

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Chimie-physique

Par

M^r ABDERRAHIM Omar

**ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE DE DIFFERENTS METAUX PAR DES
RESINES IMPREGNEES DE D₂EHPA/TOPO ET PAR L'ACIDE
POLYETHYLENIMINEMETHYLENE PHOSPHONIQUE.
ETUDE COMPARATIVE.**

Soutenu le 20/12/2006

Devant le jury composé de :

Président : M^r A. MANSRI

Examineurs : M^r D. VILLEMIN

M^r A. AZZOUZ

M^r H. KADI

M^r A. COUKCHOU-BRAHAM

Rapporteur : M^r M. A. DIDI

Professeur à l'Université A. B. de Tlemcen

Professeur à l'Université de CAEN - France

Professeur à l'Université du Québec - Canada

Professeur à l'Université de Tizi-ouzou

Professeur à l'Université A. B. de Tlemcen

Professeur à l'Université A. B. -deTlemcen

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique (L.C.S .C.O.) de l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen sous la direction de M^R le professeur Mohammed Amine Didi, professeur à l'université Aboubekr Belkaid. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour m'avoir guidé le long de cette recherche, pour la totale autonomie qu'il m'a donnée et pour ses conseils et encouragements sans lesquels cette thèse ne serait pas finalisée.

Ma gratitude s'adresse à M^r Didier Villemin, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs (ENSI) de Caen pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de faire tous les synthèses et les analyses qui ont fait aboutir ces recherches et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement M^R Mansri Ali, professeur à l'université Aboubekr Belkaid, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

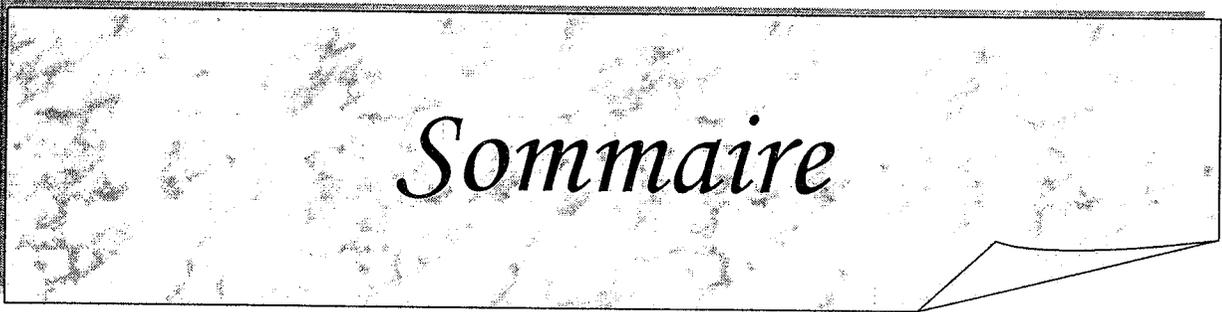
Je tiens également à remercier M^r Azzouz Abdelkrim, professeur à Université du Quebec à Montreal (UQÀM) Canada, pour son aide, ses conseils et pour avoir pris part à ce jury.

Je remercie également Monsieur Hocine Kadi, professeur à l'Université de Tizi-ouzou et Monsieur Abderrahim Coukchou-braham, professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique pour leur sympathie.

Liste des Signes et Symboles

D ₂ EHPA	Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique
TOPO	Oxyde de trioctylphosphine
PEIMPA	Acide polyethyleniminemethylenephosphonique
ARS	sel sodique de l'acide 9,10-Dihydroxy-3,4-dihydroxy-9, 10-dioxo-2-anthracene sulfonique (Alizarine Red S)
cyanex302	l'acide bis(2, 4, 4-triméthylpentyl) monothiophosphiniqu
DMG	Diméthylglyoxime
DVB	Divinylbenzène
EGDMA	Ethlèneglycoldiméthacrylate
PS-DVB	Polystyrène - Divinylbenzène
HPLC	
D	Constante d'équilibre appelée coefficient de partage (distribution)
SIR	
nm	nanomètre 1 nm = 10 ⁻⁹ m
ppm	particule par million (mg/l)



Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Partie Théorique

Chapitre I

A- Aperçu sur les Extractants Organophosphorés, les Résines & la Pollution par les Métaux

I- Aspects théoriques sur le D ₂ EHPA et le TOPO	3
1- Introduction	3
1-1. Classification des Extractants organophosphorés	3
1-2. Propriétés physico-chimiques du D ₂ EHPA.....	4
1-3. Méthodes de synthèse du D ₂ EHPA.....	6
1-4. Applications du D ₂ EHPA.....	8
2- Aperçu bibliographique sur le TOPO.....	8
2-1. Introduction	8
2-2. Propriétés physico-chimiques du TOPO.....	8
2-3. Méthodes de synthèse du TOPO.....	9
2-4. Applications du TOPO.....	10
II- Aspect théorique sur les résines et polymères utilisés.....	11
1- Définition	11
2- Résine Inerte.....	12
2-1. Types de résines inertes	12
2-2. Propriétés physiques des résines Amberlite XAD	13
3- Résine fonctionnalisée.....	14
3-1. Introduction.....	14
3-2. Polymères polyéthylènimines (Lupasol).....	15
3-3. Propriétés chimiques des Lupasols	17
3-4. Applications.....	17
III- Pollution par les métaux.....	17
1- Introduction.....	17
2- Utilisations et comportements de certains Métaux.....	18
2-1. Plomb.....	18
2-2. Cuivre.....	20
2-3. Zinc.....	20
2-4. Nickel.....	22
2-5. Cobalt.....	23
2-6. Cadmium.....	24
2-7. Fer.....	25

Chapitre II

B- Aperçu sur la Fonctionnalisation des Polymères

I- Fonctionnalisation des Résines Inertes.....	27
1- Introduction.....	27
2- Imprégnation des résines.....	27

2-1. caractéristiques de Résines et solvants	27
2-1-a. Résines XAD.....	28
2-1-b. Extractants organophosphorés.....	28
2-2. Méthodes d'imprégnation.....	29
2-2-a. Imprégnation au cours de la polymérisation.....	29
2-2-b. Imprégnation après polymérisation.....	29
❖ Méthode Sèche.....	29
❖ Méthode humide	30
❖ Méthode dynamique avec colonne	30
3- Mécanisme d'imprégnation	30
4- Distribution de l'extractant entre les deux phases solide et aqueuse	31
5- Revue bibliographique sur l'application des résines imprégnées XAD-4, 7 et 1180....	32
II- Greffages	32
1- Introduction	32
2- Polymère fonctionnalisé échangeur de cations	33
2-1. Introduction	33
2-2. Méthodes de fonctionnalisation	34
2-2-a. Méthodes physiques	34
2-2-b. Les méthodes chimiques	34
❖ oxydation chromique	35
❖ oxydation à l'ozone	35
❖ Réaction type Mannich	35
3- Préparation d'un acide aminophosphonique	36
4- Revue bibliographique sur la fonctionnalisation des résines par des groupements phosphorés	37

Chapitre III

C- Aperçu Général sur les Méthodes d'extraction des métaux à partir des rejets (EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE)

I- Introduction	40
1- Séparation par précipitation	40
2- Séparation par électrolyse	40
3- Séparation par membrane	40
4- Séparation par extraction liquide – liquide	41
5- Séparation par extraction liquide – solide	41
5-a. Séparation par adsorption	42
5-b. Séparation par chromatographie	42
5-c. Séparation par échange ionique	43
5-d. Séparation par résine échangeuse d'ions	43
5-e. Séparation par résine imprégnée	45
II- Equilibre de Sorption	46
1. Stoechiométrie des équilibres de Sorption	46
1- Méthode d'Analyse par pente	46
2- Analyse numérique des résultats de distribution	47
3- Détermination des Données Thermodynamique	47
III. Cinétique de sorption	48
1- Modèles cinétiques	48
1-a. Model de diffusion homogène et model de rétrécissement des pores	48

1-b. Equation d'Elovich	49
IV- Conditions pour réaliser une meilleure extraction par résines imprégnées	50
V- Mécanisme de la Sorption par la SIR	50

Partie Expérimentale

I- Produits chimiques	52
II- Appareils et instruments de mesure	52
III- Préparation des résines	53
1- Imprégnation des résines par le D ₂ EHPA	53
2- Imprégnation de la résine XAD-1180 par le mélange D ₂ EHPA-TOPO	53
IV- Préparation des solutions	54
1- Préparation d'une solution mère d'acétate de zinc de concentration 0.3M.....	54
1-a. Préparation des solutions d'acétate de zinc à des pH différents	54
2- Préparation d'une solution mère du rejet industriel solide.....	54
2-a. Préparation des solutions du rejet industriel à des pH différents	54
V- Synthèse de l'acide PolyEthylenImineMethylenePhosphonique	55
VI- Dosage des solutions d'acétate de zinc et de rejet industriel	56
VII- Procédé d'extraction	56
1- Détermination du temps d'équilibre.....	59
2- Etude paramétrique	59
2-a. Effet de pH	59
2-b. Effet de la quantité d'extractant D ₂ EHPA.....	59
2-c. Effet de la quantité de résine imprégnée	59
2-d. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	60
2-e. Effet de synergie par l'ajout de TOPO	60
VIII- Etude de spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	60
IX- Spectrophotométrie UV-Visible.....	60
X- Etude RMN phase solide.....	61
1- Introduction.....	61
2- RMN phase solide de la XAD-1180 Imprégnée de D ₂ EHPA	61
2-a. RMN du ¹³ C	61
2-b. RMN du ³¹ P	62
XI- RMN liquide du ¹ H, ¹³ C et ³¹ P	62
XII- Microanalyse.....	62

Partie Résultats et discussions

A- Extraction Liquide – Solide du Zinc(II) par les Résines XAD-4 , 7 et 1180 Imprégnées de D₂EHPA

I- Extraction de Zn(II) par la XAD-4 imprégnée de D ₂ EHPA.....	63
1- Détermination du temps d'équilibre	63
2- Etude paramétrique	64
2-a. Effet de pH	64
2-b. Effet de la quantité d'extractant	66
2-c. Effet de la quantité de résine imprégnée.....	68
2-d. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	69
II- Extraction de Zn(II) par la XAD-7 imprégnée de D ₂ EHPA	69
1- Détermination du temps d'équilibre	69

2- Etude paramétrique	70
2-a. Effet de pH	70
2-b. Effet de la quantité d'extractant	72
2-c. Effet de la quantité de résine imprégnée	73
2-d. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	74
III- Extraction de Zn(II) par la XAD-1180 imprégnée de D ₂ EHPA.....	74
1- Détermination du temps d'équilibre	75
2- Etude paramétrique	75
2-a. Effet de pH	75
2-b. Effet de la quantité d'extractant	77
2-c. Effet de la quantité de résine imprégnée	78
2-d. Effet de la force ionique de la solution aqueuse	79
VI- Etude par IRTF de l'interaction Résine/D ₂ EHPA/Zn(II)	80
1- Etude de l'interaction XAD-4 / D ₂ EHPA / Zn(II)	80
2- Etude de l'interaction XAD-7 / D ₂ EHPA / Zn(II)	82
3- Etude de l'interaction XAD-1180 / D ₂ EHPA / Zn (II)	83
V- Etude comparative entre les résines imprégnées dans l'extraction de Zn(II)	85
1- temps d'équilibre.....	85
2- Effet du pH	86
3- Effet de la quantité de D ₂ EHPA imprégnée sur les résines	86
4- Effet de la quantité de masse de résine imprégnée	87
5- Effet de la force ionique de la phase aqueuse.....	88
6- Effet de la porosité des résines	88
7- Effet de la surface spécifique	90
VI- Etude de l'extraction de Zn(II) par la résine XAD-1180 imprégnée de mélange « D ₂ EHPA + TOPO »	91
1- Effet du rapport TOPO/D ₂ EHPA	91
VII- Etude par RMN du solide de l'interaction entre la résine XAD-1180 et le D ₂ EHPA	93
1- Spectrométrie RMN de ¹ H	93
2- Spectrométrie RMN du ¹³ C	93
3- Spectrométrie RMN de ³¹ P	96

B- Traitement d'un Déchet Solide mis en Solution par la XAD-1180/D₂EHPA

I- Traitement d'un Déchet Solide mis en Solution par la XAD-1180 Imprégnée de D ₂ EHPA	97
II- Effet de la composition de la phase aqueuse	99

C. Phosphonation de Polymère et Application dans le Traitement de Déchet Solide

I- Synthèse et identification de l'acide PEIMPA.....	102
1- Introduction	102
2- Identification de l'acide PEIMPA.....	102
3- Détermination des constantes pKa de l'acide PEIMPA.....	104
II- Extraction liquide – solide de Zn(II) par l'acide PEIMPA	106
1- Détermination du temps d'équilibre.....	106
2- Etude paramétrique	107
2-a. Etude de l'effet du pH	107

2-b. Effet de la concentration du Zn(II) initiale	109
2-c. Effet de la force ionique de la phase aqueuse.....	111
2-d. Capacité de sorption.....	111
III- Traitement d'un déchet solide mis en solution par l'acide PEIMPA	112
1- Etude par IRTF de l'interaction acide PEIMPA/Cations de métaux	115
2- Etude du mode de rétention	116
3- Modélisation par le plan factoriel de type 2 ²	117

**D- Etude Comparative dans l'Extraction Liquide - solide entre une Résine
Imprégnée et un Polymère Fonctionnalisé**

1- Extraction de Zn(II) à partir d'une solution acétate	120
1-a. Temps d'équilibre	120
1-b. Effet du pH	121
1-c. Effet de la force ionique de la phase aqueuse.....	122
2- Traitement du déchet solide mis en solution	123
2-a. Comportement	123
2-b. Capacité de sorption	125
E- Conclusion	127
F- Références bibliographiques	129
G- Annexe	137

Introduction Générale

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs par les responsables politiques en charge de l'environnement et l'opinion publique. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'industrie agroalimentaire, les tanneries, la papeterie et les industries produisant des déchets métalliques, rejettent des effluents très divers nécessitant chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de nouveaux procédés spécifiques qui remplacent les procédés standards tel que la précipitation. Ces méthodes standard produisent de grandes quantités de boues nuisibles à l'environnement dont il est difficile de se débarrasser. Parmi les méthodes alternatives, on trouve le développement d'échangeurs d'ions spécifiques et l'amélioration des procédés d'extraction par solvant.

L'inconvénient principal des procédés d'extraction par solvant est lié à la perte d'extractant résultant de sa partielle dissolution dans la phase aqueuse, qui peut renforcer la pollution et induire des limitations économiques. Afin d'éliminer cet inconvénient, un procédé d'extraction liquide – solide a été développé soit par l'immobilisation d'un ou plusieurs extractants dans une phase solide, en général une résine inerte ou par la recherche de nouveaux échangeurs d'ions plus performants en capacité et en sélectivité. Ainsi l'utilisation d'une phase organique est éliminée.

Le principal objectif de ce travail se situe dans ce cadre. Nous nous proposons de comparer l'efficacité du traitement d'un déchet solide par deux familles d'extractants solides, l'une concerne des résines imprégnées et l'autre un polymère fonctionnalisé. Les résines sont des polymères synthétiques Amberlite XAD-4, 7 et 1180 imprégnées par un extractant organophosphoré (l'acide 2-diéthylhexylphosphonique). Le polymère fonctionnalisé est une polyéthylèneimine (Lupasol P) sur laquelle on a greffé le groupement phosphonique « $P(O)(OH)_2$ ». On montre que cette polyamine phosphorylée est un extractant mixte, car à la fois il possède un caractère acide et basique. Ceci nous amène à montrer qu'un tel extractant peut produire des effets synergiques au lieu de rechercher un tel effet en mélangeant deux extractants séparés, l'un acide et l'autre basique comme par exemple le mélange « D2EHPA et TOPO ».

Notre partie théorique partagée en trois chapitres porte sur les deux extractants D₂EHPA et TOPO, les résines Amberlite XAD, la pollution par les métaux, la fonctionnalisation des polymères et le développement des méthodes d'extraction et de récupération des métaux toxiques et/ou stratégiques à partir des déchets solides ou liquides en particulier l'extraction liquide – solide.

La partie expérimentale est consacrée à la description de l'ensemble des expériences menées pour la préparation des différentes solutions de cations métalliques, l'imprégnation des

résines par le D₂EHPA seul ou par le mélange D₂EHPA-TOPO, synthèse de l'échangeur d'ions l'acide polyéthylénimineméthylénephosphonique (PEIMPA), les méthodes d'analyses des produits et d'études des interactions entre les différents constituants et enfin, la description du procédé d'extraction.

Dans la partie résultats et discussions de cette thèse sont présentés nos résultats permettant de déterminer les différents paramètres influents sur l'extraction liquide-solide. Une étude comparative entre nos matériaux extractants dans le traitement des effluents riches en métaux est menée. La complexité de mettre en évidence les constantes d'équilibre pour chaque métal présent dans un rejet industriel est discutée. Enfin, nous montrons que certaines règles appliquées aux solutions synthétiques ne s'appliquent pas forcément aux solutions réelles.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I :

*Aperçu sur les Extractants
Organophosphorés, les Résines &
la Pollution par les métaux.*

I - Aspects théoriques sur le D₂EHPA et le TOPO

1-1. Introduction

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. En effet, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments [1 - 10], comme détergents [9 - 14], additifs aux dentifrices [9, 10], insecticides [9, 15], huiles additives [9, 16], agents plastifiants [9], additifs dans les carburants [9], agents de flottation [9, 17 - 19], antioxydants [20 - 24], agents ignifuges [9], agents extractants ou complexants.

Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités [25 - 58].

Les composés organophosphorés extractants présentent une grande stabilité thermique [59]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique ou par complexation.

Dans ce travail, on ne s'intéressera qu'à l'application seule ou combinée de deux organophosphorés commercialisés, l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (D₂EHPA) et l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) et de l'acide polyéthylèniméthylènéphosphonique (PEIMPA) synthétisé.

1-2. Classification des Extractants organophosphorés

De la famille des composés organophosphorés, une classe très importante porte le nom d'extractants organophosphorés utilisés dans de multiples applications industrielles comme le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds; l'extraction de métaux rares à partir de leurs minerais et l'enrichissement de l'uranium. Ils sont classés en familles, comme indiqué dans le tableau (1) [59].

Tableau 1: Classification des extractants organophosphorés

Classe	Nom chimique	Abrévia-t	Fabricant	Utilisation
A) <u>Extractants solvatants</u> 1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	Mobil Daihachi-Mobil	U, Zn/HF, Fe, Terre rare Thallium
	2-Ester phosphonique	Di-butylbutylphosphonate		
B) <u>Extractants acides</u> Acides phosphoriques	-Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique	D₂EHPA	Mobil-Hoechst Daihachi	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide di-p-octylphényle phosphorique	O.P.P.A		
Acides phosphoniques	-Acide mono-2-ethylhexyl phosphorique	M ₂ EHPA	Mobil	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide 2-ethylhexyl phosphonique	PC-88A	Mobil-Hoechst	Co/Ni, Zn, Be, Cu, In, et Terre rare
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418 (RD577)	Daihachi-Shell-Chinese	Co/Ni, Terre rare, Zn, Ge, Mo, Nb et Ti
Acides phosphiniques	-Acide dodécylhydroxydi phosphonique	DHDPA		Mn, Cu et Zn
	-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra-phosphonique	DADTMTI		
	-Acide di-2,4,4-triméthyl pentylphosphinique	Cyanex P-2	Cyanamid	Co/Ni et Terre rare
	-Acide di-ethyl hexyl phosphinique		Chinese	

1-3. Propriétés physico-chimiques du D₂EHPA

L'acide di(2-Ethylhexyl)phosphorique [59 - 60] est un produit commercial pur ou mélangé avec L'acide mono(2-Ethylhexyl)phosphorique. C'est un liquide visqueux transparent et incolore. Ces propriétés physiques sont résumées dans le tableau (2).

Tableau 2: Propriétés physiques du D₂EHPA

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976 – 0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
Pk _a (K _a : constante d'acidité)	1,72
Constante de dimérisation (K _d)	5,01. 10 ⁴
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)	171
Solubilité du D ₂ EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0,01
Solubilité de l'eau dans le D ₂ EHPA (% mas) à 20°C	2,4

Le D₂EHPA est un agent très stable à des températures inférieures ou égales à 60 °C. Dans les procédés d'extraction, il peut être utilisé dans plusieurs cycles et pendant plusieurs mois sans risque de décomposition [58]. Par ailleurs, le D₂EHPA est un produit dangereux, il peut causer par contact de très graves brûlures de la peau et de la muqueuse. Il est, par contre, très peu actif vis-à-vis de la plupart des métaux. Le D₂EHPA est très soluble dans la majorité des solvants organiques (chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther, alcool, toluène, sulfure de carbone et différents hydrocarbures). Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré de polymérisation dépend de la polarité du solvant [58, 61, 62]. Ainsi, dans des solvants organiques non polaires, le D₂EHPA se présente sous forme d'un dimère [63] de structure suivante:

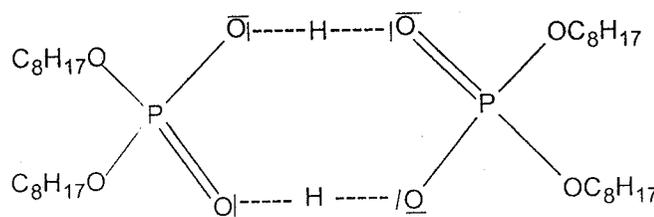


Fig. 1: Structure dimérique du D₂EHPA
(---- : liaisons hydrogènes)

Dans les solutions aqueuses, le D₂EHPA est très peu soluble et se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe) se maintient à l'extérieur de cette phase [64]. Une étude de

spectroscopie infrarouge [65] a montré que les interactions entre le D₂EHPA et l'eau engendrent la formation d'un dihydrate. Chacune des deux molécules d'eau forme simultanément, par ces deux atomes d'hydrogène, des liaisons hydrogène avec les deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O)(OH)₂. La même étude a montré que les atomes d'oxygène des deux molécules d'eau restent libres (Figure 2):

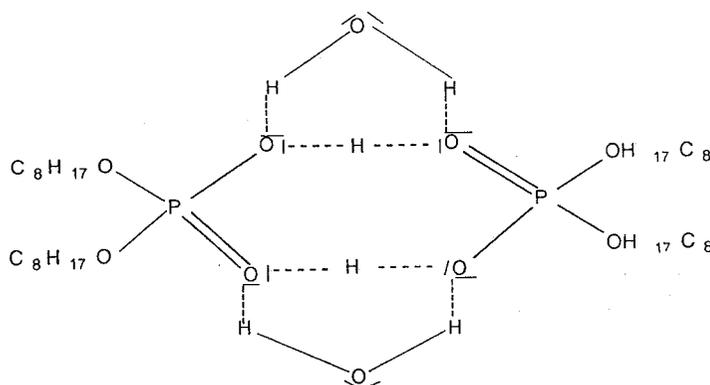
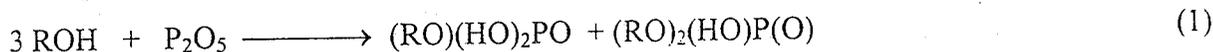


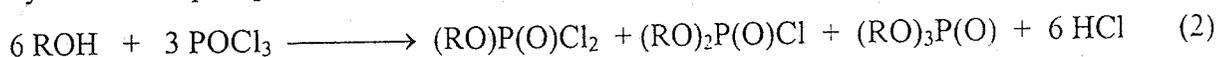
Fig. 2: Interactions entre le D₂EHPA et l'eau

1-4. Méthodes de synthèse du D₂EHPA

Il existe diverses méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques dont certaines ont été appliquées à la préparation du D₂EHPA [9, 13, 59, 65]. Les procédures de synthèse les plus utilisées sont basées généralement sur les actions des alcools sur des substances phosphoréactives, telles le pentoxyde de phosphore (P₂O₅)

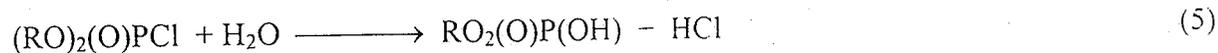
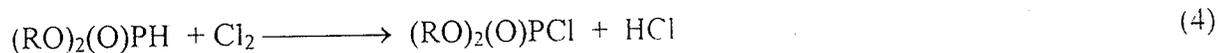


l'oxychlorure de phosphore (P(O)Cl₃)

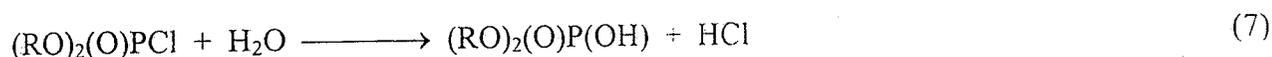
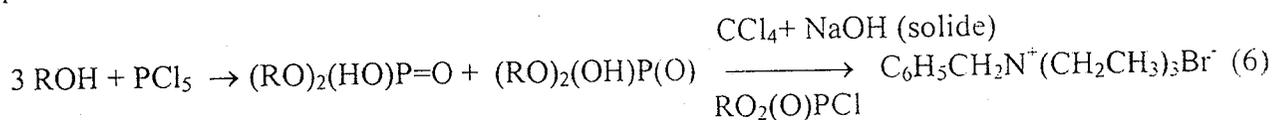


Le mélange de produits obtenus est traité par une solution alcaline pour transformer les alkylchlorophosphates en sels correspondants. Ces sels sont transformés en acides alkylphosphoriques par l'action d'un acide minéral.

le trichlorure de phosphore (PCl₃)

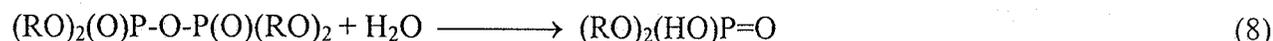


pentachlorure de phosphore (PCl₅).

