n° 2, (1964), 311-319.
- [47] Fatmehsari, D. H., Darvishi, D., Etemadi, S., Hollagh, A.R.E., Alamdari, E.K. et Salardini, A.A., "Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach", Hydrometallurgy, vol. 98, n° 1-2, (2009), 143-147.
- [48] Acharya, S. et Nayak, A., "Separation of D2EHPA and M2EHPA", Hydrometallurgy, vol. 19, n° 3, (1988), 309-320.
- [49] Musikas, C. et Schulz, W.W., "Solvent extraction in nuclear science and technology", in: Rydberg J., Musikas C. et Choppin G. R., (Eds.), "Principles and practices of solvent extraction", Marcel Dekker, New York, Chap. 11, (1992), 413-447.

- [50] Marcus, Y. et Kertes, A.S., "Ion exchange and solvent extraction of metal complexes", John Wiley & Sons Ltd, London, (1969), 815-858.
- [51] Brassier-Lecarme, C., Baron, P., Chevalier, J.L. et Madic, C., "Acidic organophosphorus solvent extraction process for the purification of molybdenum in tailings from uranium ore treatment", *Hydrometallurgy*, vol. 47, n° 1, (1997), 57-67.
- [52] Rezaee, M., Assadi, Y., Milani, H.M.R., Aghaee, E., Ahmadi, F. et Berijani, S., "Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction", *Journal of Chromatography A*, vol. 1116, n° 1-2, (2006), 1-9.
- [53] Boucherit, A., Khalaf, H., Paredes, E. et Todolí, J.L., "Development of a new aerosol phase extraction method for metal determination through inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Talanta*, vol. 99, (2012), 330-334.
- [54] Todoli, J.L. et Mehmet, J.M. "Liquid sample introduction", Elsevier, UK, 2008, 289 p.
- [55] Choppin, G.R., "Complexation of metal ions", in Rydberg, J., Musikas, C. et Choppin, G. R., (Eds.), "Principles and practices of solvent extraction", Marcel Dekker, New York, Chap. 3, (1992), 71-100.
- [56] Rydberg, J. et Sekine, T., "Solvent extraction equilibria", in: Rydberg J., Musikas C. et Choppin G.R., (Eds.), "Principles and practices of solvent extraction", Marcel Dekker, New York, Chap. 4, (1992), 101-156.
- [57] Tremillon, B., "Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction", Ed. Masson, Tome 1, (1993), 139-195.
- [58] Hirose, K., "Determination of binding constants", in: Schalley, C.A., (Eds.), "Analytical methods in supramolecular chemistry", Wiley-VCH., Verlag GmbH (Allemagne), Chap. 2, (2007), 17-54.
- [59] Marcus, Y., "Principles of solubility and solutions", in: Rydberg, J., Musikas, C. et Choppin, G.R., (Eds.), "Principles and practices of solvent extraction", Marcel Dekker, Inc. New York (USA), Chap. 2, (1992), 21-70.
- [60] Desouky, O.A., Daher, A.M., Abdel-Monem, Y.K. et Galhoum, A.A., "Liquid-liquid extraction of yttrium using primene-JMT from acidic sulfate solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 96, n° 4, (2009), 313-317.
- [61] Cuningham, J.G., Scargill, P. et Willis, H.H., *Brit. Annual Report of Board of Radiation and Isotope Technology*, AERE-C/M, 215, (1954), cité par Francois, N., "Vers une interprétation des mécanismes de la séparation acinide(III)/lanthanides(III) par extraction liquide-liquide synergique impliquant des ligands polyazotés", Rapport CEA-R-5902-Commissariat à l'Energie Atomique -France (2000).
- [62] Blake, C.A.Jr., Baes C.F.Jr., Brown, K.B., Coleman, C.F. et White, J.C., "Solvent extraction of uranium and other metals by acidic and neutral organophosphorus compounds", *In Peaceful Uses of Atomic Energy*, vol, Basic Chemistry in Nuclear Energy, United Nations, Geneva, vol. 28, (1958), 289-298.

- [63] Taube, M. et Siekierski, S., "General remarks on synergic effects in the extraction of uranium and plutonium compounds", *Nucleonika*, vol. 6, n° 7-8, (1961), 489-502.
- [64] Healy, T.V., *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, Band 21 Teil D2, n° 21, (1975), 360., cité par Francois, N., "Vers une interprétation des mécanismes de la séparation acinide(III)/lanthanides(III) par extraction liquide-liquide synergique impliquant des ligands polyazotés", Rapport CEA-R-5902- Commissariat à l'Energie Atomique -France (2000).
- [65] Zhao, Z., Cao, C., Chen, X. et Huo, G., "Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by selective precipitation", *Hydrometallurgy*, vol. 108, n° 3-4, (2011), 229-232.
- [66] Alamdari, E.K., Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Yousefi, N. et Sadrenezhaad, S.K., "Separation of Re and Mo from roasting-dust leach-liquor using solvent extraction technique by TBP", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 86, n° 1, (2012), 143-148.
- [67] Chen, Y., Feng, Q.M., Shao, Y.H., Zhang, G.F., Ou, L.M. et Lu, Y.P., "Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst", *Int. J. Miner. Process.*, vol. 79, n° 1, (2006), 42-48.
- [68] Cao, Z.F., Zhong, H., Qiu, Z.H., Liu, G.Y. et Zhang, W.X., "A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate", *Hydrometallurgy*, vol. 99, n° 1-2, (2009), 2-6.
- [69] Juneja, J.M., Singh, S. et Bose, D.K., "Investigations on the extraction of molybdenum and rhenium values from low grade molybdenite concentrate", *Hydrometallurgy*, vol. 41, n° 2-3, (1996), 201-209.
- [70] Gerhardt, N.I., Palant, A.A., Petrova, V.A. et Tagirov, R.K., "Solvent extraction of molybdenum(VI), tungsten(VI) and rhenium(VII) by diisododecylamine from leach liquors", *Hydrometallurgy*, vol. 60, n° 1, (2001), 1-5.
- [71] Dai, G.S., Xuan, B.Y. et Su, Y.F., "Separation of tungsten and molybdenum in dilute hydrochloric acid solution by extraction with sulfoxides", *Hydrometallurgy*, vol. 13, n° 2, (1984), 137-153.
- [72] Sastre, A.M. et Alguacil, F.J., "Co-extraction and selective stripping of copper(II) and molybdenum(VI) using LIX 622", *Chem. Eng. J.*, vol. 81, n° 1, (2001), 109-112.
- [73] Zhang, P., Inoue, K., Yoshizuka, K. et Tsuyama, H., "Extraction and selective stripping of molybdenum(VI) and vanadium(IV) from sulfuric acid solution containing aluminum(III), cobalt(II), nickel(II) and iron(III) by LIX 63 in Exxsol D80", *Hydrometallurgy*, vol. 41, n° 1, (1996), 45-53.
- [74] Urbański, T.S., Chojecki, M. et Kaczyńska, R., "The investigation of the solvent extraction of molybdenum from concentrated solution of sulphuric acid", *J. Radioanal. Chem.*, vol. 30, n° 2, (1976), 369-376.
- [75] Kolarik, Z., "Acidic organophosphorus extractants: Extraction of molybdenum(VI) by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid from weakly acid solutions", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 35, n° 6, (1973), 2025-2033.