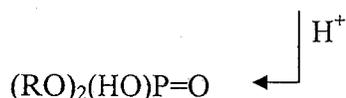
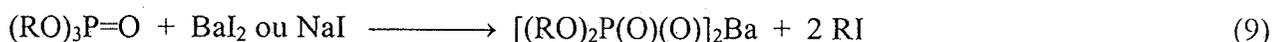


D'autres méthodes, utilisant des composés organophosphorés comme réactifs de départ, sont également appliquées, on cite :

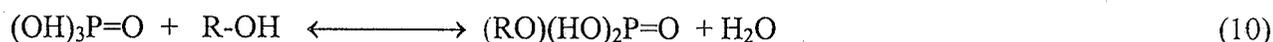
l'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates



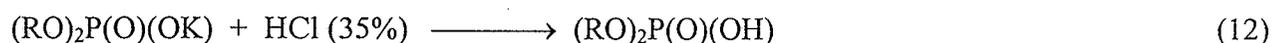
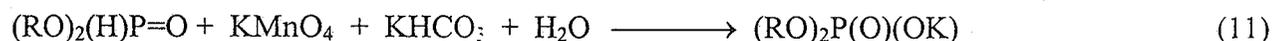
désalkylation des trialkylphosphates.



Estérification directe de l'acide O-Phosphorique



Oxydation des dialkylphosphites



La majorité de ces procédés donne un mélange d'acides phosphoriques, dont la séparation et la purification nécessite une ou plusieurs étapes. A titre d'exemple, la séparation du monoalkylphosphate d'un mélange de mono-, di- et trialkylphosphates peut être réalisée par différentes procédures tels que l'extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant polaire. La précipitation sous forme d'un complexe de baryum ou la conversion du monoalkylphosphate par hydrolyse en acide orthophosphorique qui s'élimine du produit par lavage à l'eau distillée. La purification du D₂EHPA peut se faire, par suite, soit par une distillation sous vide, par précipitation sous forme d'un sel de cuivre ou par extraction liquide - solide par la résine Amberlyst A-26.

Les composés organophosphorés peuvent être analysés par diverses méthodes, de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ¹H, du ³¹P, et du ¹³C, spectrophotométrie infrarouge et UV-Visible, la chromatographie (CPG, HPLC, CCM) et la spectrométrie de masse.

1-5. Applications du D₂EHPA

Le D₂EHPA est l'organophosphoré le plus utilisé dans le domaine de l'extraction. Sa première utilisation date de l'année 1955 [58]. Il a été employé dans l'extraction de l'uranium à partir de ses minerais. L'emploi de cet extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de croître durant ces dernières années. Ainsi, au début des années 1970 [49, 66], un nouveau procédé a été mis au point pour la récupération de l'uranium par le D₂EHPA imprégné sur des résines type Amberlite XAD. Ce procédé appelé extraction liquide-solide par résines imprégnées d'extractants (Solvent Impregnated Resin, SIR) fait l'objet de plusieurs recherches dans l'extraction des ions métalliques [36, 56, 66 - 79].

2- Aperçu bibliographique sur le TOPO

2-1. Introduction

Les extractants organophosphorés par leur mode d'action et, donc par leurs mécanismes propres d'extraction, peuvent agir, entre autres, par solvation. Un extractant est dit solvant s'il possède des atomes ayant des doublets électroniques libres susceptibles d'être engagés dans des liaisons datives avec la substance à extraire. Le composé solvant organophosphoré le plus utilisé est l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO).

2-2. Propriétés physico-chimiques du TOPO

L'oxyde de trioctylphosphine est un solide sous forme de poudre blanchâtre, de structure chimique (figure 3):

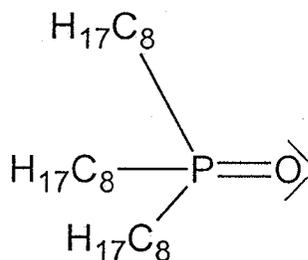


Fig. 3: Structure du TOPO

C'est un produit très soluble dans les solvants organiques tels que le cyclohexane, l'alcool, le toluène, le benzène et le kérosène, et très peu soluble dans l'eau [80, 81]. Les tableaux 3 et 4 regroupent quelques propriétés physiques du TOPO.

Tableau 3: Propriétés physiques du TOPO

Formule chimique	$(\text{nC}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$
Masse moléculaire	386,65g
Température d'ébullition	180 – 205°C à P = 1 torr

Tableau 4: Solubilité et densités du TOPO dans le cyclohexane

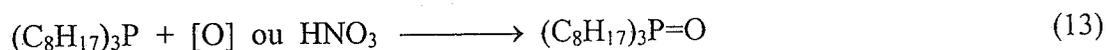
Températures (°C)	Solubilité du TOPO (g/l)	Densité
6,5	81,42	0,771
11,0	164,90	0,791
25,0	356,1	0,806
35,0	60,8	0,798

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés. Le TOPO est un agent de solvataion très puissant grâce à la présence de la liaison phosphoryle P=O.

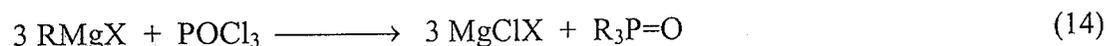
2-3. Méthodes de synthèse du TOPO

Le TOPO appartient à la catégorie des oxydes de phosphines. Les principales méthodes de synthèses sont [9, 13]:

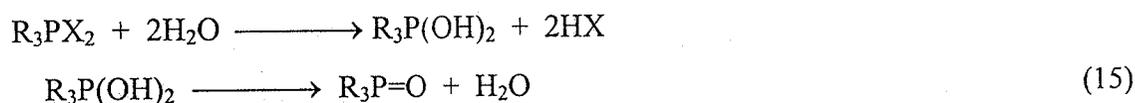
Oxydation d'une phosphine tertiaire. L'oxydation des phosphines se fait en présence d'acide nitrique. Le phosphore, de l'état d'oxydation (+3), passe à l'état (+5), suivant la réaction:



Réaction de Grignard



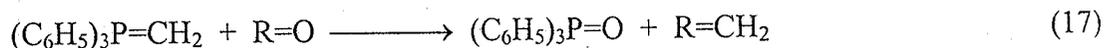
Hydrolyse des halogénures de phosphines



Pyrolyse des hydroxydes de phosphonium



Réaction de Wittig



2-4. Applications du TOPO

L'extraction des métaux est le domaine privilégié d'applications du TOPO [82]. Le tableau 5 en illustre quelques exemples de métaux extraits.

Tableau 5: Quelques exemples d'extraction par le TOPO

Eléments extrait	Conditions	Solvants	Observations
Actinides	0,1 - 0,5M HNO ₃ ,	Benzène ou Cyclohexane	extraction de Am, Bk, Cf et Cm
Terres rares	pH > 3, β-dicétone	Benzène ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Métal:(β-dicétone):(TOPO)
Co(II)	pH=5 à 9 β-dicétone	Hexane ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Co(β-dicétone):TOPO: citrates de Cu, Fe, Ni
Ra(II)		Hexane ou Cyclohexane	Complexes Ra: TOPO
Cr, Fe, U, Mo, Bi, Zr, Th, Nb, Ta et Ti	milieux HCl, HNO ₃ ou H ₂ SO ₄	Cyclohexane, CCl ₄ ou Nitrobenzène	

Dans l'extraction et la purification des sels d'uranium, le TOPO est souvent utilisé en mélange synergique avec le D₂EHPA. Autre que le domaine d'extraction liquide – liquide, le TOPO est également utilisé dans la chromatographie liquide, comme phase mobile, pour l'analyse des composés aromatiques, aliphatiques et acides carboxyliques [83 - 90]. Dans l'électrochimie, l'électrode en film d'or peut être remplacé par une électrode en film de TOPO [90 - 94], dans la fluorométrie et dans l'extraction liquide- solide (SIR) [9, 13, 39].

L'extraction par solvant, qui est le principal domaine d'utilisation du TOPO, est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles; l'une est en général une solution aqueuse de soluté à extraire, l'autre une solution organique du TOPO.

Le mode d'extraction des sels de cations métalliques ($M^{m+}X_m^-$) par le TOPO peut être décrit par l'équation à l'équilibre suivante :



M^{m+} est le cation ou entité à extraire,

(nTOPO) est le nombre de molécules de TOPO (dissout dans la phase organique) nécessaire à l'extraction d'un seul cation M^{m+} donné,

($MX_m \cdot n\text{TOPO}$)_{org} est le complexe formé entre le TOPO et le sel dans la phase organique.

III- Aspect théorique sur les résines et polymères utilisés

I- Définition

Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses. Une résine est définie par les propriétés générales suivantes [48, 95 - 97]:

- Taux de réticulation: C'est le pourcentage du monomère réticulant dans une résine (divinylbenzène par exemple). L'augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure (moins élastique). La réticulation renforce l'insolubilité de la résine, modifie ces propriétés mécaniques et réduit son gonflement,
- Porosité du squelette: Indique l'existence de canaux et/ou de pores de tailles définies variables suivant leur type. La porosité d'une résine est équivalente au volume d'eau que peut contenir la résine (à l'intérieur du squelette),
- Stabilité et longévité: Mesure la nature du squelette à rester stable durablement, en gardant sa capacité d'échange initiale en dépit de l'élévation de température, exposition prolongée à la lumière, contact direct avec des acides et des bases et contre tout facteur extérieur agressif,
- Granulométrie: Indique la taille (diamètre) moyenne des billes de résines,
- Sélectivité: distingue les résines en fonction de leur propension à fixer certains ions,
- Capacité d'échange (CE): C'est la quantité d'ions que peut fixer une masse ou un volume donné de résine. Pour un échangeur d'ions, la capacité d'échange est le nombre de groupements fonctionnels (sites acides ou basiques) fixes contenus par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en équivalents d'ions par kilogramme de résine (échangeur d'ions) sèche.

Suivant leurs activités chimiques, les résines sont divisées en deux grandes classes: résines inertes et résines fonctionnalisées.

2- Résines Inertes

Les résines inertes correspondent à une gamme assez importante de polymères ne possédant pas de sites acides ou basiques (sans groupements actifs) et qui présentent des degrés de porosité et de polarité importante. Les propriétés structurales (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. Ces paramètres ont le rôle prédominant sur les paramètres d'adsorption.

Les résines Amberlite XAD-4, 7 et 1180 font partie de cette classe et sont des polymères synthétiques macroporeux adsorbants présentés sous forme de billes dures et insolubles, possèdent des propriétés adsorbantes issues de leurs importantes surfaces spécifiques. Elles sont largement utilisées pour l'adsorption de composés organiques en solution dans les eaux de surface et dans les

solvants organiques. Aussi, elles peuvent être physiquement fonctionnalisées par imprégnation (SIR) par un ou plusieurs extractants et utilisées dans l'extraction d'ions métalliques [32, 33, 35 - 37, 39, 49, 50, 67 - 70, 98]. Avant utilisation, une résine inerte doit être nettoyée par contact successif avec des solutions de NaOH (0,1 M), HCl (0,1 M) et du méthanol. Avant et après chaque étape, un rinçage est réalisé avec de l'eau distillée.

Ce sont ces résines de type Amberlite XAD (inerte adsorbante) que nous allons utiliser dans ce présent travail.

2-1. Types de résines inertes

Parmi, les résines commerciales inertes, on distingue deux catégories, résines type gel et résines type macroporeux (macroréticulés). Les deux formes possèdent une structure macromoléculaire obtenue par polymérisation ou copolymérisation, par exemple du styrène et/ou du divinylbenzene et ne peuvent être différenciées que par leurs porosités [96, 99].

➤ Résine type gel

Ce sont des résines avec une porosité naturelle issue de la polymérisation. Cette porosité est fonction uniquement des distances intermoléculaires (intermonomère). Ce sont des résines de type microporeuses [48, 96, 99].

➤ Résine type macroporeux

Ce sont des résines qui comportent en plus de la porosité naturelle une porosité artificielle obtenue par l'addition d'une substance porogène pour créer dans la matrice un réseau de canaux de taille supérieure. Ce sont des résines de type macroporeuses.

2-2. Propriétés physiques des résines Amberlite XAD

Les résines Amberlite XAD sont des résines macroporeuses qui peuvent avoir des structures rigides et tridimensionnelles en fonction des monomères de synthèse. Elles sont les plus convenables pour incorporer de grandes quantités d'extractant à cause de leurs grandes surfaces spécifiques, haute résistance mécanique, meilleure réticulation et faible gonflement durant l'imprégnation [37]. En général, elles ont des surfaces spécifiques situées entre 150 - 900 m²/g et présentent une porosité de 0,4 à 0,6, un diamètre moyen des pores situé entre 4 et 9 nm et un volume poreux de 0,6 à 1,1 cm³/g [37, 51]. Les résines Amberlite XAD sont classées en trois catégories.

1- Résines aromatiques obtenues par la polymérisation du monomère styrène. Ce sont des résines hydrophobes, telles que les XAD-4 et XAD-1180 (figure 4).

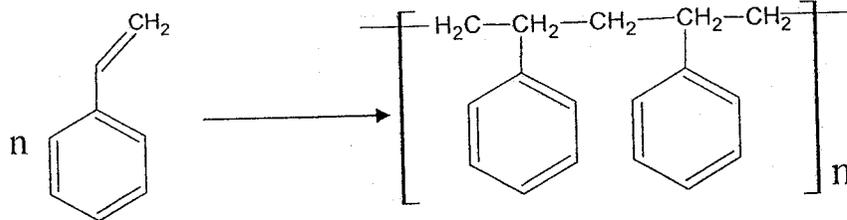


Fig. 4: Structure de la résine XAD-4

2- Résine aliphatique, obtenue par la polymérisation du monomère acrylate de méthyle (AM), c'est une résine peu hydrophile, telles que la XAD-7 et la XAD-8 (Figure 5).

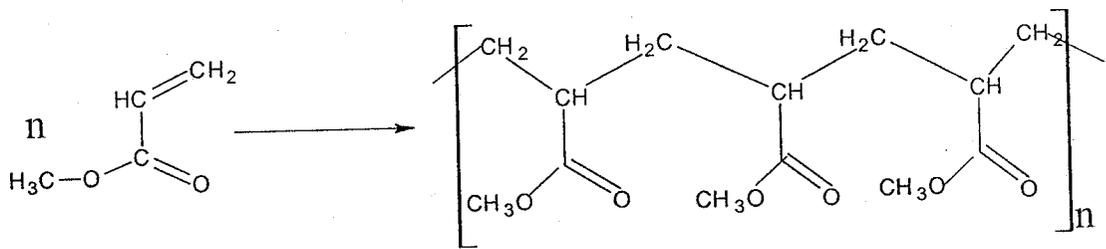


Fig. 5: Structure de la résine XAD-7

3- Résine aromatique réticulée, obtenue par la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène, c'est une résine hydrophobe, telles que la IR-120 et l' Amberlite 200 (figure 6).

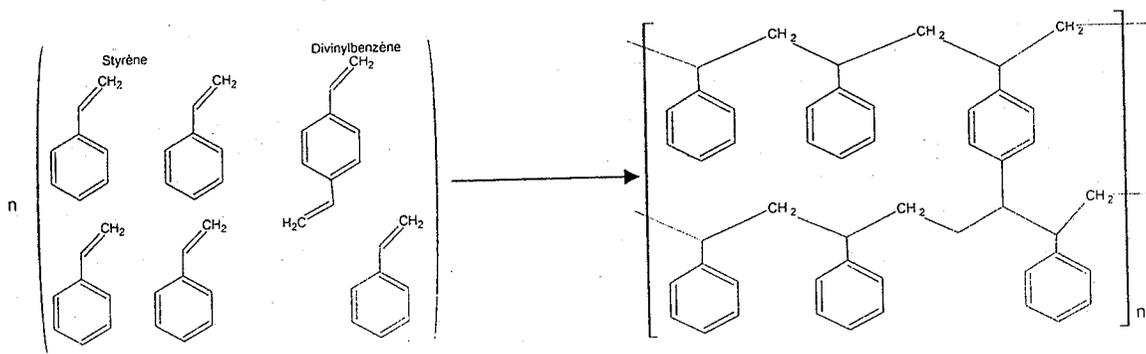


Fig. 6: Structure de la résine IR-120

Les plus importantes propriétés physiques de ces résines sont regroupées respectivement dans le tableau (6) suivant:

Tableau 6: Propriétés physiques des résines Amberlite XAD-4, 7 et 1180.

Squelette de la résine	Polari	Porosité en % (volume)	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen (Å)	Utilisations
1-Styrène					
-XAD-4	Non polaire	50	750	50	Récupération de phénols, détergents et purifications des aminoacides
-XAD-1180	Non polaire	60	>500	-	Séparation des solutés organiques (Protéines) à partir de solvants polaires
2- Acrylate de méthyle					
XAD-7	Peu polaire	55	450	80	Récupération des composés relativement polaires à partir de solutions aqueuses.

3- Résine fonctionnalisée

3-1. Introduction

L'existence des phénomènes d'échange d'ions est connue depuis le milieu du XIX^e siècle, mais l'application de résines échangeuses d'ions à des fins industrielles ne date que des premières années du XX^e siècle. En 1909, Gans et ses collaborateurs [42] ont pu adoucir une eau par un échangeur d'ions. Par la suite, Adams et Holmes [45] ont synthétisé les premiers échangeurs d'ions artificiels. La première résine échangeuse d'ions à base de polystyrène fut trouvée en 1944 par Alelio [46]. Les résines échangeuses d'ions à squelette polyacrylique ne furent connues que dans les années 1970 - 1972 [47].

Le procédé d'échange ionique peut être défini comme un échange réversible d'ions, entre un solide et un liquide, échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide, appelé résine. L'échangeur d'ions est une substance solide qui, placée dans un liquide, a la faculté de libérer des ions ou de fixer les ions contenus dans ce liquide. Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques. Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeuses d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeuses de cations (résines dites cationiques). Elles sont régénérables: c'est-à-dire qu'elles peuvent être remises sous leurs formes initiales par un lavage adéquat.

Il existe des échangeuses d'ions sélectifs qui fixent exclusivement une espèce particulière d'ions. Le nombre de résines échangeuses d'ions sur le marché ne cesse de croître; certaines sont fabriquées à la demande pour des usages particuliers. Actuellement, les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans le traitement des eaux industrielles et domestiques, la production d'eau ultra pure très demandée par l'industrie électronique et pharmaceutique. Des résines sont aussi utilisées comme catalyseurs dans plusieurs procédés industriels.

Les résines échangeuses d'ions se présentent sous forme de petites billes.

Tableau 7: Propriétés physiques des Lupasols P, SK et WF

Lupasol	P	SK	WF
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide
Viscosité à 20 °C (mPa.s)	24000	750	200000
Teneur en eau (%)	50	76	< 1
Point de congélation (°C)	-3	0	-3
Point d'ébullition (°C)	100	100	> 200
Température de décomposition (°C)	-	-	270
Densité à 20 (°C)	1,09	1,06	1,10
pH (1% dans l'eau)	11	8,3	11
Poids moléculaire	750000	$2 \cdot 10^6$	25000
Rapport des amines Prim.: Sec.: Tert.	1:1,07:0,77	-	1:1,2:0,7

3-3. Propriétés chimiques des Lupasols

Les produits Lupasol appartiennent à la classe des polymères cationiques [100]. Leur structure est constituée toujours d'un azote d'amine et de deux groupes méthylènes, ils forment la classe des polymères cationiques ayant la plus haute densité de charges par molécule ou par poids, un pouvoir de fixation très élevé sur les surfaces polaires, l'adhésion qui en résulte est très forte. Ce sont des tensioactifs très puissants et peuvent lier deux substrats très fortement. A faible concentration, ils forment un film mince (couche monomoléculaire) adhésif, 1 mg de polyéthylènimine peut couvrir, totalement en couche monomoléculaire, une surface d'environ 2 m² d'une substance non poreuse. Avec des systèmes anioniques, les Lupasol forment des sels qui précipitent dans certaines solutions.

Les produits Lupasol réagissent bien avec les aldéhydes, cétones et colorants avec un léger changement dans la couleur. Les produits Lupasol peuvent être greffés sur diverses matrices de polymères comme les polyamides, polyesters, polyéther cétone, polyéther sulfones, polyoléfines, polystyrènes et autres.

Les Lupasols complexent réversiblement les sels de métaux lourds avec une force comparable à celle de l'EDTA. Les Lupasols spécifiquement modifiées peuvent faire des séparations sélectives de certains métaux.

3-4. Applications

Les monomères éthylènimines fonctionnalisés par des groupements phosphoniques $R_2NCH_2PO(OH)_2$ sont utilisés dans des extractions liquide – liquide pour la récupération de divers cations métalliques à partir de solutions d'acide chlorhydrique et sulfurique. Les études ont montré

que cette famille d'extractant est très sélective pour le fer (73% de Fer a été éliminé après seulement une étape d'extraction) [101 - 104]. Ils sont aussi utilisés comme des inhibiteurs de corrosion [105, 106], dans le domaine de la médecine nucléaire, traitements des cancers par radiothérapie, pour le développement de composés organométalliques d'atomes radioactifs tel que le rhénium [107 - 111].

IV- Pollution par les métaux

1- Introduction

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression) mais elle change la répartition entre les compartiments abiotiques et biotiques de l'environnement, leurs combinaisons et leurs concentrations. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement [33, 75, 78, 98, 112 -116]. Chaque année, les industries rejettent entre 300 et 500 millions de tonnes de métaux lourds, solvants, boues toxiques et autres effluents. 70% des déchets industriels générés par les pays en développement sont rejetés dans l'eau sans traitement préalable et polluent l'eau utilisée pour des besoins domestiques [117].

- C'est une pollution à caractère changeant, par exemple, si la pollution par le plomb liée à l'utilisation massive des additifs aux organoplombs dans l'essence est maintenant plus ou moins réglée (au moins dans les pays riches), d'autres pollutions ont hélas pris le relais.
- C'est une pollution sournoise car, à l'inverse des déchets plastiques ou des hydrocarbures, on ne la remarque pas et ses effets sur les organismes ou l'environnement sont plutôt tardifs. Le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium et autres entrent ainsi dans la chaîne alimentaire.