- [76] Das, N.R., Nandi, B. et Bhattacharyya, S.N, "Separation of molybdenum from tungsten with di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid as extractant", *Anal. Chim. Acta*, vol. 159, (1984), 255-263.
- [77] Caletka, R. et Krivan, V., "Extraction of molybdenum and tungsten with various reagents", *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 332, n° 8, (1989), 866-873.
- [78] Morís, M.A., Díez, F.V. et Coca, J., "Solvent extraction of molybdenum and tungsten by Alamine 336 and DEHPA in a rotating disc contactor", *Sep. Purif. Technol.* vol. 17, n° 3, (1999), 173-179.
- [79] Sato, T., Watanabe, H. et Suzuki, H., "Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous acid solutions by TBP and TOPO", *Hydrometallurgy*, vol. 23, n° 2-3, (1990), 297-308.
- [80] Behera, P., Mishra, M.S., Mohanty, M.I. et Chakravorty, V., "Liquid-liquid extraction of Mo(VI) and U(VI) by Alamine-310 and its binary-mixtures with TBP, DPSO, and Cyanex-301 from H₂SO₄ acid-medium", *Radiochim. Acta*, vol. 65, n° 4, (1994), 233-237.
- [81] Guan, W., Zhang, G. et Gao, C., "Solvent extraction separation of molybdenum and tungsten from ammonium solution by H₂O₂-complexation", *Hydrometallurgy*, vol. 127-128, (2012), 84-90.
- [82] Saberyan, K., Maragheh, M.G., Ashtari, P. et Alamdari, S.K., "Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from acidic media with Cyanex-301", *Miner. Eng.*, vol. 16, n° 4, (2003), 391-393.
- [83] Pathak, S.K., Singh, S.K., Mahtele, A. et Tripathi, S.C., "Studies on extraction behaviour of molybdenum (VI) from acidic radioactive waste using 2(ethylhexyl) phosphonic acids, mono 2(ethylhexyl) ester (PC-88A)/*n*-dodecane", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 284, n° 3, (2010), 597-603.
- [84] Valenzuela, F.R., Andrade, J.P., Sapag, J., Tapia, C. et Basualto, C., "The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenite concentrate", *Miner. Eng.*, vol. 8, n° 8, (1995), 893-904.
- [85] Saily, A., Khurana, U., Yadav, S.K. et Yandon, S.N., "Thiophosphonic acids as selective extractants for molybdenum recovery for a low grade ore and spent catalysts", *Hydrometallurgy*, vol. 41, n° 1, (1996), 99-105.
- [86] Behera, P., Mishra, R. et Chakravorty, V., "Solvent extraction of uranium(VI) and molybdenum(VI) by Alamine 310 and its mixtures from aqueous H₃PO₄ solution", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 173, n° 1, (1993), 161-169.
- [87] Yang, J.G., Yang, J.Y., Tang, M.T., Tang, C.B. et Liu, W., "The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate", *Hydrometallurgy*, vol. 96, n° 4, (2009), 342-348.

- [88] Lee, T.W., Cheng, W.L. et Ting, G., "Solvent extraction study on the separation of molybdenum-99 and uranium in sulfuric acid solution by tri-n-octylamine in kerosene", *Solv. Extr. Ion Exch.*, vol. 2, n° 3, (1984), 435-450.
- [89] Mahmoud, M.H.H., Nakamura, S. et Akiba, K., "Extraction separation of molybdenum(VI) and tungsten(VI) by α -hydroxy oxime", *Solv. Extr. Ion Exch.*, vol. 14, n° 2, (1996), 203-217.
- [90] Park, K.H., Kim, H.I. et Parhi, P.K., "Recovery of molybdenum from spent catalyst leach solutions by solvent extraction with LIX 84-I", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 74, n° 3, (2010), 294-299.
- [91] Padhan, E. et Sarangi, K., "Separation of molybdenum and cobalt from spent catalyst using Cyanex 272 and Cyanex 301", *Int. J. Miner. Process.*, vol. 127, (2014), 52-61.
- [92] Ghadiri, M., Ashrafizadeh, S.N. et Taghizadeh, M., "Study of molybdenum extraction by trioctylamine and tributylphosphate and stripping by ammonium solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 144-145, (2014), 151-155.
- [93] Loupy, A., Haudrechy, A. et Gaudemer A., "Effets de milieu en synthèse organique : des effets de solvants aux méthodes d'activation non classiques", Masson, Paris (France), (1996), 334 p.
- [94] Chemat, F., "Le chauffage micro-onde dans les procédés de synthèse organique : Application à l'hydrolyse des nitriles et à la pyrolyse de l'urée". Thèse de doctorat, (1994), Institut National Polytechnique de Toulouse (France).
- [95] Kaufmann, B. et Christen, P., "Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction", *Phytochem. Anal.*, vol. 13, n° 2, (2002), 105-113.
- [96] Camel, V., "Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls", *Analyst*, vol. 126, n° 7, (2001), 1182-1193.
- [97] Xia, D.K. et Pickles, C.A., "Applications of microwave energy in extractive metallurgy, a review", *Technical Paper, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, CIM Bull.*, vol. 90, n° 1011, (1997), 96-107.
- [98] Luque-García, J.L. et Luque de Castro, M.D., "Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going?", *Trends Anal. Chem.*, vol. 22, n° 2, (2003), 90-98.
- [99] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L. et Rousell, J., "The use of microwave ovens for rapid organic synthesis", *Tetrahedron Lett.*, vol. 27, n° 3, (1986), 279-282.
- [100] Lucchesi, M.E., "Extraction sans solvant assistée par micro-ondes : Conception et application à l'extraction des huiles essentielles". Thèse de doctorat, (2005), Université de la Réunion (France).