Les métaux lourds sont présents dans le sol et dans l'eau et chaque emplacement présente ses propres problèmes pour toutes les tentatives de récupérations [117]. Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants.

2- Utilisations et comportements de certains Métaux

2-1. Plomb

Le plomb est un métal exploité depuis 5000 ans, depuis l'usage s'est accentué avec la révolution industrielle. Il est présent dans divers minéraux dont les plus importants sont la galène (PbS), la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄). La galène est de loin la première source de

production de plomb, elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium. Le plomb métal est obtenu après fusion et purification. Le plomb peut aussi être obtenu par raffinage des déchets contenant du plomb, en particulier les batteries usées, par des procédés pyrométallurgiques adaptés [117, 118].

Le plomb métallique utilisé dans les batteries électriques représente une fraction importante des utilisations du plomb. Les batteries pour l'automobile représentent à elles seules 65 à 70 % des utilisations du plomb dans le monde occidental. Le reste de la consommation concerne des usages divers : radiateurs d'automobiles, munitions, alliages, enrobage de câbles, produits extrudés, feuille de plomb (protection contre les rayonnements), soudure, céramique, tuyaux, [119, 120]

Ces utilisations traditionnelles ont tendance à diminuer au profit de nouveaux besoins liés au développement de technologies modernes:

- Protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, des techniques de radiothérapie, de la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires;
- Supraconducteurs permettant le développement de calculateurs hyper rapides, d'équipements de diagnostic médical plus sensible.

Les dérivés de plomb sont aussi très utilisés dans divers domaines tels que la teinture du coton, dans les peintures "antifouling", dans l'industrie cosmétique, notamment comme colorant capillaire, et comme siccatif pour les vernis, entre dans la composition de ciments, mastic, céramiques, pour la fabrication des encres thermosensibles, comme constituant de graisses lubrifiantes.

La plupart des composés inorganiques du plomb (II) ne sont pas volatils et sont peu solubles dans l'eau (c'est par exemple le cas de PbS , $PbCO_3$, $PbSO_4$), par contre les composés halogénés du plomb (chlorure, bromure) ou les acétates sont plus solubles. La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a tendance à s'accumuler dans les horizons de surface (et plus précisément dans les horizons riches en matière organique). Cela s'explique par la grande affinité que lui présente la matière organique.

Le plomb pénètre dans l'organisme essentiellement par voie digestive et par voie respiratoire. Les sources étant constituées par les aliments (le lait, l'eau, les boissons), les écailles de peinture, la poussière. L'absorption cutanée est négligeable, sauf pour le plomb organique qui est très liposoluble [121]. Son introduction dans certaines peintures, batteries, munitions, conduites d'eau puis dans l'essence est à l'origine de sa large diffusion dans l'environnement. La toxicité du Plomb est particulièrement problématique pour les enfants; beaucoup d'enfants qui ont accumulé assez de plomb voient leurs capacités d'apprendre diminuer de six fois par rapport à un enfant normale. Ce constat est vraisemblablement dû aux effets du plomb sur le système nerveux central [121]. Les sels de plomb se fixent dans les différents tissus et en particulier au niveau du sang et

l'os où ils entrent en compétition avec le calcium. Les autopsies réalisées sur des travailleurs dans des mines de plomb ont révélé qu le plomb s'accumule, par ordre décroissant, dans le foie > les reins > les poumons > le cerveau. Le plomb s'accumule également dans les dents, les ongles et les cheveux [122]. Le plomb modifie le fonctionnement cellulaire en perturbant différents processus physiologiques. Le plomb libre ionisé inhibe l'activité de certaines enzymes et en particulier de l'acide aminolévulinique déshydratase (ALAD) dans l'érythrocyte, qui intervient en présence de zinc dans la synthèse de l'hème. La demi-vie du plomb varie selon qu'il est présent dans des tissus mous (reins, moelle osseuse, foie, rate, cerveau) ou dans les os de 40 jours à plus de 9 ans [123].

2-2. Cuivre

Le cuivre est un oligo-élément nécessaire à la vie [124], mais qui peut présenter des effets toxiques à partir d'un certain seuil de concentration [125 - 130]. Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et qui s'y diffuse par des phénomènes naturels. Les hommes l'utilisent largement dans l'industrie (la production des métaux, le câblage, les circuits électriques, les matériaux de plomberie et les échangeurs de chaleur, peintures antisalissures marines.) et dans l'agriculture (la production de fertilisants aux phosphates). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et de ce fait les quantités de cuivre déversées dans l'environnement ont augmenté. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, trop de cuivre peut causer des problèmes de santé importants. Les composés solubles de cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. Une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et elle peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. L'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre induit un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents.

2-3. Zinc

Plusieurs siècles avant que le zinc ne soit identifié comme élément à part, ses minerais ont été employés pour fabriquer le laiton. Le zinc métallique a été redécouvert en Europe par Marggraf en 1746. Il a démontré que le zinc pourrait être obtenu en réduisant la calamine avec le charbon de bois. Les principaux minerais du zinc sont la sphalérite (sulfure), la smithsonite (carbonate), la calamine (silicate) et la franklinite (zinc, manganèse, oxyde de fer). La teneur naturelle du sol en

zinc est estimée de 1 à 300 mg/ kg La méthode la plus utilisée pour extraire le zinc consiste à griller le minerai pour former l'oxyde, puis faire une réduction avec du charbon ou une électrolyse après dissolution dans un acide.

Le zinc est un métal brillant blanc bleuâtre, fragile aux températures ordinaires, malléable aux températures comprises entre 100 et 150 °C, un bon conducteur d'électricité. Le Zinc porté au rouge brûle dans l'air avec dégagement d'une fumée blanche d'oxydes, présente des propriétés électriques, thermiques, optiques peu communes et qui n'ont pas été entièrement étudiées.

Le métal est utilisé pour former de nombreux alliages avec d'autres métaux. Le laiton, le métal des lettres des machines à écrire et le bronze sont parmi ces alliages les plus importants. De grandes quantités de zinc sont employées pour produire les moulages sous pression, employés intensivement dans l'industrie des voitures et des appareils électriques. Un alliage appelé Prestal(R), composé de 78% de zinc et 22% d'aluminium, est presque aussi fort que l'acier et aussi facile à mouler que le plastique. Les carbamates de zinc sont utilisés comme pesticides [131].

Le zinc est également employé intensivement pour galvaniser d'autres métaux tels que le fer pour empêcher la corrosion. L'oxyde de zinc est largement employé dans la fabrication des peintures, produits en caoutchouc, produits de beauté, produits pharmaceutiques, dans le revêtement des sols, dans la fabrication de plastiques, d'encres d'imprimerie, savon, batteries, textiles. Le lithopone, un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum, est un colorant très utilisé. Le sulfure de zinc est employé pour faire les cadrans luminescents, écrans pour RX et pour télévision.

Le zinc est un élément essentiel pour la croissance des êtres humains et des animaux [132]. Des tests ont prouvé qu'un animal qui souffre d'une carence en zinc doit consommer 50% de nourriture supplémentaire pour avoir le même poids d'un animal normal. Le zinc est impliqué dans la constitution d'un grand nombre de métalloenzymes, anhydrases carboniques, phosphatases alcalines [133, 134] et joue également un rôle important dans la synthèse des acides nucléiques et la protection immunitaire. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances [135, 136].

Le zinc n'est pas considéré comme substance très toxique, mais l'inhalation du ZnO fraîchement formé peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. L'absorption de peu de zinc provoque une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, la cicatrisation des blessures devient plus lente. Trop de zinc peut provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et

provoquer une carence en cuivre, une hypocalcémie et une résorption osseuse [137]. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires.

Plusieurs études ont prouvé que le zinc agit comme antidote en cas d'intoxication par d'autres métaux, plus dangereux, tels que le cadmium, le plomb et le nickel [132].

2-4. Nickel

Le nickel est un métal blanc argenté, malléable et ductile. Il est tout à la fois très ancien et très jeune. Il est très ancien puisque dès l'antiquité, l'homme l'a utilisé, pour fabriquer des armes. Le nickel est également très jeune puisqu'il n'est entré dans l'industrie qu'au XIX^e siècle, bien après sa découverte par le chimiste Axel Cronstedt en 1751 dans des minerais complexes. La majeure partie du nickel extrait vient de plusieurs minerais, limonite (Fe, Ni)O(OH), garniérite ((Ni, Mg)₃Si₂O₅(OH)) et la pentlandite (Ni, Fe)₉S₈.

L'état d'oxydation le plus commun du nickel est +2, malgré que dans certains complexes, il présente les états d'oxydations 0, +1 et +3.

Comme il résiste bien à la corrosion, ce métal de transition entre souvent dans la fabrication des pièces de monnaie. Il est aussi souvent utilisé comme placage recouvrant d'autres métaux. La majeure partie de la production mondiale sert à la fabrication d'alliages de nickel. On se sert d'un alliage de nickel et de chrome dans la fabrication de coutellerie, tandis que la combinaison de nickel, de cuivre et de zinc donne un alliage connu sous le nom d'argentan, qui sert à la production d'objets décoratifs et d'usages domestiques. Un alliage fer - nickel entre dans la composition des aimants. Le nickel est l'un des principaux constituants métalliques des piles rechargeables et colorant en céramique. En chimie, il est utilisé comme catalyseur. Utilisé comme additif, le nickel donne au verre une coloration verte. Le pigment rouge dans les cosmétiques est dû à la présence du complexe nickel - diméthylglyoxime.

Sur le plan biologique, le nickel est essentiel à certaines espèces [138]. Des expériences ont en effet démontré que des poussins et des rats nourris avec un régime pauvre en nickel souffraient plus tard de problèmes hépatiques. Cet élément est aussi un constituant important de certaines enzymes bactériennes et végétales. Enfin, même si le nickel n'est pas un élément essentiel pour les humains, notre alimentation renferme des composés contenant le nickel.

Très utilisés dans notre environnement quotidien, le nickel et les sels de nickel sont dangereux pour la santé. Le risque cancérogène est suffisamment établi [138, 139]. Les ions nickel qui constituent l'allergène sont amenés soit par le milieu (solutions de sels de nickel) soit résultent de la corrosion du nickel ou des alliages en contenant [140]. Pour les objets en contact avec la peau, c'est la sueur qui est l'agent corrosif. De plus en plus de personnes développent des réactions allergiques vis-à-vis du nickel [141].

Le carbonyle de nickel $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ est un gaz extrêmement toxique.

2-5. Cobalt

Le cobalt est un élément que l'on trouve dans toutes sortes de composés chimiques présents dans l'environnement. C'est une substance terreuse naturellement présente en quantités infimes dans le sol (environ 8 mg/kg), les plantes et les aliments [142]. À l'état pur, le cobalt est un métal dur et brillant, de couleur gris acier ou noire. Il existe aussi comme cobalt (II) et cobalt (III), qui forment un certain nombre de sels organiques et inorganiques.

Le cobalt est habituellement présent avec d'autres métaux comme le cuivre, le nickel, le manganèse et l'arsenic. La plupart des roches, des sols, des plantes, des animaux et des eaux de surface et souterraines en contiennent une infime quantité.

La terre, les poussières, l'eau de mer, les éruptions volcaniques et les feux de forêt sont tous des sources naturelles de cobalt, qui est aussi libéré dans les milieux naturels par les fumées de charbon et de pétrole, les gaz d'échappement des véhicules et des avions, et les procédés industriels qui emploient du cobalt ou ses composés.

Le cobalt et ses sels ont de nombreuses applications industrielles. Ils servent à fabriquer des agents de séchage de peinture, des colorants pour verres, céramique et de l'émail vitrifié recouvrant les accessoires en métal des salles de bain et les gros appareils électroménagers (réfrigérateurs, cuisinières, etc. ...). Ils servent aussi à préparer des alliages résistants à de hautes températures, à l'usure et à la corrosion (stellite). Dans l'industrie chimique, le cobalt intervient dans les catalyseurs homogènes et hétérogènes pour la synthèse des carburants, des alcools et des aldéhydes.

Il est aussi employé comme traitement contre l'anémie, parce qu'il favorise la production des globules rouges. Certains isotopes radioactifs du cobalt, par exemple le cobalt 60, sont utilisés en médecine nucléaire comme agents de thérapie et pour des travaux de recherche [143].

Le cobalt d'origine naturelle peut demeurer dans l'air pendant quelques jours, mais subsiste dans le sol et les eaux pendant des années. Le cobalt est l'atome central de la vitamine B_{12} . Les risques émanant des dérivés du cobalt sont faibles par rapport à ceux que présentent d'autres métaux lourds [143]. Du point de vue toxicologique, il convient surtout d'éviter l'inhalation de poussières de cobalt, car elles sont nocives pour la gorge et le système intestinal [144]. L'absorption de doses excessives de cobalt ralenti l'activité de la glande thyroïde, provoque des affections pulmonaires (asthme, pneumonie, respiration sifflante). Des conséquences sur le système nerveux sont également possibles. Au cours des années 60, des brasseries mettaient du cobalt dans leurs bières pour en stabiliser la mousse. De grands buveurs de bière ont souffert de nausées, de vomissements et de graves affections du cœur. Le cobalt inhalé est éliminé par voie rénale dans 90 jours au maximum [145].

2-6. Cadmium

Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Il était inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb. Les principaux minerais du cadmium sont le greenockite et l'hawleyite (sulfure), l'octavite (carbonate) et le monteponite (oxyde). Il est souvent obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre. Le cadmium métallique est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages. Les dérivés de cadmium tels que les chlorures, les oxydes, les sulfates et les sulfures sont utilisés dans la production de stabilisants pour matières plastiques et de pigments, en photographie, dans la teinture et l'impression des textiles, dans la fabrication de miroirs spéciaux, batteries nickel - cadmium, cellules photoélectriques, dans l'industrie électronique et comme catalyseurs de réactions d'oxydoréduction [146].

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet atmosphérique.

Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Le cadmium dans l'environnement n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation +2, le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique. Dans l'eau, le cadmium métallique n'est pas soluble, ses sels le sont plus ou moins (la solubilité dépendant du contre-ion et du pH). En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [117]. Dans les sols, le cadmium est assez mobile, néanmoins il a tendance à s'accumuler dans les horizons supérieurs du sol, riches en matière organique. Le cadmium et ses composés ne sont pas ou sont très peu volatils [146, 147].

Les deux principales voies d'absorption sont l'inhalation et l'ingestion. Dans le sang, le cadmium est fixé à l'hémoglobine ou aux métallothionéines [148, 149]. Il se concentre principalement dans le foie et les reins puis dans le pancréas, la glande thyroïde, les testicules et les glandes salivaires. Dans les différents tissus, le cadmium se fixe sélectivement sur les métallothionéines. Celles-ci sont des protéines dont la synthèse est directement stimulée par

l'exposition au cadmium. C'est sous cette forme de complexe avec les métallothionéines que le cadmium peut être stocké dans les organes. Le cadmium possède une demi-vie de l'ordre de 20 à 30 ans dans le rein et de 30 jours dans le sang. Il est excrété dans les fèces, les urines et les phanères [150].

Par voie orale, les symptômes observés sont: un épisode de gastro-entérite avec crampes épigastriques, des vomissements, des diarrhées et des myalgies. L'effet émétique du cadmium est un facteur pouvant expliquer la faible mortalité par cette voie. L'ingestion de 5 g d'iodure de cadmium est mortelle. Dans le cas d'intoxication par les fumées de cadmium, la mortalité est estimée de 15 à 20 % de ceux qui développent une pneumonie chimique. La mort survient souvent 1 à 3 jours après l'exposition, les effets observés pendant cette période de 1 à 3 jours sont une irritation pulmonaire sévère accompagnée de dyspnée, de cyanose et de toux [151, 152].

2-7. Fer

Le fer est un métal blanc argenté, très ductile, il se forge facilement et s'étire en fil, il est attiré par l'aimant et s'aimante lui-même. Le fer est le deuxième métal par sa fréquence dans la nature (après l'aluminium). Les minerais de fer les plus importants pour l'industrie sont l'hématite rouge (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) [146]. Le fer entre dans la composition des organismes animaux et végétaux. Il fait partie de l'hémoglobine du sang et transporte l'oxygène à partir des poumons vers les tissus. Il intervient dans la synthèse de la chlorophylle dans les plantes, bien qu'il n'entre pas dans sa composition. En cas de carence du sol en fer, les plantes cessent de produire la chlorophylle et perdent sa couleur verte [117].

Le fer est utilisé essentiellement sous forme d'alliages au carbone et à d'autres éléments. Le sel de fer le plus largement employé est le sulfate de fer $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. On l'utilise dans la fabrication de colorants pour imprégner le bois et éviter sa détérioration et putréfaction.

Le corps humain absorbe le fer des produits animaux plus vite que le fer provenant des plantes [153, 154, 155]. Le fer est une part importante de l'hémoglobine: c'est l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps.

Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé le sidérosis. L'inhalation des concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer de poumon [156, 157].

Chapitre II :

*Aperçu sur la Fonctionnalisation des
Polymères.*

I- Fonctionnalisation des Résines Inertes

1- Introduction

La mise sur le marché, ces dernières décennies, d'un très grand nombre de polymères organiques et minéraux, fonctionnalisés ou inertes et en raison du croissant besoin d'élaboration de nouvelles techniques d'analyses des métaux en trace dans des mélanges de propriétés chimiques semblables, un grand nombre de chercheurs tente de trouver de nouveaux champs d'applications pour ces polymères afin de mieux les valoriser [32, 33, 35, 36, 67, 79]. L'un des domaines d'utilisation le plus convoité est la dépollution des déchets industriels riches en métaux nocifs à l'environnement. Ces polymères sont utilisés dans des extractions liquide-solide comme extractants après être soit imprégnés par un extractant adéquat ou avoir subi une fonctionnalisation par des groupements échangeurs d'ions (acide, basique ou solvant).

L'imprégnation est une opération physique de pénétration d'un corps liquide ou solide solubilisé dans un solvant à l'intérieur des pores d'une résine macroporeuse sous l'action d'une agitation mécanique ou magnétique forte, suivie de l'évaporation du solvant.

L'imprégnation des résines par des extractants organophosphorés présente un grand intérêt dans le domaine d'extraction appliquée dans l'hydrométallurgie et le traitement des eaux usées [39,40]. Cette nouvelle technique connue sous le nom (SIR), a été à l'épreuve de plusieurs travaux scientifiques [68 - 73, 158] du fait de sa simplicité et la diversité des résines qui peuvent être utilisées comme supports d'extractants.

2-1. Caractéristiques de résines et solvants 2- Imprégnation des résines

La technique de résine imprégnée (Solvent Impregnated Resin; SIR) peut être assimilée au modèle d'un agent complexant liquide homogènement dispersé dans un polymère solide [129]. L'agent imprégné devrait se comporter comme dans son état liquide mais en présentant une forte affinité pour la matrice. Pour obtenir un matériau avec une grande ressemblance au modèle précité, l'extractant, le support polymère et la méthode d'imprégnation doivent vérifier les conditions suivantes [129]:

- l'extractant doit être un liquide ou être retenu dans un état liquide par l'addition d'un diluant;
- l'extractant et le diluant doivent avoir une solubilité négligeable dans la phase aqueuse utilisée;
- le support polymère doit présenter une surface de contact élevée avant et après imprégnation;

➤ la méthode d'imprégnation ne doit pas altérer les propriétés de l'extractant et du polymère.

En d'autres termes, une " SIR idéale " doit avoir les caractéristiques suivantes:

➤ Une bonne mobilité de l'extractant dans la phase résine, et du métal entre la phase aqueuse et la phase résine;

➤ Une haute capacité de fixation;

➤ Un facteur de sélectivité élevé;

➤ Une bonne stabilité physico-chimique et une perte minimale d'extractant dans la phase liquide.

2-1-a. Résines XAD

Les résines Amberlite XAD sont des polymères inertes et adsorbants, ayant des structures rigides tridimensionnelles, de grandes surfaces spécifiques, de bonnes résistances mécaniques, et de faibles gonflements au contact du solvant au cours de l'imprégnation, elles conviennent très bien pour incorporer de grandes quantités d'extractants. En général, ils ont des surfaces spécifiques de 150 à 900 m²/g, une porosité de 0.4~0.6, un diamètre moyen de pores allant de 4 à 9 nm, et un volume de pore de 0,6 à 1,1 cm³/g [159].

2-1-b. Extractants organophosphorés

L'un des importants avantages qu'offre la SIR réside dans la possibilité de sélectionner un extractant existant et bien étudié et l'adapter (par imprégnation) pour résoudre un problème donné. La majorité des études faites jusqu'à maintenant sont réalisées avec des extractants commerciaux. Ils incluent [160]:

➤ **les extractants organophosphorés acides**

- L'acide di(2-ethylhexyl)phosphorique (D₂EHPA),

- L'acide di(2-ethylhexyl)dithiophosphorique (DEHTPA),

- L'acide 2-ethylhexylphosphonique; acide mono-2-ethylhexyl ester (HEHEHP),

- L'acide di(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique (DTMPPA).

➤ **Extractants organophosphorés neutres**

- Tri-butylphosphate (TBP),

- L'oxyde tri-n octylphosphine (TOPO),

- Sulfide triisobutylphosphine,

➤ **Extractants organophosphorés bifonctionnels**

- Oxyde o-méthyl-dihexylphosphine acide o'-hexyl-2-ethylphosphorique

- Oxyde octylphenyl-N,N-diisobutylcarbamoylméthylphosphine

➤ **Extractants basiques**

- Tri-n-octylamine (TOA).

➤ **Autres extractants**

- Hydroxyoximes,
- Ethers cycliques,
- Dithiosemicarbazones, etc.

2-2. Méthodes d'imprégnation

Actuellement dans le domaine de l'extraction liquide - solide, il existe deux techniques principales pour imprégner un polymère.

2-2-a. Imprégnation au cours de la polymérisation

L'imprégnation suivant cette technique est réalisée en mélangeant l'extractant avec les monomères suivi d'une polymérisation. Le polymère obtenu doit être sous forme de billes pour permettre l'emprisonnement de l'extractant à l'intérieure. Les premières résines imprégnées de cette manière ont été commercialisées par la société Bayer AG sous le nom de résines Levextrel [77, 160].

2-2-b. Imprégnation après polymérisation

L'imprégnation après polymérisation est la technique la plus étudiée vu sa simplicité, et peut être effectuée suivant quatre méthodes [37]:

❖ Méthode Sèche

Dans cette méthode qui est la plus utilisée, l'extractant est dissous dans un diluant, est mis en contact avec le polymère, le diluant est ensuite chassé par évaporation lente sous vide. Cette méthode donne de très bons résultats dans l'imprégnation d'extractants hydrophiles, tels que les amines, éthers, cétones, esters, etc.,

❖ Méthode humide

L'extractant, dissout dans un minimum de solvant (hexane ou éthanol), est mis en contact avec la résine jusqu'à ce que toute la phase liquide soit absorbée. La résine est ensuite immergée dans une solution aqueuse d'un sel métallique. Après que la formation du complexe de métal avec l'extractant est terminée, la résine est lavée avec l'eau, le métal est élué par un acide, et on re-lave la résine avec l'eau.

❖ Méthode dynamique avec colonne

Comme dans une chromatographie sur colonne ordinaire, la résine est mise dans la colonne après être mouillée entièrement par le diluant. Sur la résine, on fait passer d'une manière continue une solution d'extractant jusqu'à ce que la concentration de l'extractant dans la solution sortante de la colonne soit égale à celle de la solution d'alimentation. La résine ainsi imprégnée est lavée avec l'eau. Cette méthode présente les avantages suivants:

- Un temps d'imprégnation très court,
- Haute efficacité,
- Possibilité d'application à l'échelle industrielle.

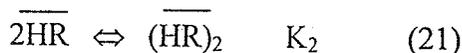
3- Mécanisme d'imprégnation

Le mécanisme d'imprégnation dépend du type de résine et d'extractant utilisé. On sait que c'est un phénomène purement physique. Il s'agit d'une adsorption directe de l'extractant sur la résine. Les molécules d'extractant vont occuper graduellement tous les pores de la résine jusqu'à saturation.

Plusieurs études qualitatives d'imprégnation ont été menées par des chercheurs et ont montré que le phénomène est très complexe [37, 39, 43, 47, 49]. Si on prend, comme exemple, la résine XAD-2 imprégnée de D₂EHPA, la quantité de D₂EHPA transférée de la phase organique à la résine est plus de 99,5% en utilisant la méthode sèche d'imprégnation. La résine imprégnée, après séchage, devient adhésive quand la concentration de D₂EHPA dans la phase résine dépasse 2,17 mol/kg. Vu que la densité de D₂EHPA liquide à 298 K est égale à 0,96 cm³/g, la valeur limite de D₂EHPA qu'on peut imprégner correspond donc à 0,73 cm³ par gramme de résine, et vu que le volume des pores de la XAD-2 est égal à 0,693 cm³/g, l'imprégnation résulte, probablement, de la combinaison du remplissage des pores et de l'adsorption sur la surface. En effet, l'étude de la relation entre le processus d'imprégnation et la morphologie des supports résines XAD contenant le DEHTPA, a montré que l'imprégnation de l'acide di(2-ethylhexyl)dithiophosphorique (DEHTPA) commence par le remplissage de l'espace des plus petits pores pour atteindre par la suite les pores ayant des diamètres égaux à 10 nm approximativement. Un tel phénomène est probablement dû à la force de cohésion entre les molécules du DEHTPA. En se basant sur les surfaces résiduelles d'avant et d'après imprégnation, il a été trouvé que le DEHTPA adsorbé remplit presque le système poreux de la résine XAD-4. Cependant, la résine XAD-2 imprégnée présente une surface résiduelle importante ce qui est dû probablement au non remplissage des pores de diamètres supérieurs à 10 nm [160].

4- Distribution de l'extractant entre les deux phases solide et aqueuse

Il est établi que les composés acides organophosphorés se présentent principalement sous formes de dimères dans les solvants organiques non polaires ou faiblement polaires, dû à la formation de fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires. Par contre dans un milieu aqueux, ces composés se présentent sous formes de monomères vu que les liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les acides sont détruites et remplacées par des liaisons hydrogène plus fortes avec l'eau [43]. On peut écrire les équations suivantes:



La barre supérieure fait référence à la phase résine.

La constante d'équilibre de distribution de D₂EHPA entre la résine XAD-2 et la phase aqueuse est $\log K_p = 4,72$, $\log K_2 = -0,52$ et $pK_a = 2,90$ à une température $T = 298$ K [43]. La comparaison de ces constantes obtenues pour les systèmes SIR avec les mêmes constantes obtenues au cours d'une extraction liquide – liquide [51] montre que les deux K_a sont équivalents, par contre le K_p est considérablement plus élevé dans le cas des systèmes SIR, ce qui indique que la distribution de D₂EHPA est plus vers la phase résine à cause de l'interaction entre le D₂EHPA et la résine. K_2 est beaucoup plus petit dans le système SIR ; ce qui montre que les molécules D₂EHPA, en phase résine, se présentent principalement sous formes de monomères.

La perte de D₂EHPA de la résine imprégnée a aussi été étudiée dans des testes d'extractions [49]. Cette perte diminue avec l'augmentation de la concentration $[HR]_0$, et elle ne dépasse pas 5 % (en poids) lorsque $[HR]_0 > 0,95$ mol/kg de résine. Ce comportement est probablement dû à l'usure des particules par frottements pendant l'agitation. Cependant, la perte plus grande à faible concentration de $[HR]_0$ peut être attribuée aux différents degrés de rétention d'eau dans les pores de la résine et qui poussent à l'expulsion du D₂EHPA [161].

La relative haute activité de D₂EHPA à l'interface entre les deux phases liquide et solide fait que la résine imprégnée soit moins hydrophobe que prévu malgré que la méthode d'imprégnation par voie sèche rend la résine imprégnée plus hydrophobe et difficile à être mouillée par une solution aqueuse.

5- Revue bibliographique sur l'application des XAD-4, 7 et 1180

Les résines Amberlites XAD-4, 7 et 1180 sont parmi les polymères inertes adsorbants les plus utilisés dans des domaines très variés. Utilisées seules, elles se comportent comme de bons

adsorbants pour beaucoup de produits organiques polaires (aminoacides, colorants, détergents, phénol, composés biologiquement actifs....) [162 -167]. Elles sont utilisées aussi, comme supports d'adsorption d'extractants tels que D₂EHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272, Aliquat 336q, acide Chromotropique, Pyrocatechol, acid Thiosalicylique, Xylenol orange,etc. Les résines ainsi imprégnées sont utilisées dans la préconcentration et la récupération de cations métalliques en solutions [32, 33, 46, 69, 70, 73, 76, 79, 166, 168 - 178], comme support pour la réalisation de réactions chimiques et/ou biochimiques [164, 178 - 188], supports pour élevage ou adsorption de bactéries [79, 162, 178].

II- Greffages

1- Introduction

Les polymères ne possédant pas toujours des propriétés de surface idéalement adaptées à leurs utilisations finales (domaine biomédical, adhésion, techniques de séparations, etc..).

Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère (support) acryliques, vinyliques, styréniques ou autres, un ou plusieurs groupements actifs (ligand) choisies pour leurs propriétés spécifiques. L'introduction de molécules porteuses de fonctions spécifiques et d'hétéro atomes (N, P, S, ...) dans des polymères est susceptible de modifier notablement leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et optiques [189]. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par la même son comportement de surface. Ainsi, on peut envisager la mise au point d'un matériau polymère dont le pouvoir extractant serait notablement amélioré par rapport aux matériaux actuels.

L'obtention d'un polymère modifié peut se faire soit par réaction entre le polymère et la molécule active, soit par la fonctionnalisation du monomère initial puis polymérisation de ce nouveau monomère. La première méthode est simple et plus facile à réaliser, mais présente l'inconvénient de donner des matériaux moins homogènes. La deuxième méthode évite cet inconvénient, mais nécessite la synthèse de monomères souvent nouveaux, donc plus coûteux et plus difficile à réaliser. Schématiquement, le greffage sur un polymère est une réaction chimique qui se déroule en deux étapes principales; La fonctionnalisation du support suivie par la fixation du ligand sur la fonction chimique ainsi créée. Leur définition sera dépendante de la nature du polymère et de son utilisation finale.

2- Polymère fonctionnalisé échangeur de cations

2-1. Introduction

Le monde des échangeurs puissants de cations peut être partagé en deux classes extrêmes. Dans la première classe, on trouve les échangeurs de type Polystyrène - Divinylbenzène (PS-DVB)

de haute capacité, grande stabilité chimique et d'une faible performance chromatographique tel que la Dowex 50W. Dans la seconde classe, on trouve les échangeurs de cation à base de gel de silice, tel que la Nucleosil SA, qui présentent une très bonne performance HPLC, mais une capacité et une stabilité chimique insuffisantes.

Le développement accru de la chimie et avec elle la qualité et la quantité des déchets produits nécessitent la recherche de nouveaux matériaux de détection et de récupération des cations et des anions. Pour une extraction liquide-solide, l'extractant solide doit vérifier les critères suivants [37, 189]:

- haute capacité d'échange,
- stable dans l'intervalle de pH] 0 - 14[,
- stable contre les oxydations et les réductions,
- sélectivité comparable ou supérieure aux matériaux extractants déjà connus.

Actuellement, bon nombre de matériaux disponibles ne répondent pas à la plupart des exigences demandées. Des applications plus sophistiquées tel que l'identification ou la récupération d'anions à l'échelle de trace exigent une synthèse d'échangeurs d'anions très flexible, et où la capacité et la sélectivité restent les paramètres principaux qui doivent être contrôlés. Par conséquent la méthode de préparation d'échangeurs d'anions devrait répondre à certains critères:

- la capacité d'échange doit être facilement réglable et reproductible,
- la possibilité de modifier la sélectivité par le changement de la structure et/ou de l'emplacement du site échangeur,
- la facilité dans le changement de la structure du substrat (dimension du pore),
- la possibilité de modifier la polarité du substrat (hydrophile/hydrophobe).

La fonctionnalisation des résines par des groupements organophosphorés présente un grand intérêt dans le domaine de l'extraction appliqué dans l'hydrométallurgie et le traitement des eaux usées [189], cette technique a été le sujet de plusieurs travaux scientifiques à cause du grand nombre de résines disponibles qui peuvent être fonctionnalisées [84].

2-2. Méthodes de fonctionnalisation

La fonctionnalisation permet de créer à la surface du support des fonctions chimiques réactives, c'est à dire des fonctions utilisables pour la fixation par liaison covalente d'une autre molécule. Ces méthodes constituent, en général, la première étape pour modifier le support de façon spécifique. Elles permettent ainsi de créer en surface des fonctions chimiques réactives telles que des fonctions amines, hydroxyles, carbonyles, carboxyles, hydroperoxydes ou des radicaux libres. Ces fonctions sont ensuite utilisées pour lier le ligand au support. La méthode de fixation du ligand est bien entendue dépendante de la fonction disponible. Dans certains cas, la

fonctionnalisation du support et la fixation du ligand peuvent être effectuées en une seule étape. Dans d'autres cas, les étapes sont séparées.

Différentes méthodes ont été utilisées pour fonctionnaliser un polymère [97, 190 - 198]:

2-2-a. Méthodes physiques

Le greffage de nouvelles fonctions actives sur la surface d'un polymère solide peut se faire par plusieurs techniques, parmi lesquelles on cite: Le bombardement par des rayonnements ionisants [199], le bombardement par des rayonnements lumineux [199], la plasma à basses températures [200 - 202], les décharges couronnes (CORONA) [203 - 205] et le flammage [206].

2-2-b. Méthodes chimiques

Le greffage de nouvelles fonctions actives sur le squelette d'un polymère par voie chimique peut se faire par plusieurs techniques [207, 208] en fonction de la structure, stabilité thermique et de la stabilité chimique vis à vis des produits agressifs (acide, oxydants, ...) du polymère et de la nature de la fonction à greffer. Parmi ces techniques, on peut citer:

❖ Oxydation chromique

L'oxydation chromique consiste à mettre en contact la surface à traiter avec un mélange sulfochromique (acide sulfurique concentré et bichromate de potassium ou de sodium). L'efficacité du traitement dépend de la nature de polymère et de la durée de l'exposition (de l'ordre de quelques minutes).

Ce traitement doit être effectué en prenant quelques précautions car des conditions chimiques trop sévères entraînent une dégradation irréversible du matériau. Cette réaction chimique permet de créer des fonctions hydroxyles, carbonyles et sulfone (-OH, -C=O, -SO₃H) [209].

❖ Oxydation par ozone

Cette méthode consiste à mettre en contact la surface à traiter avec de l'ozone fabriqué à partir d'oxygène sec à l'aide d'un ozoniseur. L'apport d'ozone peut être modifié en faisant varier le voltage de l'appareil et le débit de l'oxygène. Les surfaces ainsi traitées doivent être dégazées sous vide plusieurs heures pour éliminer l'ozone adsorbé. Les fonctions créées sont essentiellement des fonctions peroxydes (-OOH) [210].

❖ Réaction type Mannich

En plus des nombreuses méthodes déjà citées, et qui peuvent être adaptées pour greffer des groupements fonctionnels tel que $-P(O)(OH)_2$ sur résines organiques, la réaction de type Mannich [9, 13, 160, 211, 212] est parmi les meilleures méthodes qui permettent de fonctionnaliser un polymère organique ayant, dans sa structure, une ou plusieurs fonctions amine primaire ou secondaire, par différents types de groupements organophosphorés (acides phosphoniques, phosphiniques, phosphines) suivant le réactif utilisé.

La fonctionnalisation de notre polymère polyéthylèneimine, de différentes masses moléculaires, est réalisée suivant cette réaction.

La réaction de Mannich peut être schématisée comme suit (figure 9):

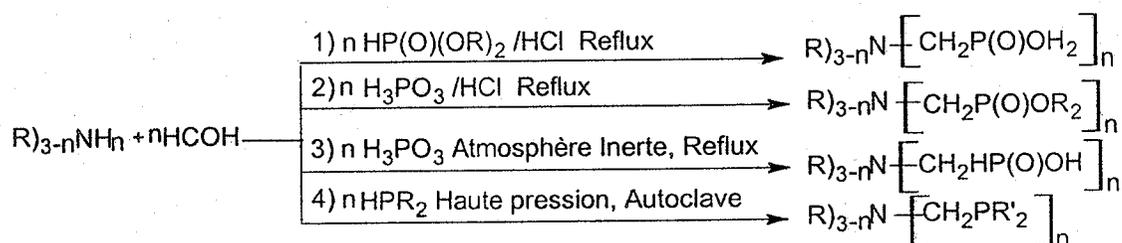


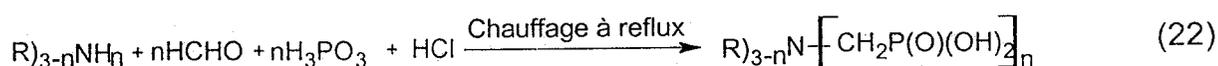
Fig. 9: Différentes réactions type Mannich

Suivant le mode opératoire adopté et le mécanisme réactionnel mis en jeu, ces réactions portent des noms différents.

- 1- La réaction de Moedritzer-Irani pour la synthèse des acides aminophosphoniques,
- 2- La réaction de Kabachnick-Fields pour la synthèse des esters aminophosphonates,
- 3- La réaction de Ludwig-Maier pour la synthèse des acides phosphiniques,
- 4- La réaction de type Mannich.

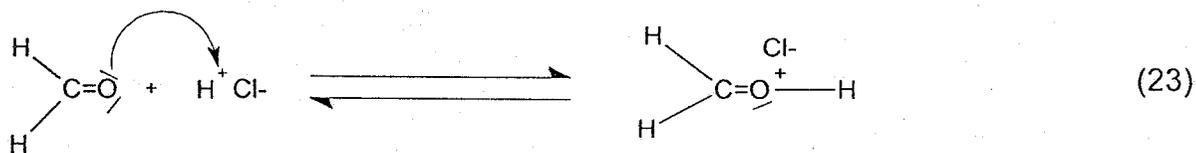
3- Préparation d'un acide aminophosphonique

La synthèse des acides aminophosphoniques est une modification de la réaction de Mannich développée par Moedritzer et Irani [211] et dans laquelle, sous un reflux par chauffage thermique ou par irradiations micro-ondes, une amine primaire ou secondaire réagit avec le formaldéhyde (HCHO) et l'acide phosphoreux (H_3PO_3) dans un milieu fortement acide (HCl). Cette réaction peut être schématisée comme suit:

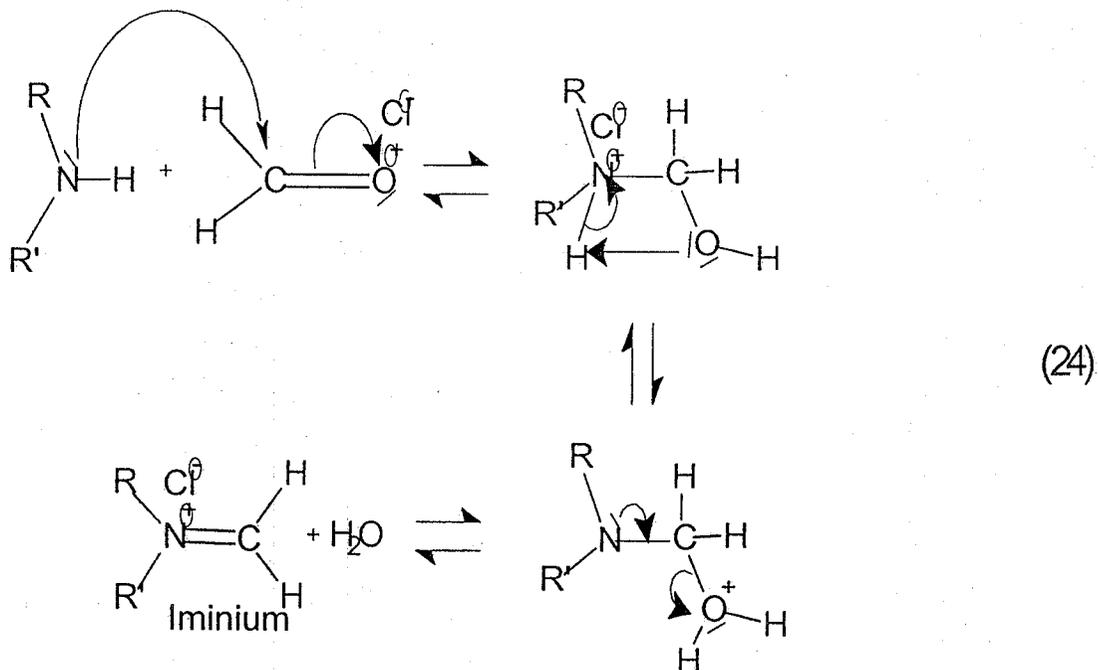


Le mécanisme réactionnel proposé par Moedritzer et Irani comporte 3 étapes:

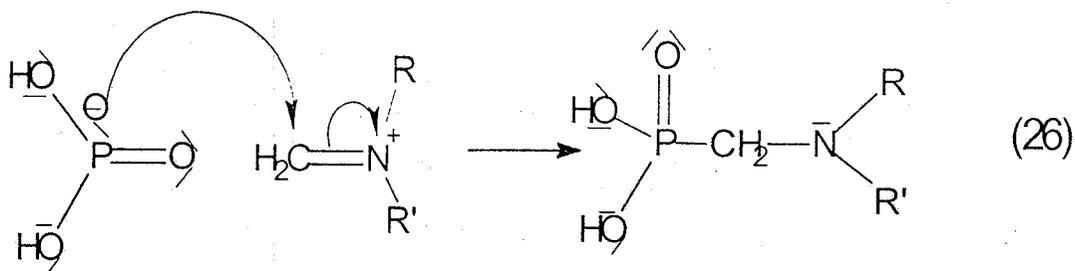
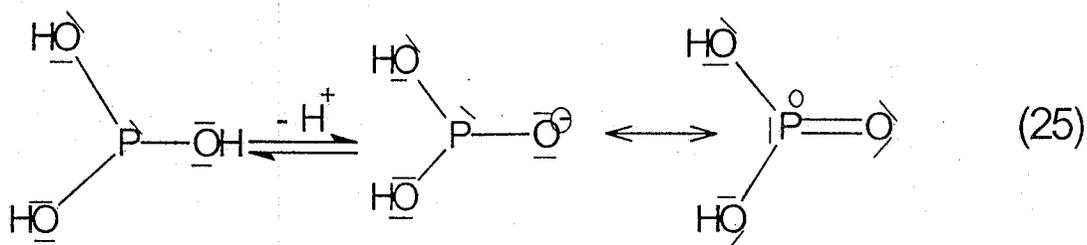
- Protonation du formaldéhyde (milieu fortement acide)



- Attaque nucléophile de l'amine sur le carbocation formé en milieu acide

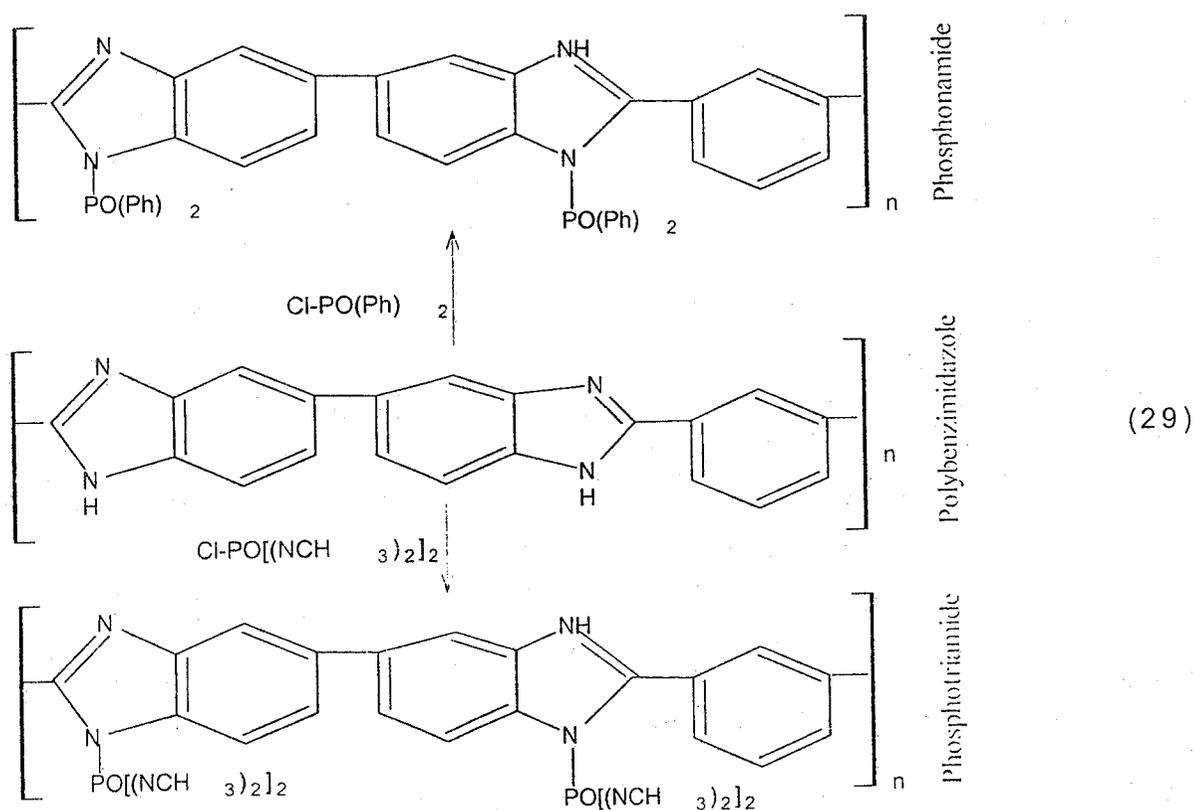
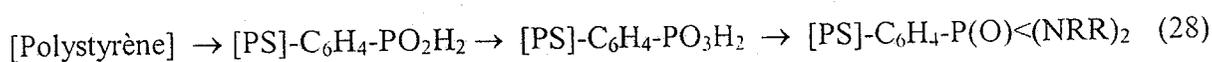
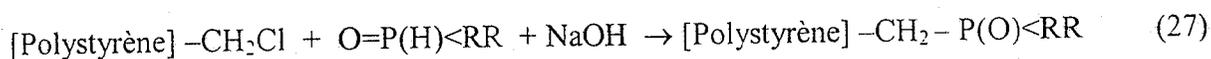


- Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium:



4- Revue bibliographique sur la fonctionnalisation des résines par des groupements phosphorés

L'époxidation des composés hydrocarbonés qui donnent des intermédiaires très utilisées dans les industries chimiques fines a nécessité la préparation de catalyseurs solides à base de complexes de métaux de transition ainsi que la demande en nouveaux extractants plus performants et plus sélectives par le greffage d'agents complexants sur des supports solides (résines). Ainsi plusieurs résines fonctionnalisées ont été obtenues tel que [213 -217]:



Le choix du ligand dépend uniquement de la fonction qu'on veut conférer au matériau pour améliorer ses performances au cours de son utilisation. Comme d'autres applications du greffage on peut citer:

L'adhésion du cuivre sur du poly(éthylène téréphtalate) (PET) a pu être améliorée en greffant sur le polymère par irradiation UV, des molécules (comme l'acide acrylique, l'allyle urée, l'allyle thio-urée, acrylamide ou l'acrylonitrile) capables d'interagir chimiquement avec le métal [218].

Les propriétés électriques de différents polymères (PET, PS) ont pu être modifiées en fixant par UV des polymères ioniques [196].