- [101] Campos, E., Barahona, E., Lachica, M. et Mingorance, M.D., "A study of the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils", *Anal. Chim. Acta*, vol. 369, n° 3, (1998), 235-243.
- [102] Lamble, K.J. et Hill, S.J., "Microwave digestion procedures for environmental matrices. Critical Review", *Analyst*, vol. 123, n° 8, (1998), 103R-133R.
- [103] Pérez-Cid, B., Lavilla, I. et Bendicho, C., "Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge", *Anal. Chim. Acta*, vol. 378, n° 1-3, (1999), 201-210.
- [104] Camel, V., "Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples", *Trends Anal. Chem.*, vol. 19, n° 4, (2000), 229-247.
- [105] Yianatos, J.B. et Antonucci, V., "Molybdenite concentrate cleaning by copper sulfation activated by microwave", *Miner. Eng.*, vol. 14, n° 11, (2001), 1411-1419.
- [106] Hua, Y., Lin, Z. et Yan, Z., "Application of microwave irradiation to quick leach of zinc silicate ore", *Miner. Eng.*, vol. 15, n° 6, (2002), 451-456.
- [107] Pérez-Cid, B., Alborés, A.F., Gómez, E.F. et López, E.F., "Use of microwave single extractions for metal fractionation in sewage sludge samples", *Anal. Chim. Acta*, vol. 431, n° 2, (2001), 209-218.
- [108] Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. et Adriano, D. C., "Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure", *Anal. Chim. Acta*, vol. 436, n° 2, (2001), 309-323.
- [109] Krishnan, K.H., Mohanty, D.B. et Sharma, K.D., "The effect of microwave irradiations on the leaching of zinc from bulk sulphide concentrates produced from Rampura-Agucha tailings", *Hydrometallurgy*, vol. 89, n° 3-4, (2007), 332-336.
- [110] Sant'Ana, F.W., Santelli, R.E., Cassella, A.R. et Cassella, R.J., "Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, n° 1, (2007), 67-74.
- [111] Chemat, S., "Contribution à l'étude de l'extraction de la carvone et du limonène à partir des grains de carvi selon les procédés conventionnels, ultrasons et chauffage micro-ondes : Application à l'extraction de polluants organiques de type PCBs et à l'oxydation des acides humiques". Thèse de doctorat, (2005), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger (Algérie).
- [112] Laugier, F., "Les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquid-liquide". Thèse de doctorat, (2007), Institut National Polytechnique de Toulouse (France).
- [113] Moholkar, V.S., Kumar, P.S. et Pandit, A.B., "Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 6, n° 1-2, (1999), 53-65.