Dans le domaine biomédical, du glycidyl méthacrylate (phase liquide) a été fixé par irradiation UV sur des films de polyéthylène. Les surfaces ainsi greffées ont été mises en contact avec du polyéthylène glycol pour inhiber l'adsorption de protéines, avec de l'héparine pour éviter le déclenchement de la cascade de la coagulation et avec des anticorps [195]. L'immobilisation par UV de la trypsine sur différents polymères (PE, PS, et PVC) [5, 6], greffage de l'acrylamide sur des films de PE prétraités par de l'ozone, par plasma et par corona [219].

Chapitre III:

*Aperçu Général sur les Méthodes d'extraction
des métaux à partir des rejets
(EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE).*

I- Introduction

Les anciens procédés d'élimination des métaux d'un sol consistaient à faire des lavages avec des détergents tels que le sulfonate de dodécyle de sodium (SDS). Ce sont des méthodes simples et faciles à réaliser mais présentaient de très faibles sélectivités, la stabilisation et la fixation des contaminants en les convertissant vers des formes insolubles et très stables telles que les métaux lourds en sulfures (CdS, HgS), le Chrome en oxyde. Une autre alternative comportait la solidification et la stabilisation des métaux polluants dans du ciment Portland avant de les enterrer [220, 221]. Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, colorant,.....etc.) et la diversification de polluants en quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire.

Plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite les séparations par précipitation, par distillation, par échangeur d'ions, par chromatographies par partage ou par adsorption, par électrolyse, par électrophorèse, par membrane...etc.

I-1. Séparation par précipitation

Elle repose sur la solubilité différentielle des composés formés en présence d'un même réactif, les moins solubles précipitent, les autres restant en solution. La séparation de la phase solide est alors réalisée par filtration ou centrifugation.

I-2. Séparation par électrolyse

Elle est basée sur l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique et qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement: les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode. Quand la tension appliquée est suffisante, les réactions d'oxydation et de réduction se produisent aux interfaces électrolyte - électrode de l'anode et de la cathode respectivement.

I-3. Séparation par membrane

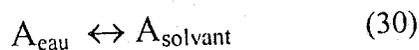
Une membrane est un matériau organique (polymère) ou minérale (obtenue par exemple par frittage de grains céramiques), mis sous forme de parois minces (0,05 mm à 2 mm), a la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide et donc de permettre la séparation de certains éléments composant ce fluide.

I-4. Séparation par extraction liquide - liquide

Elle est basée sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non miscibles. Dans le cas usuel où l'un des solvants est constitué par l'eau, le second doit être un

liquide de faible constante diélectrique, solvant organique inerte de préférence, comme le tétrachlorure de carbone, le benzène, le cyclohexane ou le chloroforme.

Soit une substance «A» soluble à la fois dans l'eau et le solvant, à l'équilibre hétérogène de partage de A entre les phases liquides



Correspond, d'après la loi d'action de masse

$$D = [A]_s / [A]_{\text{eau}} \quad (31)$$

D est une constante d'équilibre appelée coefficient de partage (distribution) de la substance A entre le solvant organique et la phase aqueuse.

I-5. Séparation par extraction liquide - solide

L'extraction liquide - solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide - liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide organique (résines) ou minérale (zéolithe). La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques sélectives de l'extractant imprégné dans une phase organique, et la simplicité des équipements et procédés et présente par rapport à une extraction liquide - liquide les avantages suivants [222, 223]:

- Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectue par simple filtration),
- Plus de sélectivité par le large choix des phases solides (résines), d'extractants et de solvants,
- Plus économique (faible consommation de solvants),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

Comme pour l'extraction liquide - liquide, le soluté (A) se partage entre deux phases liquide et solide, et l'équilibre suivant s'établit:



$[A]_l$ et $[A]_s$ représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement.

Le coefficient de distribution (partage) D [37] est défini par la relation:

$$D = [A]_s / [A]_l \quad (33)$$

On distingue dans la méthode d'extraction liquide - solide plusieurs techniques suivant la nature des phases et des phénomènes mis en jeu.

I-5-a. Séparation par adsorption

Elle résulte de la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide.

Les phases dites adsorbantes sont des supports dont la surface est active par nature (silice, alumine, charbon, polymères poreux) et les solutés y sont retenus essentiellement par adsorption. Actuellement, la silice est encore la phase (polaire) non greffée la plus utilisée. Elle était, avant 1960, la seule phase connue avec l'alumine pour l'extraction de composés polaires dissous dans des solvants peu polaires.

I-5-b. Séparation par chromatographie

Lorsque les substances dissoutes ont des propriétés très voisines, les différences de solubilité sont trop faibles, même en jouant sur l'action différentielle du pH ou des complexants, les séparations complètes sont difficiles. On doit alors opérer par extraction fractionnée, ou mieux encore par chromatographie.

La chromatographie est un procédé dynamique de séparation permettant des échanges continus par déplacement automatique d'une phase par rapport à une autre. On distingue, selon la nature des phases et des phénomènes mis en jeu, les techniques suivantes:

- Chromatographie de partage entre solvants,
- Chromatographie par échangeurs d'ions,
- Chromatographie en phase gazeuse de partage (liquide - gaz) ou d'adsorption (solide - gaz).

I-5-c. Séparation par échange ionique

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles ayant la propriété d'échanger leurs ions au contact des solutions d'électrolytes. On peut utiliser à cet effet des produits naturels, bois ou silico-aluminates comme les zéolithes, mais les plus courants sont des résines synthétiques.

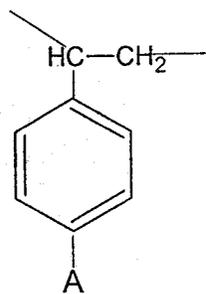
L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés. Cependant, bien qu'il soit intensivement employé dans l'adoucissement de l'eau, l'élimination du nitrate et le traitement des eaux de chaudière, les problèmes dus à la sélectivité d'échange de cation/anion ont limité son utilisation dans plusieurs autres domaines.

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre le soluté chargé de la phase aqueuse et la phase solide portant une charge opposée. Deux cas d'échanges peuvent se présenter, cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH, et sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues.

I-5-d. Séparation par résine échangeuse d'ions

Les résines sont de hauts polymères organiques qui peuvent contenir un grand nombre de fonctions ionisables. Les résines les plus disponibles dans le commerce sont en grande partie fonctionnalisées par des groupes acides sulfoniques ou carboxyliques (résines cationiques) et par des cations d'alkyles d'ammonium (résines anioniques).

La possibilité d'augmenter la sélectivité vers un métal donné par la production de nouvelles résines de chélation était connue depuis 1957. Plusieurs résines obtenues par des chercheurs, ont été utilisées avec succès dans l'extraction de métaux mais peu ont pu être commercialisées. Les groupements qui sont actuellement très utilisés pour fonctionnaliser les résines sont (figure 10):



A = $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ Acide iminodiacétique

A = $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ Acide aminophosphonique

A = $\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ amidooxime

A = SH Thiol

Fig. 10: Les groupements les plus utilisés pour la fonctionnalisation des résines

Ces groupes tendent à ne pas être fortement sélectifs mais agissent comme des extractants généraux de métaux. L'introduction de groupements fonctionnels pour produire des résines présentant une sélectivité supérieure ou comparable à une extraction liquide-liquide avec les mêmes groupements est très chère, ainsi il a été estimé [222] que le coût d'une résine fonctionnalisée par l'hydroxyoxime est deux fois plus chère que la résine fonctionnalisée par l'acide aminophosphonique qui est à son tour beaucoup plus chère qu'une résine d'acide sulfonique.

D'autres problèmes sont plus fondamentaux et incluent la nature acide faible des groupes de chélation d'échange ionique et les faibles vitesses d'adsorption présentées par ces résines sélectives. L'encombrement stéréochimique induit par l'alignement des groupes de chélation, réduit le taux d'adsorption des métaux et abaisse la capacité de rétention, tandis que la nature acide faible de la résine oblige que les effluents fortement acides soient neutralisés avant traitement.

L'ensemble de ces problèmes a été pris en charge par plusieurs laboratoires et de nouvelles résines sélectives sont élaborées, la plus connue est nommée Diphonix disponible dans le commerce (Eichrom Industries Inc. Darien, Illinois). Cette nouvelle résine diffère des autres résines de chélation en ayant un groupe acide sulfonique incorporé à la structure en plus du groupe de chélation diphosphonique (figure 11).

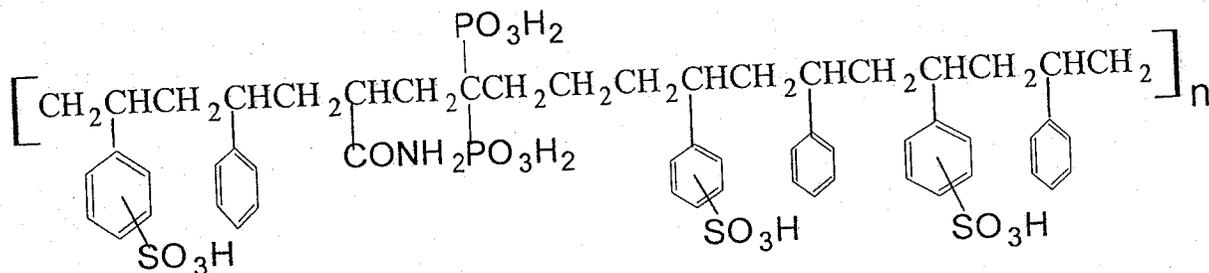


Fig. 11: Structure de la résine fonctionnalisée Diphonix

Dans cette résine le rôle du groupe sulfonique est d'augmenter l'hydrophilie de sorte que la résine puisse prendre plus d'eau permettant ainsi, un contact plus important en nature et quantité entre les cations métalliques et le groupe diphosphonique. Des études [224] ont montré que l'équilibre peut être atteint après 10 à 15 minutes. Ce temps est plus court qu'avec n'importe quelle autre résine échangeuse d'ion normale. D'autres études [225] ont montré aussi que l'affinité d'une telle résine est très élevée pour les actinides même à une acidité élevée. Des travaux sur des métaux tels que le fer(III) et le Chrome(III) [226] ont montré que ces métaux se comportent d'une manière semblable aux actinides bien que l'adsorption de chrome(III) soit plus lente. Il a été remarqué [225] que certains métaux divalents ne présentent pas une grande affinité pour ces résines comme c'est le cas avec le calcium qui présente un comportement semblable à celui avec une résine simple d'acide sulfonique. Ce dernier résultat peut permettre l'extraction sélective des actinides et des métaux de transition à partir de solutions contenant du calcium.

Les affinités élevées de ces résines posent un problème lorsqu'on cherche à les régénérer, par exemple, dans le cas des actinides et le Fer(III) une solution d'un agent de chélation le 1-hydroxyethane-1, l'acide 1-diphosphonic est nécessaire [225 - 226].

Récemment de nouveaux matériaux échangeurs d'ions dérivés de la silice poreuse sont produits. La technique de synthèse est similaire à celle employée pour produire des supports de chromatographie et consiste à attacher de longues molécules hydrophiles à la surface de la silice et de coupler cette longue chaîne à un échangeur ionique ou à un agent de chélation de métal. D'autres recherches s'intéressent aux dérivés de chitosan [227] et à l'utilisation des échangeurs ioniques minéraux comme les zéolites 38).

Les résines échangeuses d'ions ont été employées depuis plusieurs années pour le traitement des effluents contenant des cations métalliques de manière similaire à l'extraction liquide - liquide [78, 81, 95]

I-5-e. Séparation par résine imprégnée

Une nouvelle approche pour incorporer une sélectivité dans une résine échangeuse d'ion consiste à faire adsorber un extractant liquide de grande sélectivité sur la matrice d'un polymère non fonctionnalisé. Les avantages d'un tel processus résident dans le fait que l'extractant maintient sa grande mobilité et sa capacité élevée de chélation car il n'y a pas de grandes contraintes imposées par son attachement au polymère. Bayer était la première compagnie à tirer des profits de cette technologie avec leurs résines Levextrel [228]. Pour minimiser la perte d'extractant par la lixiviation du polymère imprégnée, la compagnie a développé une méthode de copolymérisation du mélange de monomère et d'extractant. Ces résines sont encore actuellement disponibles et sont employées dans quelques applications industrielles. Récemment cette technique de résine imprégnée a suscité un nouvel intérêt et plusieurs articles sont apparus [229]. Dans la plupart de ces articles des extractants commerciaux en solutions ont été imprégnés sur des polymères de type styrène/divinylbenzène. Le peu d'études fondamentales publiées laissent supposer que les interactions entre l'extractant et la matrice du polymère sont de type alkyl/alkyl [229]. Les mesures du coefficient de distribution de l'extractant entre la phase aqueuse et solide (polymère) indiquent que l'extractant est plus dans la phase solide, ce qui induit que les pertes d'extractants, dans les différents étapes d'extraction, sont moins importantes que dans une extraction liquide - liquide, donc moins de problèmes environnementaux.

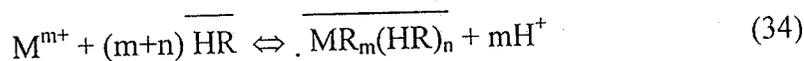
Récemment, plusieurs chercheurs s'intéressent à l'imprégnation des argiles, connues par leurs structures en feuillets (couche), par des extractants organiques [222].

II- Equilibre de Sorption

1- Stoechiométrie des équilibres de Sorption

1-1- Méthode d'Analyse par pente

Le mécanisme de sorption dans la SIR est fondamentalement semblable à celui dans l'extraction par solvant bien que les complexes adsorbés sur la résine imprégnée sont moins solvatés que ceux dans les solvants organiques (37, 60, 66, 229). La sorption des métaux par la résine-D₂EHPA peut être exprimée par la réaction stoechiométrique suivante:



où n est le nombre de molécules D₂EHPA libres impliqué dans la sorption du métal. La constante d'équilibre K_{mn} est donnée par la relation:

$$K_{mn} = \frac{\overline{[MR_m(HR)_n]}}{[M^{m+}][HR]^{m+n}} \quad (35)$$

Le coefficient de distribution du métal adsorbé (D) est définie comme suit:

$$D = \frac{\overline{[M]}}{[M^{m+}]} \quad (36)$$

Si on a formation d'un seul complexe dans la phase résine, l'équation (35) devienne

$$\text{Log}(D[H^+]^m) = \text{Log}K_{mn} + (m + n)\text{Log} \overline{[HR]} \quad (37)$$

Si la quantité du métal extrait est très faible devant la concentration totale du D₂EHPA imprégné, le terme $\overline{[HR]}$ dans l'équation (37) peut être calculé en utilisant l'équation (38) suivante.

$$\begin{aligned} \overline{[HR]}_0 &= [R^-] + [HR] + \overline{[HR]} + 2\overline{[(HR)_2]} \\ &= \{1 + (1/K_d) + (K_a/K_d[H^+])\} \overline{[HR]} + 2K_2\overline{[HR]}^2 \end{aligned} \quad (38)$$

L'utilisation de la méthode d'analyse par pente pour déterminer la stoechiométrie, dans ces systèmes, peut parfois amener à des anomalies comme par exemple un échange d'un nombre de protons non entier à cause de l'intervalle trop étroit dans lequel la concentration de D₂EHPA, dans la phase résine, varie (0,95~1,92 mol/kg). Cela mène à des difficultés dans la détermination de K_{mn}. D'où, la nécessité de trouver d'autres méthodes d'analyses plus rigoureuses.

1-2- Analyse numérique des résultats de distribution

Dans cette méthode la concentration totale du métal dans la phase résine est exprimée par la relation:

$$\overline{[M]}_t = \sum_n \overline{[MR_m(HR)_n]} = \sum_n K_{mn} [M^{m+}] [H^+]^{-m} \overline{[HR]}^{m+n} \quad (39)$$

Dans ce cas, le terme $\overline{[HR]}$ dans l'équation (35) est calculé en utilisant l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \overline{[HR]}_0 &= [R^-] + [HR] + \overline{[HR]} + 2\overline{[(HR)_2]} + \sum_n (m+n) \overline{[MR_m(HR)_n]} \\ &= \{1 + (1/K_d) + (K_a/K_d[H^+])\} \overline{[HR]} + 2K_2\overline{[HR]}^2 + \sum_n (m+n) K_{mn} [M^{m+}] [H^+]^{-m} \overline{[HR]}^{m+n} \end{aligned} \quad (40)$$

Le développement d'un programme informatique nommé LETAGROP-DISTR [37] pour l'analyse des données de la distribution d'un seul composant entre deux phases, a permis d'obtenir de meilleures constantes d'équilibre de formation de plusieurs complexes formés avec, au maximum, cinq constituants. Le même programme est utilisé, avec succès, pour traiter les données des extractions de métaux par certains acides organophosphoriques [37]. Une amélioration du programme a permis d'analyser les données de sorption de métaux par des résines macroporeuses contenant le D₂EHPA et les meilleurs résultats ont été observés pour les complexes de métaux par le D₂EHPA imprégné sur les résines XAD-2 et XAD-4.

1-3- Détermination des Données Thermodynamique

On sait que, le coefficient de distribution augmente avec l'augmentation de la température [37, 49] et les enthalpies apparentes peuvent être obtenues en utilisant l'équation de Van't Hoff:

$$d(\log K_{mn})/d(1/T) = \Delta H/(2.303 R) \quad (41)$$

Les autres paramètres thermodynamiques, tel que l'énergie libre apparente (ΔG) et l'entropie (ΔS), peuvent être calculés en utilisant, respectivement, les équations (42) et (43):

$$\Delta G = -RT \ln K_{mn} \quad (42)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (43)$$

Des calculs de simulation par ordinateur sont faits pour traiter ces données obtenues à différentes températures, vu que l'intervalle de température dans lequel une extraction liquide - solide peut se faire est étroit, il est supposé que l'enthalpie (H) et l'entropie (S) soient indépendantes de la température. La comparaison des H et des S pour des systèmes différents de résines imprégnées et de métaux est plutôt difficile à cause de la différence des compositions des complexes formés. Cependant, la grande ressemblance de ΔS de formation du complexe NiR₂(HR)₄ dans les deux résines XAD-2 et XAD-4 indique qu'un tel traitement de données est valide [37, 230].

III- Cinétique de sorption

1- Modèles cinétiques

1-1 Modèle de diffusion homogène et modèle de rétrécissement des pores.

Dans les deux modèles cinétiques, modèle de la Diffusion Homogène (HDM) et modèle du rétrécissement (tassement) des pores (SCM), il est admis que les processus d'échanges ioniques,

par les résines, sont contrôlés normalement par des diffusions et non pas par des réactions chimiques [37, 69, 230 - 237]. La diffusion peut être soit une diffusion à travers le film liquide qui entoure la particule de la résine (film diffusion) ou une diffusion à l'intérieur de la particule. Concernant la cinétique de sorption du SIR, plusieurs définitions et critères simples sont adaptés directement de la cinétique de l'échange ionique [37, 232].

L'étude faite sur la sorption de l'uranium à partir des solutions d'acides phosphoriques en utilisant des résines Levextrel contenant le D₂EHPA et le TOPO basées sur les deux modèles HDM et SCM [37], montre que la sorption se fait essentiellement par diffusion à travers la particule. L'utilisation des deux modèles pour l'analyse des données cinétiques de la sorption d'un métal par la XAD-2 imprégnée de DTMPPA a montré que le processus est contrôlé par la diffusion à travers le film à basses concentrations de métal (0,1 mol.m⁻³) et par diffusion à travers la particule à hautes concentrations de métal (10 mol/m³) [39]. La même étude a montré que lors d'une extraction, la méthode d'imprégnation et la structure interne du support polymérique jouent un rôle très important sur la performance d'un extractant hydrophobe et sur la vitesse et le mécanisme de complexation du métal.

1-2- Equation d'Elovich

Dans un phénomène impliquant une chimisorption de gaz sur la surface d'un solide sans désorption de produits, la vitesse de la réaction diminue avec le temps à cause de l'augmentation du remplissage de la surface. L'un des modèles les plus utilisés pour décrire une telle chimisorption active est l'équation d'Elovich (équation 44) [37, 235]:

$$dq_t/dt = a \exp(-\alpha q_t) \quad (44)$$

q_t est la quantité de gaz imprégnée après un temps t ,

a et α sont des constantes pour une expérience donnée. La constante a est considéré comme vitesse initiale vu que $dq_t/dt \rightarrow a$ quand $q_t \rightarrow 0$. Sachant que $q_t = 0$ à $t = 0$, la forme intégrale de l'équation (44) est:

$$q_t = (1/\alpha) \ln(t + t_0) - (1/\alpha) \ln t_0 \quad (45)$$

Où $t_0 = 1/\alpha a$ et si $t \gg t_0$, l'équation (45) est simplifiée à

$$q_t = (1/\alpha) \ln(\alpha a) + (1/\alpha) \ln t \quad (46)$$

Les graphes donnant l'évolution des logarithmes népériens des concentrations de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), et Zn(II) en fonction du temps lors de leurs extractions par la résine XAD-2

imprégnée de D₂EHPA sont d'une linéarité acceptables [37]. Ce résultat prouve que l'utilisation de l'équation d'Elovich pour suivre le processus d'une sorption avec la SIR est possible. La vitesse «a» d'imprégnation, sous des conditions spécifiques, est donc déterminée en utilisant cette technique [37, 235].

Dans les systèmes mono éléments, la quantité d'éléments extraite est fonction de la concentration du cation métallique, et elle augmente aussi avec l'augmentation de la concentration de D₂EHPA dans la phase résine. En général, le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu, cette diminution est très dépendante de la nature du cation.

Suivant l'équation (46), α et t_0 peuvent être obtenus [37], et on peut remarquer que:

1. la supposition $t \gg t_0$ est justifiée.
2. l' α obtenu dans chaque système de métal varie considérablement même sous des conditions très proches, ce résultat est en contradiction avec ce qui a été trouvé pour des systèmes conventionnels de chimisorption [235] où α indique le nombre de sites disponibles pour la sorption. Aucune explication satisfaisante n'est donnée pour cette contradiction.

VI- Conditions pour réaliser une meilleure extraction par résines imprégnées

Pour réussir une extraction liquide-solide par une résine imprégnée, il faut que l'extractant, le support et la méthode d'imprégnation remplissent les conditions suivantes [37, 222, 223]:

- L'extractant doit être un liquide ou être maintenu dans un état liquide par l'ajout d'un diluant,
- L'extractant et le diluant doivent avoir une faible solubilité dans la phase aqueuse utilisée,
- La résine doit avoir une grande surface spécifique,
- La méthode d'imprégnation ne doit pas détruire les propriétés des extractants ni celles du support (résine).

En d'autres termes, pour que la technique d'extraction liquide-solide soit idéale [37, 49] il faut avoir:

- Une bonne mobilité de l'extractant dans la phase résine et une bonne mobilité du métal entre les deux phases (solide et aqueuse),
- Une haute capacité de fixation,
- Un facteur de sélectivité ionique important,
- Une bonne stabilité physico-chimique de l'extractant et une perte minimale de ce dernier dans la phase aqueuse.

V- Mécanisme de la Sorption par la SIR

Les mesures du taux de sorption de Zn(II) par la résine OC 1026 (Bayer AG) imprégnée de D₂EHPA [37, 49] ont permis de montrer que le mécanisme de sorption est le même qu'avec un échangeur ionique standard et avec des énergies d'activations comparables. Le processus d'échange ionique est supposé contrôlé par une diffusion à travers film quand $E_a < 4$ kcal/mol, par une diffusion à travers la particule quand $E_a = 5 \sim 9$ kcal/mol et par une réaction chimique quand $E_a > 12$ kcal/mol. Bien qu'une telle classification ne puisse pas être entièrement généralisée dans le domaine SIR, sa simplicité permet de donner facilement un aperçu général pour des systèmes de sorption compliqués. L'énergie d'activation obtenue pour la sorption de Zn(II) et Cu(II) avec le D₂EHPA - SIR indique que la sorption de Zn(II) est principalement contrôlée par une réaction chimique, et que la sorption du Cu(II) est contrôlée par la combinaison des deux modèles, réaction chimique et diffusion à travers la particule [37, 49]. La différence entre les résultats obtenus pour le Cu(II) et le Zn(II) implique que les structures des complexes jouent un rôle important dans le mécanisme de sorption.

Partie expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Celles-ci concernent:

I- Produits chimiques

- Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont:
- L'acétate de zinc; $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Prolabo),
- L'acétate de sodium (Prolabo),
- Le chloroforme (Prolabo),
- L'acide chlorhydrique 35% (Merck),
- L'acide acétique 100% (Prolabo),
- L'hydroxyde de sodium 85% (Merck),
- Le formaldéhyde 35% (Merck),
- L'acide nitrique 65% (Merck),
- L'acide di(2-éthyléxyl) Phosphorique ; D_2EHPA (FLUKA),
- L'oxyde de trioctylphosphine; TOPO (Fluka),
- Résines Amberlite XAD-7, XAD-4 et XAD-1180 (Fluka),
- L'acide phosphoreux; H_3PO_3 98% (Across Organic),
- Les polyéthylènimines Lupasol P, SK et WF (BASF).

II- Appareils et instruments de mesure

- Potentiomètre (CONSORT C 831) muni d'une électrode combinée,
- Spectrophotomètre d'absorption atomique (AAAnalyst 300 de Perkin-Elmer),
- Lampes à cathode creuse pour absorption atomique des éléments Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn (Perkin-Elmer),
- Spectrophotomètre IRTF (Perkin-Elmer 8300),
- Four micro-onde monomode (synthwave 402, Prolabo)
- Balance analytique (KERN 770),
- Spectromètre RMN du solide multi noyaux (Bruker Advance) 400 MHz,
- Spectromètre RMN du liquide (Bruker A.C. 250 MHz).
- Thermoquest C, H, N and S analyser

III- Préparation des résines

En vu d'un nettoyage, les trois résines XAD-4, 7 et 1180 sont traitées, avant utilisation, par contact successif avec des solutions de NaOH (0,1 M), HCl (0,1 M) et du méthanol. Avant et après chaque étape, un rinçage est réalisé avec de l'eau distillée. A la fin, les résines sont séchées sous vide dans un dessiccateur contenant du gel de silice.

III-1- Imprégnation des résines par le D₂EHPA

L'imprégnation des trois résines Amberlites par le D₂EHPA est effectuée selon la méthode dite par voie sèche. Cette méthode consiste à mélanger séparément, dans des erlenmeyers à température ambiante des masses égales à 10,00 g de chaque résine (XAD-4, 7 et 1180) avec 2,00 g de D₂EHPA (extractant) après l'avoir solubilisé dans 50 ml de chloroforme. Le rapport massique extractant/résine (m_{ext}/m_r) ne doit pas excéder 3/10. Il a été noté qu'au delà de ce rapport massique, le mélange prend l'aspect d'une pâte compact rendant difficile la diffusion des solutés de la phase aqueuse dans la phase solide.

Les mélanges hétérogènes sont ensuite soumis à de forte agitation magnétique pendant 24 heures environ. A la fin, le solvant (chloroforme) est évaporé sous pression réduite et les résines imprégnées sont lavées au moins 3 fois avec de l'eau distillée puis séchées et conservées dans un dessiccateur sous vide et rempli avec du gel de silice.

III-2 Imprégnation de la résine XAD-1180 par le mélange D₂EHPA-TOPO

Afin d'étudier l'effet de synergie dans l'extraction du Zn(II) entre le D₂EHPA et le TOPO imprégnés sur la résine Amberlite XAD-1180, la résine a été imprégnée par un mélange D₂EHPA-TOPO. Le mode d'imprégnation se fait comme suit:

Dans une série de quatre erlenmeyers on introduit des masses égales de résine imprégnée par la même quantité de D₂EHPA (suivant le procédé décrit en III-1), pesée à l'aide d'une balance analytique. On ajoute, séparément, des masses différentes de TOPO préalablement solubilisée dans le chloroforme (tableau 1). Chaque mélange est soumis à une forte agitation magnétique pendant 24 heures environ. A la fin, le solvant est évaporé sous pression réduite et la résine imprégnée est lavée au moins 3 fois avec de l'eau distillée. Les masses de résine imprégnées par le mélange D₂EHPA-TOPO avec différents rapports molaires sont séchées et conservées dans un dessiccateur sous vide et rempli avec du gel de silice.

Tableau 1: Quantités de D₂EHPA et TOPO imprégnés sur la résine XAD-1180

Masse de Résine (g)	[D ₂ EHPA] (g)	[TOPO] (g)	Rapport massique [TOPO]/[D ₂ EHPA]
2,000	0,5003	0,0860	1/5,8
2,001	0,5021	0,0628	1/8
2,001	0,5064	0,0420	1/12
2,004	0,4921	0,0290	1/17

IV- Préparation des solutions

IV-1- Préparation d'une solution mère d'acétate de zinc de concentration 0.3M

Dans une fiole jaugée de 500cm³, une masse égale à 32,9232g d'acétate de zinc est dissoute dans une quantité d'eau distillée, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

IV-1-a. Préparation des solutions d'acétate de zinc à des pH différents

Dans des fioles jaugées, on introduit des volumes mesurés de la solution mère d'acétate de zinc de concentration 0,3M et on ajoute dans chaque fiole un volume d'une solution d'acide acétique, puis on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée pour avoir des solutions d'acétate de Zinc 0,2M à des pH différents.

IV-2- Préparation d'une solution mère du rejet industriel solide

Une masse égale à 12 g du rejet solide cuivrique bien séché de l'unité METANOF (Ghazaouet – Tlemcen) est broyée puis tamisée (diamètre = 125 µm). On effectue, ensuite, une mise en solution dans 12 ml d'acide nitrique 65% à chaud et sous agitation (30 minutes). Après filtration on introduit le filtrat dans une fiole jaugée de 500 ml et on dilue jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée. La masse insoluble dans l'acide nitrique était de 1,7g (< 15% de la masse initiale). Un test de solubilité du rejet a été fait dans l'acide sulfurique concentré (98%), mais la masse de la partie insoluble dépassait les 3 g (> 25%).

IV-2-a. Préparation des solutions du rejet industriel à des pH différents

On prélève, à partir de la solution préparée du rejet, des quantités de 10 ml qu'on introduit, séparément, dans une série de béchers. On ajoute, dans chaque bécher et sous une forte agitation magnétique, un volume défini d'une solution de NaOH. On filtre les différents mélanges pour obtenir chaque filtrat dans une fiole jaugée de 25 ml, puis on complète jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée. Le pH de chaque solution est mesuré après dilution, dans un bécher, de 1 ml de la solution à étudier avec 25 ml d'eau distillée.

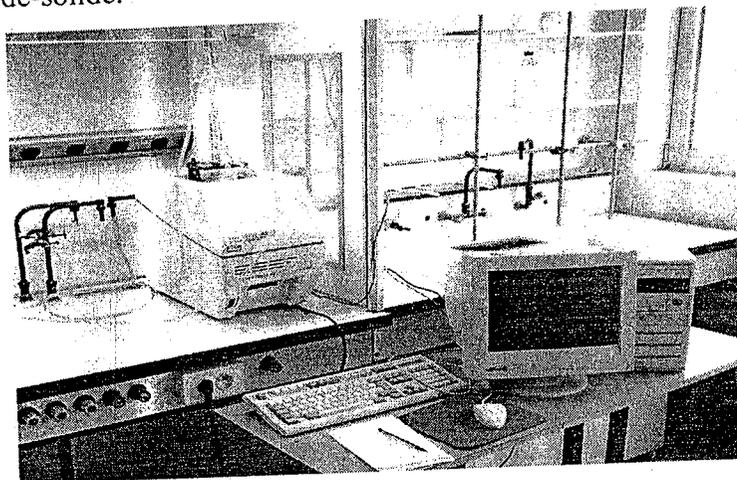
L'ajout de la solution NaOH à la solution du rejet provoque la précipitation et la coprécipitation d'une certaine quantité de certains cations présents en solution (Schémas 38 et 52 de la partie résultats et discussions).

V- Synthèse de l'acide PolyéthylèneimineMéthylènePhosphonique

Dans un réacteur en quartz, on introduit 6 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (1:1), 40 mmoles de polyéthylèneimine Lupasol P (1,72 g) et 40 mmoles d'acide phosphoreux (3,34 g). Le réacteur est ensuite introduit dans le four micro-onde et le mélange est soumis à des radiations micro-ondes de puissance 150 W pendant 1 minute, ensuite on ajoute 80 mmoles de formaldéhyde (2,4 g) et on continue la réaction durant 8 minutes sous les mêmes radiations.

A la fin de la réaction, le produit obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de réactifs (formaldéhyde, Lupasol P, acide phosphoreux et acide chlorhydrique) et pour éliminer aussi tout fragment de polymère soluble dans l'eau. Ainsi, on ne garde que les fragments de polymère de longues chaînes. Le rendement de la réaction est de 85%.

Le même protocole de synthèse a été utilisé dans la préparation de deux autres dérivés organophosphorés à partir des polyéthylèneimines Lupasol WF et Lupasol SK. La fonctionnalisation a bien eu lieu, mais les produits finaux étaient des substances huileuses insolubles dans la majorité des solvants organiques (acétone, éthanol et chloroforme) et très solubles dans l'eau. Leur grande solubilité dans l'eau empêche leurs utilisations comme extractants dans une extraction liquide-solide.



Four micro-onde monomode (synthwave 402, Prolabo) piloté par ordinateur

VI- Dosage des solutions d'acétate de zinc et du rejet industriel

Le dosage de chaque cation, avant et après extraction, dans le mélange de cations, est effectué par absorption atomique de flamme à la longueur d'onde spécifique de l'élément, après dilution si nécessaire. Les conditions analytiques de l'appareil sont résumées dans le tableau (2).

Tableau 2: Conditions sous lesquelles le dosage des cations métalliques est réalisé

Elément	Longueur d'onde (nm)	Sensibilité de L'appar (ppm)	Maximum de linéarité (ppm)
Cd (II)	228,8	0,028	2
Co (II)	240,7	0,12	3,5
Cu (II)	222,6	1,1	50
Fe (III)	271,9	0,34	10
Ni (II)	341,5	0,40	10
Pb (II)	283,3	0,45	20
Zn (II)	213,9	0,018	1

VII- Procédé d'extraction

L'extraction d'un ou de plusieurs éléments à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (10 ml) est mis en contact avec une quantité, pesée sur balance analytique, de la résine imprégnée ou de l'acide phosphonique (PEIMPA) pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH, ion commun, ...etc. A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées par filtration sur papier filtre ou verre fritté (Schémas 1 et 2).

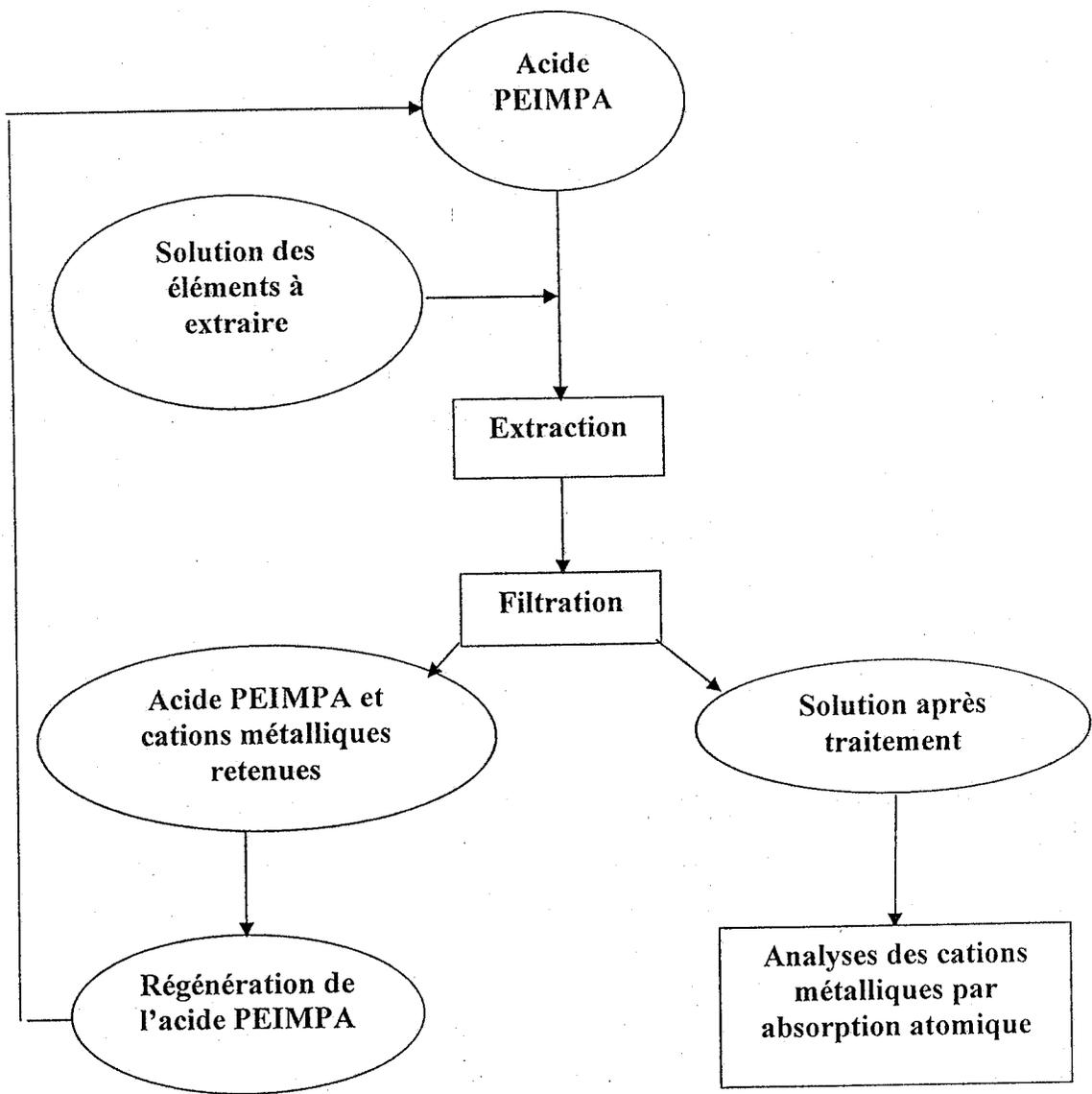


Schéma 1: Procédé d'extraction liquide-solide par le PEIMPA

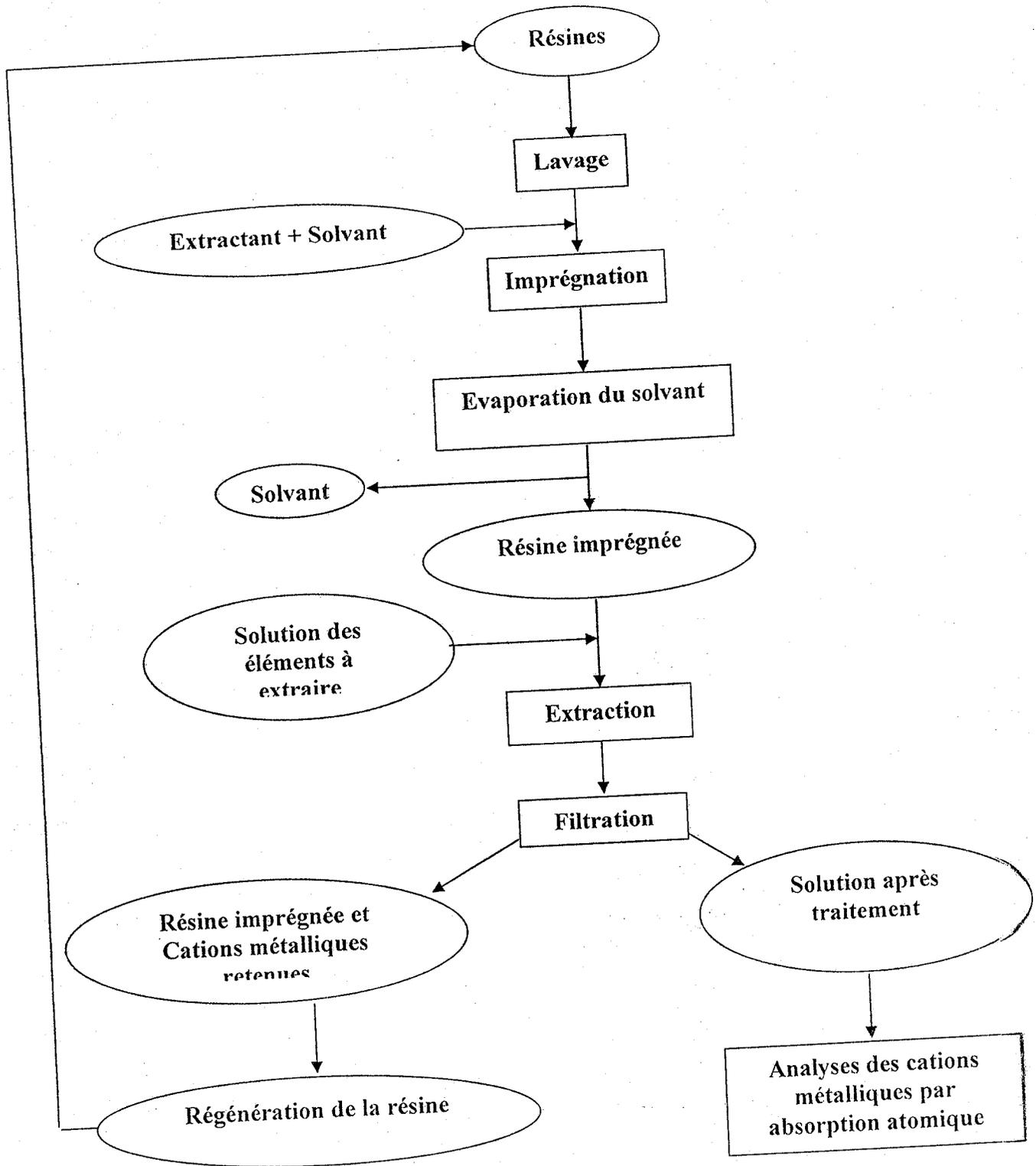


Schéma 2: Procédé d'extraction liquide-solide par une résine imprégnée

VII-1- Détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre le maximum d'extraction (équilibre) se fait par une étude cinétique.

Dans des erlenmeyers, au moins six, on introduit la même quantité de résine imprégnée (0,1 g) ou d'acide PEMIPA (0,1 g). On verse dans chaque erlenmayer 10 ml de la solution contenant les cations à extraire et on applique une agitation magnétique de même intensité, de durée déterminée et différente pour chaque mélange. Pour chaque mélange on calcule le rendement d'extraction et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

VII-2- Etude paramétrique

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction du Zinc(II) par les résines imprégnées, on a étudié l'influence des paramètres suivants:

VII-2-a. Effet de pH

L'extraction de Zn(II) est réalisée à partir de plusieurs solutions ayant les mêmes concentrations mais à des pH initiaux différents. L'ajustement des pH se fait par l'ajout de quantités différentes d'acide acétique.

VII-2-b. Effet de la quantité d'extractant D₂EHPA

Dans des erlenmeyers, au moins six, on introduit les mêmes quantités de résine (0,1g). A chaque erlenmayer, on ajoute des volumes différents de D₂EHPA solubilisées dans le chloroforme. Chaque mélange est soumis à une forte agitation magnétique pendant plus de 24 heures. A la fin, le solvant est évaporé sous pression réduite. Les masses de résines, imprégnées par différentes quantités de D₂EHPA, sont lavées au moins trois fois avec de l'eau distillée puis séchées et conservées dans un dessiccateur sous vide et rempli de gel de silice.

VII-2-c. Effet de la quantité de résine imprégnée

Des extractions de Zn(II), à partir de solutions de volume constant égale à 10 ml et de même concentration (0,2M), sont réalisées en utilisant des quantités différentes de la résine imprégnée de la même quantité d'extractant.

VII-2-d. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

Des extractions de Zn(II), à partir de solutions de mêmes concentrations en Zn(II) (0,2M) et de même volume (10 ml) mais avec des teneurs différentes en sel d'acétate de sodium, sont

réalisées par l'ajout de volumes différents d'une solution de CH_3COONa à des volumes déterminés de la solution mère d'acétate de Zinc.

VII-2-e. Effet de synergie par l'ajout du TOPO

L'étude de l'effet de synergie par l'ajout du TOPO n'a été réalisée que pour la résine XAD-1180, la plus efficace dans l'extraction du Zn(II) dans nos conditions de travail, en suivant le procédé déjà décrit dans le paragraphe III-2.

VIII- Etude de spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Les spectre IRTF des résines (XAD-4, 7 et 1180), extractant (D_2EHPA), résines imprégnées, résines imprégnées après contact avec la solution de Zn(II) , résine XAD-1180 imprégnée après contact avec la solution du rejet (Cd(II) , Co(II) , Cu(II) , Fe(III) , Ni(II) , Pb(II) et Zn(II)), l'extractant PEIMPA seul et après contact avec la solution de Zn(II) et la solution du rejet sont obtenus sur deux types de spectrophotomètres fonctionnant en mode transformée de Fourier l'un est de marque Perkin - Elmer 8300, l'autre Pye Unicam SP3-800.

Les échantillons liquides sont analysés sous forme de films déposés entre deux fenêtres en KBr. Les produits solides sont mélangés au KBr puis analysés sous forme de fines pastilles solides.

La comparaison entre les différents spectres nous informe sur la nature des interactions qui se créent entre les constituants de chaque mélange.

IX- Spectrophotométrie UV-Visible

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé, est du type Lambda 800 de Perkin - Elmer, muni de deux cellules (référence et mesure) en quartz et de 1 cm de trajet optique. Les échantillons (Lupasol WF et l'acide PEIMPA correspondant) sont solubilisés dans l'eau distillée.

X- Etude RMN phase solide

1- Introduction

Le développement croissant de méthodes de synthèses en phase solide nécessite la recherche de nouvelles techniques d'analyses puissantes et fiables pour l'identification qualitative et quantitative de produits intermédiaires ou finaux sur des supports solides.

La RMN phase solide appelée aussi RMN à angle magique (MAS) apparaît comme un nouvel outil apportant des solutions analytiques intéressantes. Cette technique appliquée à la chimie du solide et des polymères, pour la connaissance structurale, a permis la réalisation d'un nombre très important d'expériences multi-nucléaires et multidimensionnelles. De ce fait, elle est en fort développement tant du point de vue théorique qu'expérimental et technologique. Les

domaines d'applications sont aussi divers que variées tels la chimie, la biochimie, la médecine, l'industrie agroalimentaire... etc. Les applications directes sont aussi très nombreuses tels que:

- La synthèse en phase solide: Analyse directe d'une molécule attachée a une résine, étude du mode d'interaction qui résulte d'une adsorption d'une molécule sur un support organique inerte (résine),
- Le mode de gonflement des polymères gonflés dans les solvant,
- Analyse d'un sol à l'état solide pour détecter des substances polluantes,
- Analyse de denrées alimentaires,
- Étude de cellules végétales / animales,
- Étude de tissus vivants (biopsies).

2- RMN phase solide de la XAD-1180 Imprégnée de D₂EHPA

Cette technique de la RMN phase solide a été appliquée pour prouver que l'imprégnation du D₂EHPA sur la résine Amberlite XAD-1180 a eu lieu et pour étudier le mode d'interaction qui résulte de cette imprégnation. Ceci a été mené par RMN du ¹³C en phase solide de la résine XAD-1180 seule et de la même résine après imprégnation avec le D₂EHPA sur un spectromètre de marque Bruker Advance 400 MHz à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de Caen-France.