- [114] Hartmann, J., Bartels, Mau, U., Witter, M., Tümping, W.V., Hofmann, J. et Nietzschmann, E., "Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts", *Chemosphere*, vol. 70, n° 3, (2008), 453-461.
- [115] Neppiras, E., "Acoustic cavitation", *Phys. Rep.- Rev. Sec. Phys. Lett.*, vol. 61, n° 3, (1980), 159-251.
- [116] Ratoarinoro, N., Contamine, F., Wilhelm, A.M., Berlan, J. et Delmas, H., "Activation of a solid-liquid chemical reaction by ultrasound", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, n° 3, (1995), 554-558.
- [117] Contamine, F., Faïd, F., Wilhelm, A.M., Berlan, J. et Delmas, H., "Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, n° 24, (1994), 5865-5873.
- [118] Chemat, S., Lagha, A., Ait Amar, H., Bartels, P.V. et Chemat, F., "Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds", *Flavour Frag. J.*, vol. 19, n° 3, (2004), 188-195.
- [119] Bonrath, W. et Schiefer, G., "Bis (acetylacetonato)dioxomolybdenum(VI) catalysed rearrangement of methylbutynol in the presence of ultrasound", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 6, n° 1-2, (1999), 89-91.
- [120] Omichi, H., Katakai, A. et Okamoto, J., "Effect of ultrasonic irradiation on the recovery of uranium from seawater with adsorbents", *Sep. Sci. Technol.*, vol. 23, n° 14-15, (1998), 2445-2450.
- [121] Blondeau, D., Bigan, M. et Despres, P., "Methacrylic copolymers prepared by the ultrasound method: chiral HPLC and GC applications", *React. Funct. Polym.*, vol. 27, n° 3, (1995), 175-185.
- [122] Riera, E., Golás, Y., Blanco, A., Gallego, J.A., Blasco, M. et Mulet, A., "Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 11, n° 3-4, (2004), 241-244.
- [123] Chemat, F. et Hoarau, N., "Hazard analysis and critical control point (HACCP) for an ultrasound food processing operation", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 11, n° 3-4, (2004), 257-260.
- [124] Filgueiras, A.V., Capelo, J.L., Lavilla, I. et Bendicho, C., "Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, vol. 53, n° 2, (2000), 433-441.
- [125] Luque de Castro, M.D. et Priego-Capote, F., "Lesser known ultrasound-assisted heterogeneous sample-preparation procedures", *Trends Anal. Chem.*, vol. 26, n° 2, (2007), 154-162.
- [126] Luque de Castro, M.D., et Priego-Capote, F., "Ultrasound assistance to liquid-liquid extraction: A debatable analytical tool", *Anal. Chim. Acta*, vol. 583, n° 1, (2007), 2-9.

- [127] Luque de Castro, M.D. et Priego-Capote, F., "Ultrasound-assisted preparation of liquid samples", *Talanta*, vol. 72, n° 2, (2007), 321-334.
- [128] Pérez-Cid, P.B., Lavilla, I. et Bendicho, C., "Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound", *Anal. Chim. Acta*, vol. 360, n° 1-3, (1998), 35-41.
- [129] Raso, J., Manas, P., Pagan, R. et Sala, F.J., "Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 5, n° 4, (1999), 157-162.
- [130] dos Santos, H.C., Korn, M.G.A. et Ferreira, S.L.C., "Enrichment and determination of molybdenum in geological samples and seawater by ICP-AES using calmagite and activated carbon", *Anal. Chim. Acta*, vol. 426, n° 1, (2001), 79-84.
- [131] Lee, C.H., Suh, M.Y., Choi, K.S., Kim, J.S., Park, Y.J. et Kim, W.H., "Determination of Ru, Rh, Pd, Te, Mo and Zr in spent pressurized water reactor fuels by ion exchange and extraction chromatographic separations and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis", *Anal. Chim. Acta*, vol. 475, n° 1-2, (2003), 171-179.
- [132] Martynková, K., Komendová, R., Fišera, M. et Sommer, L., "Solid phase extraction of molybdenum on modified octadecyl silica sorbents in the presence of cationic surfactants and on silica-based anionic exchanger and its determination by inductively coupled plasma emission spectrometry", *Microchim. Acta*, vol. 147, n° 1, (2004), 65-71.
- [133] Hao, J.Y., Han, W., Huang, S.D., Xue, B.Y. et Deng, X., "Microwave-assisted extraction of artemisinin from *Artemisia annua* L", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 28, n° 3, (2002), 191-196.
- [134] Ho, Y.S., "Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods", *Water res.*, vol. 40, n° 1, (2006), 119-125.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET NOTATIONS