2-a. RMN du ¹³C

Le spectre RMN ¹³C de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par le D₂EHPA (solide) avec découplage d'hydrogène est enregistré à une fréquence de rotation égale 6 KHz. L'intervalle de déplacement des pics est fixé entre -50 et +255 ppm.

2-b. RMN du ³¹P

Le spectre RMN du ³¹P de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par le D₂EHPA à l'état solide est enregistré à une fréquence de rotation égale 14 KHz, l'intervalle de déplacement des pics est fixé entre -150 et +150 ppm. Un agrandissement des pics situé entre -20 et +20 ppm est réalisé.

XI- RMN liquide du ¹H, ¹³C et ³¹P

Les analyses par spectrométrie RMN en phase liquide ont été réalisées sur un spectromètre Bruker A.C. 250 MHz, multi-nucléaire et fonctionnant en mode transformée de Fourier aux fréquences de 250, 101,26, et 62,9 MHz, respectivement pour les noyaux du ¹H, ¹³C et ³¹P

En spectrométrie RMN du ³¹P, les analyses ont été effectuées avec découplage large bande du proton, en utilisant l'eau ou le chloroforme deutéré comme solvant et l'acide orthophosphorique comme référence externe.

En spectrométrie RMN du ^1H et du ^{13}C , les solvants utilisés sont l'eau ou le chloroforme deutéré contenant du TMS à 0,03% (référence interne). Les analyses de spectrométrie RMN du ^{13}C , ont été réalisées aussi avec découplage large bande du proton.

En RMN les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm et les constantes de couplages en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes ont été utilisées pour exprimer les multiplicités: s = singulet; d = doublet; t = triplet; m = multiplet.

XII- Microanalyse

Afin de confirmer l'identité de l'acide PEIMPA purifiés et d'établir sa formule chimique, une microanalyse a été effectuée sur un appareil d'analyse élémentaire type Thermoquest C, H, N and S analyser en France.

Résultats & Discussions

A. EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE DU ZINC PAR LES RESINES XAD-4, XAD -7 ET XAD -1180 IMPREGNEES DE D₂EHPA

I- Extraction de Zn(II) par la XAD-4 imprégnée de D₂EHPA

Introduction

L'extraction du Zn(II), dans un milieu aqueux acétate, est réalisée par la mise en contact de 0,1 g de résine imprégnée de D₂EHPA et de 10 ml de solution Zn(CH₃COO)₂ .2 H₂O 0,2M, dans un erlenmayer de 100 ml, sous une forte agitation.

1- Détermination du temps d'équilibre

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange [39, 43, 59] de Zn²⁺ entre la phase aqueuse et la résine imprégnée (phase solide) est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges résine imprégnée - solution de Zn(II) sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées. Le rendement d'extraction est porté sur un graphe en fonction du temps (figure 1). Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'extraction reste constant. Pour la résine XAD-4 imprégnée, il est de 70 minutes.

Pour cette résine, on remarque une désorption après 25 minutes d'agitation et qui correspond au maximum d'extraction. La diminution du rendement d'extraction continue jusqu'à un temps égal à 70 minutes (temps d'équilibre). Le phénomène de désorption est dû probablement à une légère dissolution des complexes formés entre le D₂EHPA et le Zn²⁺ dans la phase aqueuse [37].

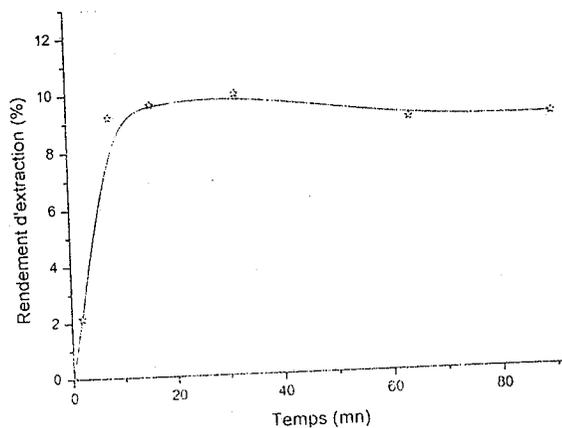


Fig. 1: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-4 / D₂EHPA fonction du temps

2- Etude paramétrique

2-a. Effet de pH

La figure (2) montre que:

- le rendement d'extraction est très sensible au changement de pH à l'équilibre.
- l'augmentation du rendement d'extraction est accompagnée par l'augmentation de l'acidité du milieu. Ce résultat indique que l'extraction de Zn^{2+} se fait aussi par l'échange de protons de la phase solide (D_2EHPA) avec le Zn^{2+} de la phase aqueuse. L'avancement du processus d'extraction fait diminuer le pH de la phase aqueuse. Donc, pour avoir des extractions avec de bons rendements, il est préférable de travailler dans des milieux moins acides.

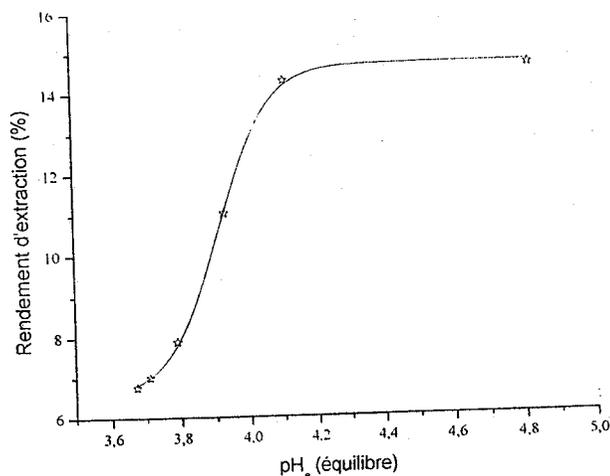


Fig. 2: Rendements d'extraction du Zinc (II) par la XAD-4 / D_2EHPA en fonction du pH à l'équilibre

Pour l'étude stœchiométrique du processus d'extraction à l'équilibre, on trace la courbe qui donne le logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH, figure (3). La courbe obtenue est une droite de pente $\cong 1$.

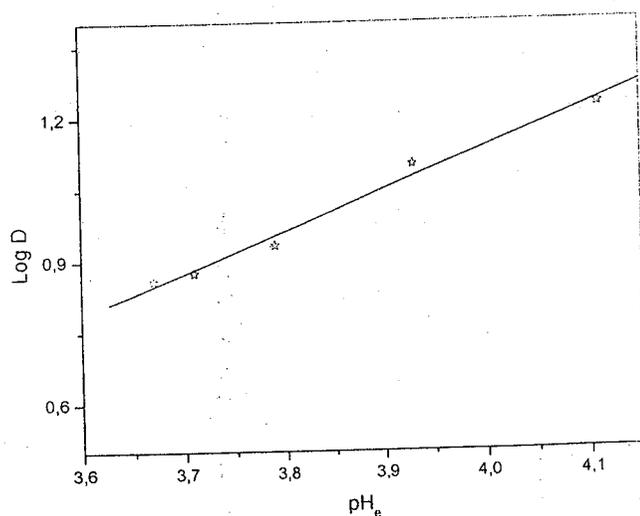
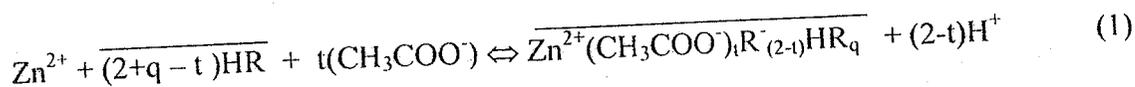


Fig. 3: Evolution du log D d'extraction de Zn(II) par la XAD-4/ D_2EHPA en fonction du pH à l'équilibre

L'extraction du Zn(II) par une résine imprégnée de l'extractant D₂EHPA peut être décrite par l'équation générale suivante [39]:



En appliquant la loi d'action de masse à l'équation (1), on peut écrire:

$$K = \frac{\overline{[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_t\text{R}_{(2-t)}\text{HR}_q]}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HR}]^{(2+q-t)}[\text{CH}_3\text{COO}^-]^t} \quad (2)$$

Comme $D = \overline{\text{Zn(II)}} / \text{Zn(II)}$

$$\text{On a: } K = D \frac{[\text{H}^+]^{(2-t)}}{[\text{HR}]^{(2+q-t)}[\text{CH}_3\text{COO}^-]^t} \quad (3)$$

$$\text{D'où: } \text{Log } K = \text{Log } D + (2-t) \text{Log } [\text{H}^+] - (2+q-t) \text{Log } [\text{HR}] - t \text{Log } [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (4)$$

Pour une concentration fixe de l'extractant dans la résine et un milieu de force ionique initiale fixe, l'équation (4) peut se réduire à:

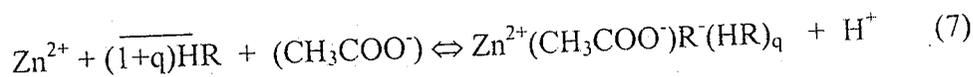
$$\text{Log } D = - (2-t) \text{Log } [\text{H}^+] + \text{Log } K \quad \text{avec } \text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] \quad (5)$$

On obtient

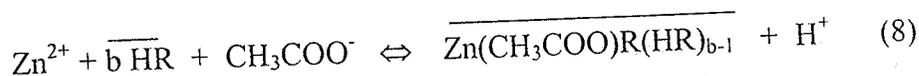
$$\text{Log } D = (2-t)\text{pH} + \text{Log } K \quad (6)$$

La pente de la droite $\text{Log } D = f(\text{pH})$ est égale à $2-t$. Comme nous avons trouvé une pente égale à 1, donc $t = 1$.

L'équation (1) peut alors s'écrire sous la forme suivante:



En posant $1 + q = b \Leftrightarrow q = b - 1$, l'équation à l'équilibre d'extraction du Zn(II) par la résine XAD-4 imprégnée de D₂EHPA prend la forme suivante:



2-b. Effet de la quantité d'extractant

Les résultats expérimentaux obtenus, en faisant varier la concentration du D₂EHPA imprégnée sur la résine XAD-4 suivant le protocole déjà décrit en VII-2-b dans la partie expérimentale, nous permet de tracer la courbe suivante figure (4).

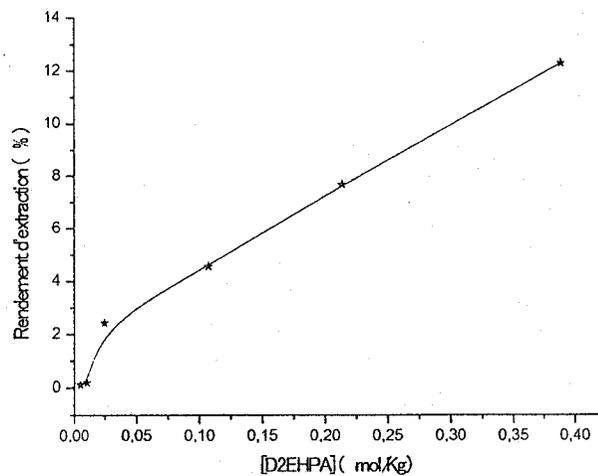


Fig. 4: Rendement d'extraction de Zn (II) par la XAD-4/D₂EHPA en fonction de [D₂EHPA]

Dans nos conditions de travail, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant imprégnée sur la résine, en gardant la quantité de la résine constante. Donc, pour la réalisation d'extractions avec des rendements élevés, il faut imprégner la résine par une quantité maximale de D₂EHPA mais, sans que le rapport $m_{\text{ext}}/m_r = 3/10$ soit dépassé [37].

La courbe suivante de la figure (5), donnant l'évolution de Log D en fonction du Log[D₂EHPA], est une droite de pente égale à peu près 1.

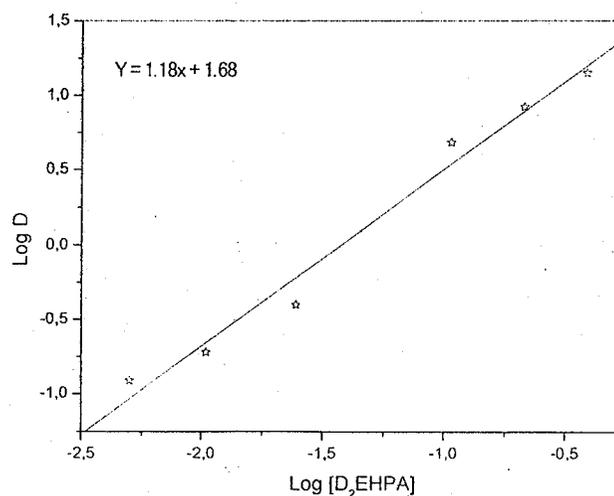


Fig. 5: Variation de Log D d'extraction de Zn(II) par la XAD-4/D₂EHPA en fonction de Log [D₂EHPA]

La constante d'équilibre de l'équation (8) est:

$$K = \frac{[H^+][Zn(CH_3COO)R(HR)_{b-1}]}{[Zn^{2+}][HR]^b[(CH_3COO^-)]} \quad (9)$$

Et sachant que:

$$D = \frac{[Zn(CH_3COO)R(HR)_{b-1}]}{[Zn^{2+}]} \quad (10)$$

On remplace dans (9) pour obtenir:

$$K = D[H^+]/[HR]^b[(CH_3COO^-)] \quad (11)$$

L'introduction du logarithme décimale donne:

$$\text{Log } K = \text{Log } D + \text{Log } [H^+] - b\text{Log}[HR] - \text{Log}[(CH_3COO^-)] \quad (12)$$

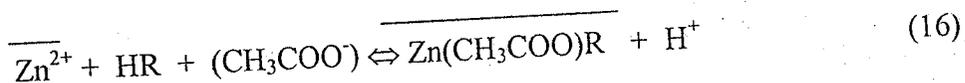
$$\text{Donc } \text{Log } D = \text{Log } K - \text{Log } [H^+] + b\text{Log}[HR] + \text{Log}[(CH_3COO^-)] \quad (13)$$

Sachant que la concentration de CH_3COO^- est constante et que $pH = -\text{Log } [H^+]$, on peut écrire:

$$\text{Log } D = \text{Log } K + pH + b \text{Log}[HR] + \text{Log } K' \quad (14)$$

$$\text{Log } D = b \text{Log}[HR] + pH + \text{Log } K'' \quad (15)$$

De l'équation (15), la courbe donnant l'évolution de $\text{Log } D$ en fonction de la concentration de l'acide D_2EHPA , imprégnée sur la résine, est une droite de pente égale à b . Donc le coefficient b de l'équation (8) est égal à 1, ce qui nous permet d'écrire l'équation (8) sous la forme finale suivante:



2-c. Effet de la quantité de résine imprégnée

Les résultats expérimentaux obtenus, en faisant varier la quantité de la résine XAD-4 imprégnée de D_2EHPA suivant le protocole déjà décrit en VII-2-c dans la partie expérimentale, sont résumés dans la figure (6). La courbe de cette figure montre que le rendement d'extraction du Zinc(II) augmente avec l'augmentation de la quantité de résine imprégnée [37]. Plus de résine imprégnée en contact avec la solution de Zn(II) implique plus de D_2EHPA et donc, plus de Zn^{2+} extrait.

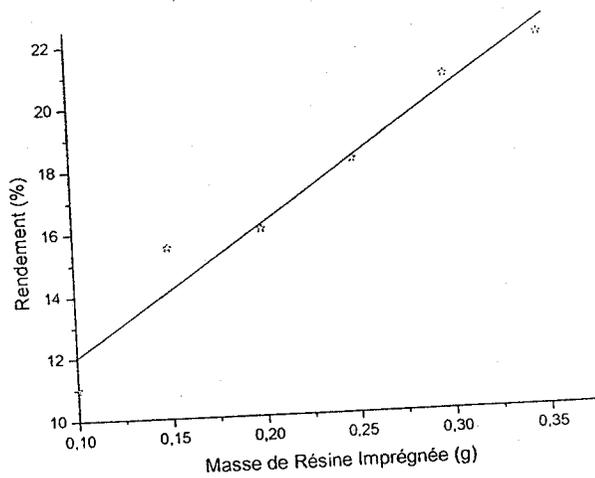


Fig. 6: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-4/D₂EHPA en fonction de la masse de résine imprégnée

2-d. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

La courbe représentant le rendement de l'extraction du Zn(II) en fonction de la quantité d'acétate de sodium ajoutée à la phase aqueuse (figure 7) montre que, plus la concentration en CH₃COONa augmente plus le rendement d'extraction de Zn(II) diminue.

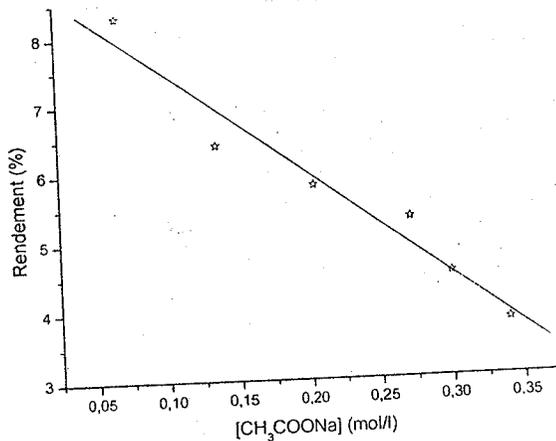


Fig. 7: Effet de l'ajout de CH₃COONa sur le rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-4/D₂EHPA

Ce résultat peut être attribué à une compétitivité entre les cations Na⁺ dont les concentrations initiales sont augmentées graduellement et les cations de Zn²⁺ de concentrations initiales constantes (0,2M) lors de l'extraction [238].

II- Extraction de Zn(II) par la XAD-7 imprégnée de D₂EHPA

1- Détermination du temps d'équilibre

Le suivi de l'évolution du rendement d'extraction de Zn(II) par la résine XAD-7 imprégnée de D₂EHPA en fonction du temps [39, 43, 59] a permis de tracer la courbe de la figure (8) suivante:

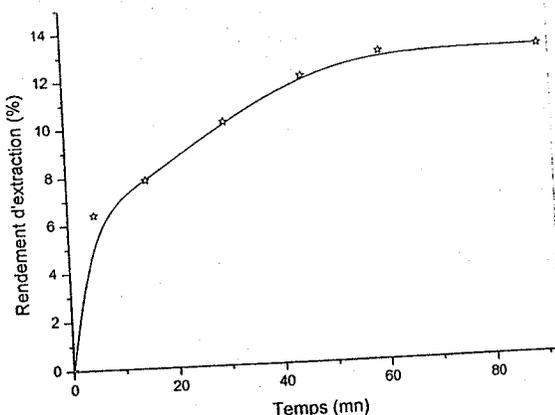


Fig. 8: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-7/D₂EHPA en fonction du temps

De cette dernière figure, On constate que le temps d'équilibre et du maximum d'extraction est atteint au bout de soixante quinze (75) minutes.

2- Etude paramétrique

2-a. Effet de pH

Cette étude est réalisée en partant de plusieurs solutions de Zn²⁺ d'acidités différentes. Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les deux courbes, figure (9) et figure (10), suivantes:

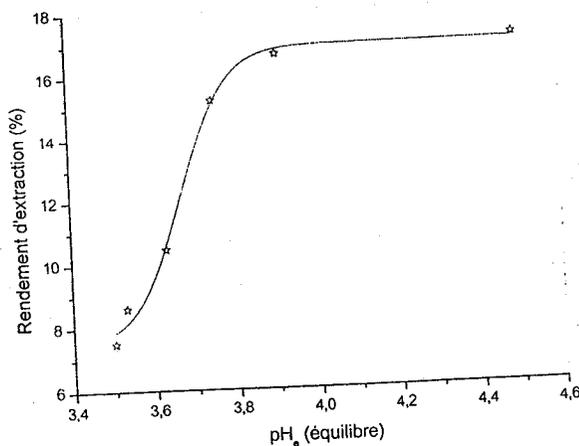


Fig. 9: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-7/D₂EHPA en fonction du pH à l'équilibre

On observe sur cette figure que l'augmentation de l'acidité du milieu fait diminuer le rendement de l'extraction. Dans les milieux plus acides le D₂EHPA perd de son pouvoir extractant (extractant acide) car il lui devient plus difficile de libérer son proton pour complexer le Zn²⁺ d'où la diminution du rendement d'extraction. Afin d'augmenter le rendement d'extraction, on doit travailler dans des milieux moins acides.

La courbe de la figure (10) suivante, donnant l'évolution de Log D en fonction du pH à l'équilibre, est une droite de pente égale à 3/2.

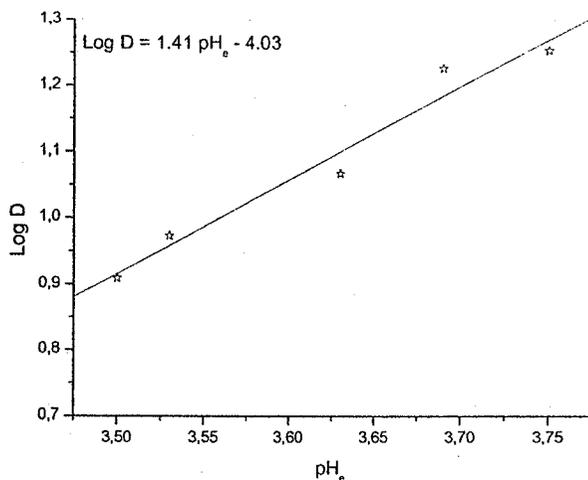
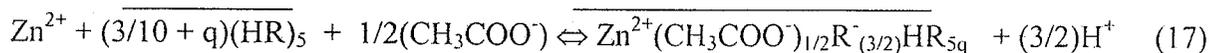


Fig. 10: Evolution de Log D d'extraction de Zn(II) par la XAD-7/D₂EHPA en fonction du pH à l'équilibre

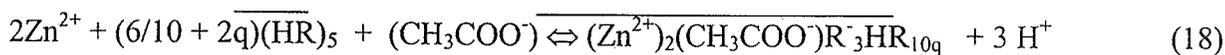
De même que pour la résine XAD-4, l'extraction du Zn(II) par la résine XAD-7 imprégnée de l'extractant D₂EHPA peut être décrite par l'équilibre générale (1):

La pente de la droite Log D = f (pH) est égale à 2-t et Comme nous avons trouvé une pente égale à 3/2 donc, t = 0,5.

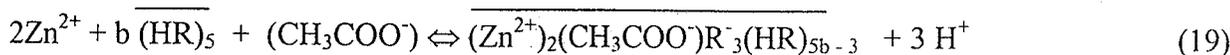
L'équation (1) peut alors s'écrire, dans ce cas, sous la forme suivante:



On multipliant les deux côtés de l'équation (17) par 2, l'équation d'extraction du Zn(II) par la résine XAD-7 imprégnée de D₂EHPA à l'équilibre prend la forme suivante:



Si on prend $6/10 + 2q = b \Rightarrow 2q = b - 6/10 ; 10q = 5b - 3$



2-b. Effet de la quantité d'extractant

De la figure (11) suivante, on observe que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant imprégnée sur la résine. Donc, pour avoir une extraction avec un rendement élevé, il faut imprégner la résine d'une quantité maximale d'extractant sans dépasser le rapport $m_{ext}/m_r = 3/10$.

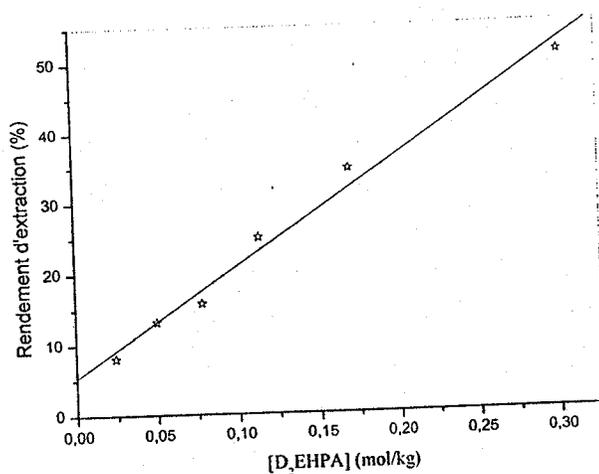


Fig. 11: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-7/D₂EHPA fonction de [D₂EHPA]

La courbe de la figure (12) suivante donnant l'évolution de Log D en fonction du Log [D₂EHPA] est une droite de pente égale à un (1).