- a : activité chimique d'une espèce
 A : amplitudes des irradiations ultrasons (%)
 C_0 : concentration de référence (1 M)
 C_p : capacité calorifique massique de l'eau ($4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)
 C_s : coefficient de synergie
 C_y : nombre de cycles sous irradiations ultrasons (1)
 D : coefficient de distribution
 f_{MO} : fréquence des irradiations micro-ondes (2,45 GHz)
 f_{US} : fréquence des irradiations ultrasons (24 kHz)
 ΔG : variation de l'énergie libre de Gibbs molaire de la réaction d'extraction (kJ.mol^{-1})
 ΔH : variation de l'enthalpie libre molaire de la réaction d'extraction, ($\text{kcal.mol}^{-1} \text{ kJ.mol}^{-1}$)
 k : constante de vitesse d'extraction du modèle cinétique de deuxième-ordre proposé (s^{-1})
 K_T : constante thermodynamique d'équilibre chimique
 K : constante apparente d'équilibre d'extraction
 m : masse d'eau dans le réacteur (g)
 $[M]$: concentration molaire d'une espèce métallique M (M)
 $[\text{Mo(VI)}]$: concentration molaire du molybdène(VI) (M)
 P : coefficient thermodynamique de partition
 P_{cal} : puissance calorimétrique (acoustique) sous irradiations ultrasons (W)
 P_{MO} : Puissances appliquée des irradiations micro-ondes (W)
 $P_{max MO}$: puissance maximale des irradiations micro-ondes (400 W)
 $P_{max US}$: puissance maximale des irradiations ultrasons (200 W)
 R : rendement d'extraction (%)
 R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 ΔS : variation d'entropie molaire de la réaction d'extraction ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 t_c : temps d'agitation en extraction conventionnelle (min)
 t_a : temps d'agitation en extraction sous phase aérosol (s)
 $t_{irrad MO}$: temps d'exposition aux irradiations micro-ondes (s)

$t_{\text{irrad US}}$: temps d'exposition aux irradiations ultrasons (s)

T : température absolue (K ou °C)

V : volume d'une phase (mL)

$V_{\text{aqu}}/V_{\text{org}}$: rapport de volumes des phases aqueuse et organique

Liste des abréviations

HR : extractant acide organique

M : espèce métallique

E : extractant

S : extractant solvant neutre

ME : complexe métal-extractant

X^- : anion

MO : micro-ondes

US : ultrasons

Liste des indices

M : espèce métallique

1 : relatif à l'extractant 1

2 : relatif à l'extractant 2

12 : relatif aux deux extractants 1 et 2 pris en même temps

aqu : relatif à la phase aqueuse

org : relatif à la phase organique

init : relatif à l'état initial

rpm : révolution par minute

Liste des lettres grecques

μ : potentiel chimique d'une espèce

μ^0 : potentiel chimique à l'état standard d'une espèce

λ : longueur d'onde de propagation des irradiations micro-ondes (m)

ν : fréquence des irradiations micro-ondes (Hz)

γ : coefficient d'activité molaire

$\tan \delta$: facteur de dissipation

ϵ' : constante diélectrique relative

ϵ'' : facteur de perte diélectrique ou moment dipolaire (Debye)

APPENDICE B

LISTE DES ACRONYMES UTILISES POUR LES PRODUITS CHIMIQUES

Alamine 310 : tri-isodecylamine

Cyanex-301 : acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique

Cyanex 302 : acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)monothiophosphinique

Cyanex 471X: sulfide de tri-isobutyl phosphine

Cyanex 272 : acide di-(2,4,4-tri-méthylpentyl)phosphinique

D2EHPA, HDEHP, EHPA ou HA : acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique

DBBP : di-n-butylbutylphosphonate

DOPPA : acide di-paraocetylphénylphosphorique

DIDA : di-isododécyl-amine

HL : extractant chélatant acide

LIX 63 : 5, 8-diéthyl-7 hydroxy-6-dodécanone oxime

LIX 84-I : 2-hydroxy-5-nonylacétophénone oxime

LIX 622 : mélange de 2-hydroxy-5-dodécylbenzaldéhyde oxime et de tridécanol (modifiant)

M2EHPA : acide mono-(2-éthylhexyl)phosphorique

MOPPA : acide mono-(ocetylphényl) phosphorique

PC-88A : acide di-(2-éthylhexyl)phosphonique

P-229 : Acide di-(2-éthylhexyl) phosphinique

TBP : phosphate de tributyle

TOA : tri-n-octyl amine

TOPO : oxyde de tri-n-octylphosphine

APPENDICE C

SCHEMAS DES DIFFERENTS DISPOSITIFS UTILISES

(A)



(B)



Figure 2.2 : Photographie du four à micro-ondes MARS-S
(A) vue externe), (B) vue interne.



Figure 2.3 : Photographie du sonificateur à ultrasons UP200S.