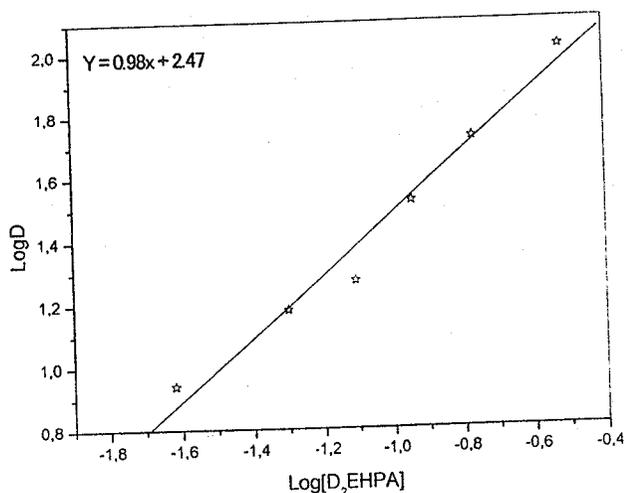
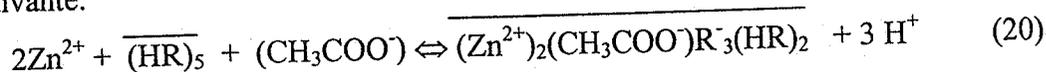


Fig. 12: Evolution du Log D d'extraction de Zn(II) par la XAD-7/D₂EHPA en fonction de Log [D₂EHPA]

En reprenant l'équation (15), on déduit que $b = 1$. Donc l'équation (16) prend la forme finale suivante:



2-c. Effet de la quantité de résine imprégnée

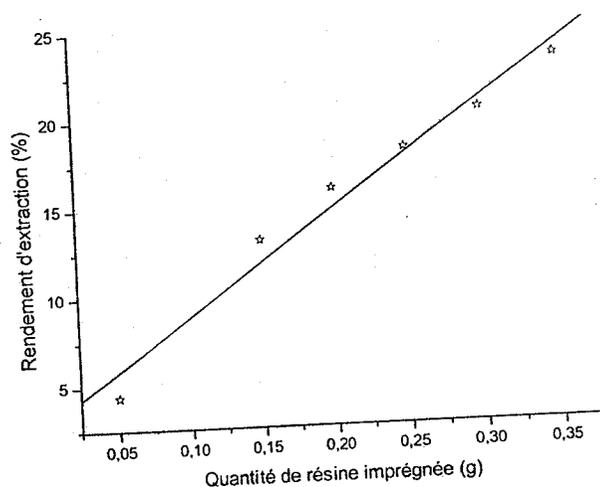


Fig. 13 Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-7/D₂EHPA en fonction de la masse de résine imprégnée

Les résultats expérimentaux obtenus, en faisant varier la quantité de la résine XAD-4 imprégnée de D₂EHPA suivant le protocole déjà décrit en VII-2-c dans la partie expérimentale, sont résumés dans la figure (6). La courbe de cette figure montre que le rendement d'extraction du Zinc(II) augmente avec l'augmentation de la quantité de résine imprégnée [37]. Plus de résine imprégnée en contact avec la solution de Zn(II) implique plus de D₂EHPA et donc, plus de Zn²⁺ extrait.

La courbe de la figure (13) montre que le rendement d'extraction du Zinc(II) augmente avec l'augmentation de la quantité de résine imprégnée. Donc, pour avoir une extraction avec un rendement plus élevé, il faut utiliser plus de résine imprégnée.

2-d. Effet de la force ionique de la solution aqueuse

La courbe représentant le rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale d'acétate de sodium dans la phase aqueuse (figure 14) montre que, plus la concentration en CH₃COONa augmente et plus le rendement d'extraction en zinc diminue. Ce résultat est attribué à une compétitivité entre les cations Na⁺ dont la concentration augmente de plus en plus dans la phase liquide et les cations Zn²⁺ lors de l'extraction [238].

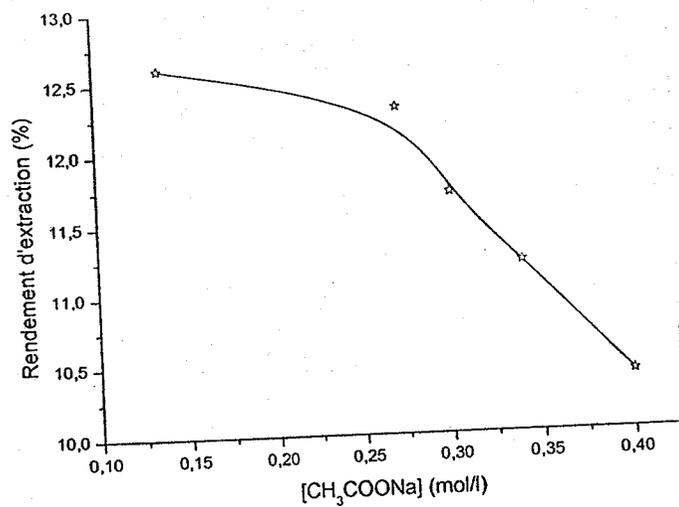


Fig. 14: Effet de l'ajout de CH_3COONa sur le rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-7/ D_2EHPA

III- Extraction de Zn(II) par la XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA

Introduction

L'imprégnation de la résine XAD-1180 par le D₂EHPA et son utilisation dans l'extraction du Zn(II) à partir de milieu aqueux acétate sont réalisées suivant le même protocole utilisé avec les résines étudiées précédemment, XAD-4 et XAD-7.

1- Détermination du temps d'équilibre

Les résultats obtenus par le suivi expérimental de la variation du rendement d'extraction en fonction du temps sont résumés dans la figure (15) suivante:

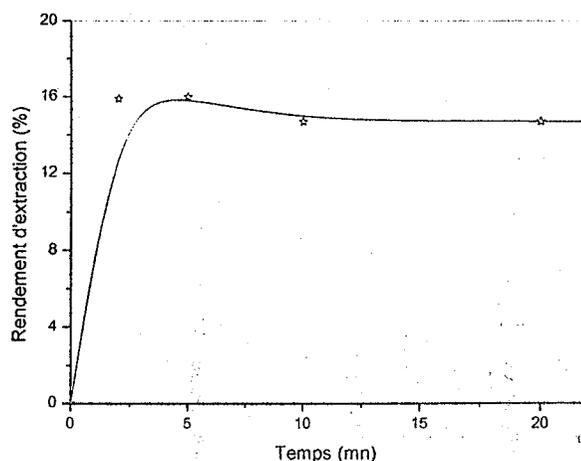


Fig. 15: Evolution du rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-1180/D₂EHPA en fonction du temps

La figure (15), nous permet de noter que [39, 43, 59]:

- le temps d'équilibre est atteint au bout de 15 minutes,
- le maximum d'extraction est obtenu durant un temps d'agitation compris entre 4 et 6 minutes
- après un temps d'agitation supérieur à 6 minutes le rendement d'extraction diminue légèrement pour se stabiliser après un temps supérieur ou égal à 15 minutes (temps d'équilibre). Le phénomène de désorption est dû probablement à une légère dissolution des complexes formés entre le D₂EHPA et le Zn²⁺ dans la phase aqueuse.

2- Etude paramétrique

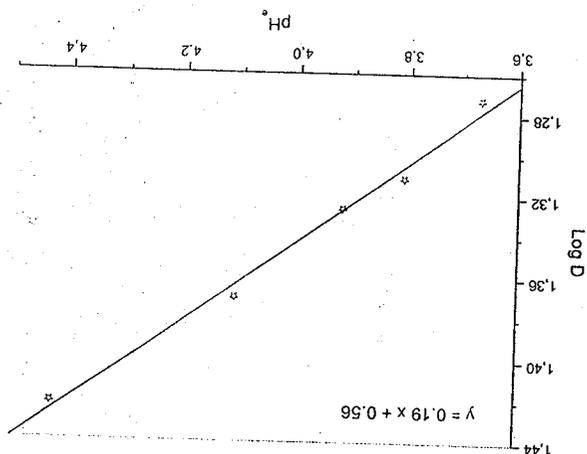
2-a. Effet de pH

On observe sur la figure (16) suivante, que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu.

devent:

L'équation (1) qui décrit l'extraction du Zn(II) par une résine imprégnée par l'extractant D₂EHPA trouve une pente égale à 0,19, donc $t = 1,81$
 De l'équation (6), la pente de cette droite, $\text{Log } D = f(\text{pH})$, est égale à 2-t. Comme nous avons La courbe de cette figure est une droite de pente égale à 0,19 en fonction du pH à l'équilibre

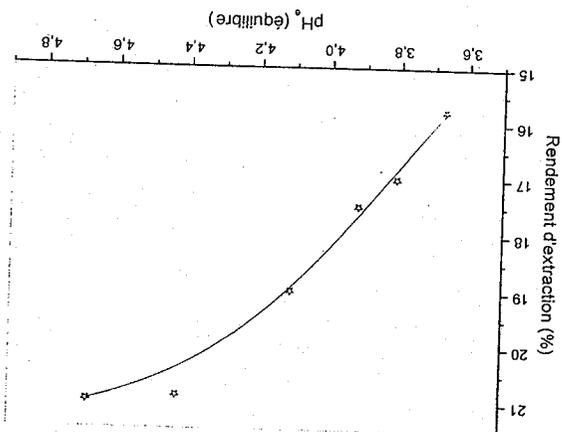
Fig. 17: Evolution du Log D d'extraction de Zn(II) par la XAD-1180/D₂EHPA



logarithme décimale du coefficient de distribution en fonction du pH à l'équilibre, figure (17).

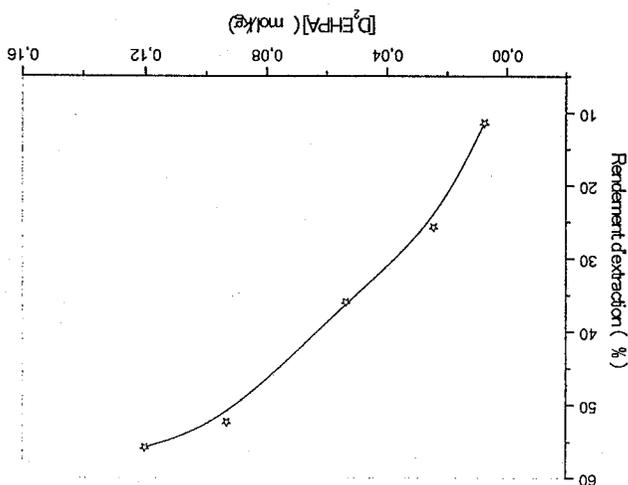
Afin de pouvoir écrire l'équation à l'équilibre, on trace la courbe qui donne la variation du les milieux les moins acides possibles.
 extractant du D₂EHPA (extractant acide). Pour avoir une bonne extraction, on doit travailler dans aqueuse. L'avancement de l'extraction enrichit la phase aqueuse en H⁺, ce qui diminue le pouvoir Ce résultat prouve que l'extraction de Zn²⁺ se fait aussi par échange de protons avec la phase

Fig. 16: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-1180/D₂EHPA en fonction du pH à l'équilibre



Donc, pour avoir des extractions avec des rendements élevés, il faut imprégner la résine avec une quantité maximale d'extractant sans dépasser le rapport $m_{\text{ext}} / m_r = 3/10$.
 La courbe de la figure (19) est une droite avec une pente égale à 0,76.

Fig. 18: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-1180/D₂EHPA en fonction de [D₂EHPA]



La figure (18) suivante montre que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant imprégnée sur la résine.

2-b. Effet de la quantité d'extractant



(équation 21) prend la forme finale suivante:

L'équation à l'équilibre d'extraction du Zn(II) par la résine XAD-7 imprégnée de D₂EHPA

Si on pose $0,19 + q = b \Leftrightarrow q = b - 0,19$

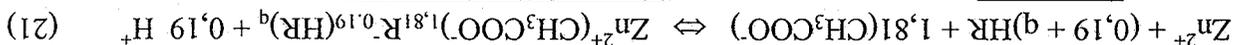
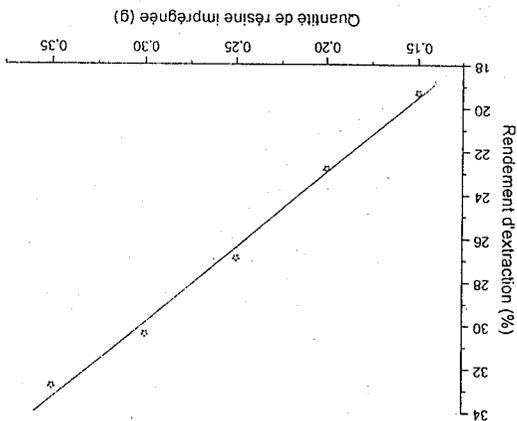


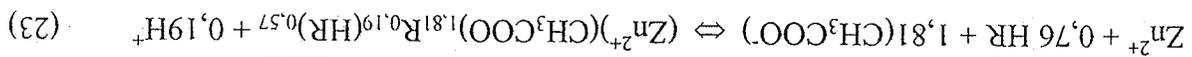
Fig. 20: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-1180/D₂EHPA en fonction de la masse de résine imprégnée



d'extractions lorsqu'on utilise des quantités plus grandes de résine imprégnée.

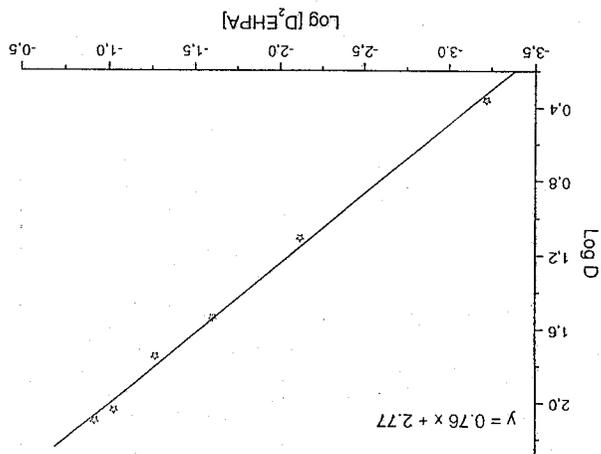
De même que les deux résines imprégnées, XAD-4 et XAD-7 et pour lesquelles le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité utilisées de résines imprégnées, la figure (20) montre aussi que la résine XAD-1180 présente de meilleurs rendements

2-c. Effet de la quantité de résine imprégnée



Donc, l'équation (22) peut s'écrire sous la forme finale suivante:

Fig. 19 : Evolution du Log D d'extraction de Zn(II) par la XAD-1180/D₂EHPA en fonction du Log [D₂EHPA]



Ce résultat montre que l'utilisation de quantité plus élevée de résine imprégnée implique la présence de plus de D₂EHPA susceptible d'entrer en contact et de complexer plus de cations Zn(II) [37].

2-d. Effet de la force ionique de la solution aqueuse

Sur la figure suivante (figure 21), on observe que le rendement d'extraction de Zn(II) par la résine XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA augmente dans l'intervalle de concentration d'acétate de sodium [0,02067 – 0,34 mol/l] puis diminue dans l'intervalle [0,34 – 0,40 mol/l].

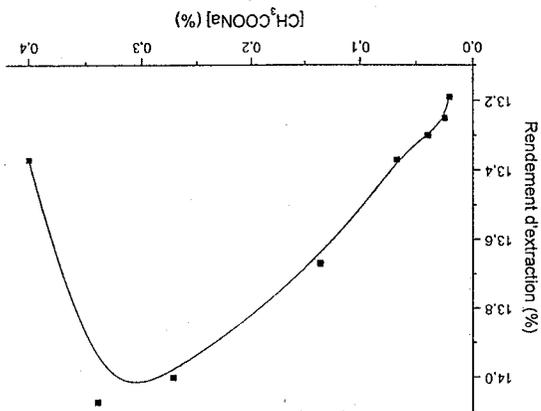


Fig. 21: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-1180/D₂EHPA en fonction de la [CH₃COONa]

L'augmentation du rendement est attribuée à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse par l'ajout d'acétate de sodium. En effet, l'ajout d'un ion commun (ion acétate) favorise le déplacement d'équilibre vers la formation de plus de complexes dans la phase solide (principe de Le Chatelier). A une concentration de NaCl $\geq 0,34$ M, et malgré la présence de plus d'ions CH₃COO⁻, la concentration des cations Na⁺ libre devient plus importante et ces Na⁺ entrent en compétition avec le Zn²⁺ provoquant la diminution du rendement d'extraction de Zn²⁺ [238].

1V- Etude par IRTF de l'interaction Résine/D₂EHPA/Zn(II)

Introduction

Les analyses IRTF effectuées sur les résines avant et après imprégnation confirment l'existence d'interactions entre résines et extractant par le déplacement de bandes caractéristiques [39].

1- Etude de l'interaction XAD-4 / D₂EHPA / Zn(II)

L'élimination du D₂EHPA de la résine XAD-4 imprégnée de D₂EHPA par un lavage répété (4 fois minimum), par le chloroforme, suggère que l'imprégnation du D₂EHPA sur la résine XAD-4 est assurée exclusivement par des liaisons physiques [39, 131].

L'étude des interactions entre la XAD-4 et le D₂EHPA est réalisée en comparant les spectres IRTF de la résine Amberlite XAD-4 avant et après imprégnation avec celui du D₂EHPA. Les bandes qui caractérisent le D₂EHPA seul, la résine seule puis imprégnée par le D₂EHPA sont présentées respectivement dans les tableaux (1) et (2). (Figures 1, 2 et 3 en annexe).

Tableau 1: Attributions des bandes de la XAD-4 et de la XAD-4 imprégnée de D₂EHPA.

Attributions	XAD-4 / D ₂ EHPA v (cm ⁻¹)	XAD-4 v (cm ⁻¹)
Allongement C-H aromatique	3018	3028
Allongement C-H aliphatique	2929	2931
Allongement C=C aromatique	1639	1604
Allongement C=C aromatique	1517, 1456	1452
Allongement C=C aromatique	1456	1487
Déformation de C-H de CH ₃	1377	-
Allongement P=O dans (-O-P=O)	1218	-
Allongement de P-O-C	1041	-
Déformation dans et hors plan des liaisons C-H	898	904

Tableau 2: Attributions des bandes du D₂EHPA seul et du D₂EHPA imprégné sur la XAD-4

Attributions	XAD-4/D ₂ EHPA v (cm ⁻¹)	D ₂ EHPA v (cm ⁻¹)
Allongement C-H de CH ₃	2960	3003, 2966
Allongement C-H aliphatique	2868, 2929	2879, 2927
Déformation de OH	1639	1743
Déformation de P-CH ₂ et C-H	1456	1421
Déformation de CH ₃	1377	1384
Allongement P=O	1218	1238
Allongement P-O-C	1041, 898	1045, 904

Le spectre IRTF de la résine XAD-4 montre la présence d'une forte bande entre 3028 et 2800 cm⁻¹ attribuée à l'allongement des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques, de quatre bandes de 1650-1450 cm⁻¹ dues aux vibrations du cycle aromatique et à la déformation des groupements

représentées dans le tableau (4).

Les bandes qui caractérisent le D₂EHPA seul et imprégné sur la résine XAD-7 sont

Attributions	XAD-7/D ₂ EHPA ν (cm ⁻¹)	XAD-7 ν (cm ⁻¹)
Elongation de C-H aliphatique	2962 - 2935	2975
Elongation C=O (Ester)	1724	1731
Déformation C-H de CH ₂	-	1552
Déformation asymétrique CH ₃	1465	1469
Déformation symétrique CH ₃	1390	1390
Allongement O-C-C	1153	1153

Tableau 3: Attributions des bandes IRTF

suivant:

Les bandes qui caractérisent la résine seule et imprégnée sont présentées dans le tableau (3)

avec celui du D₂EHPA.

L'étude des interactions entre la XAD-7 et le D₂EHPA est réalisée par la comparaison des spectres IRTF de la résine Amberlite XAD-7 avant et après imprégnation (Figure 5 et 6 en annexe)

[131].

La l'impregnation résulte seulement d'interactions physiques entre la XAD-7 et le D₂EHPA [39], chloroforme, entraîne l'élimination entière de l'extractant. Ce résultat montre qu'aussi dans ce cas

2- Etude de l'interaction XAD-7 / D₂EHPA / Zn(II)

après extraction indique la formation de complexes dans la phase résine [39]. Le spectre IRTF de la résine imprégnée avec le D₂EHPA après extraction du Zn(II) (figure 4 en annexe) montre le déplacement de la bande caractéristique de la liaison P=O de 1238 - 1211 cm⁻¹ à 1066 cm⁻¹ (bande large). La fréquence $\nu_{P=O}$ de la bande P=O dans le spectre IR du composé organophosphoré reflète la densité de la charge de l'atome oxygène du groupe phosphoryle et peut mesurer son activité de coordination. Pour cette raison, le déplacement observé pour la bande P=O 1041 cm⁻¹ attribuée à l'allongement de la liaison P-O.

Le spectre IRTF de la résine imprégnée avec le D₂EHPA montre la présence d'une bande à liaisons C-H hors du plan du cycle aromatique.

méthylène. Les bandes observées à 904, 839, 794 et 705 cm⁻¹ sont attribuées aux déformations des

Tableau 4: Attributions des bandes du D₂EHPA seul et du D₂EHPA imprégnée sur la XAD-7

D ₂ EHPA v (cm ⁻¹)	XAD-7-D ₂ EHPA v (cm ⁻¹)	Attributions
3003	2962	Allongement CH ₃
2966	2935	Allongement CH ₂
2927	2869	Allongement OH
2385	2362	Allongement de P-OH
1743	1741	Déformation de OH
1421	1390	Déformation de P-CH ₂ et C-H
1384	1384	Déformation de CH ₃
1238	Bande large à 1150	Allongement P=O
1098	1051	Allongement P-O-C

La comparaison entre le spectre IRTF de la résine Amberlite XAD-7 après imprégnation avec les spectres IRTF de la résine seule et du D₂EHPA seul montre les déplacements, vers des nombres d'ondes plus faibles, des bandes qui caractérisent les liaisons C=O de 1731 cm⁻¹ à 1724 cm⁻¹, P-OH (2385 cm⁻¹ → 2362 cm⁻¹) et O-H (2927 cm⁻¹ → 2869 cm⁻¹). Ceci nous permet de supposer la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre l'extractant et la résine, selon le schéma proposé ci-dessous.

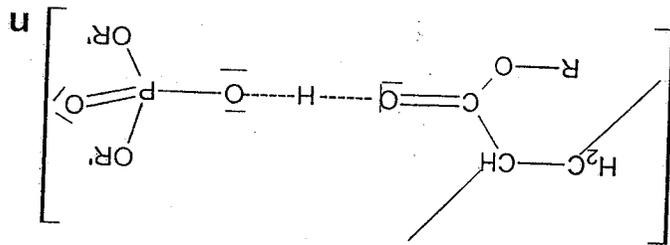


Fig. 22 Liaison hydrogène XAD-7 / D₂EHPA

Le spectre IRTF de la résine imprégnée avec le D₂EHPA après extraction du Zn(II) (figure 7 en annexe) montre le déplacement des bandes caractéristiques de la liaison P-OH de 2362 cm⁻¹ à 2356 cm⁻¹ et de la liaison OH de 1741 cm⁻¹ à 1737 cm⁻¹ ce qui pousse à supposer la formation de complexes entre l'extractant et le Zn(II).

3- Etude de l'interaction XAD-1180 / D₂EHPA / Zn (II)

De même que pour les deux résines précédentes, l'élimination du D₂EHPA imprégnée sur la résine XAD-1180 par simple lavage répété (4 fois minimum) au chloroforme, suggère que l'imprégnation du D₂EHPA sur la résine XAD-4 est assurée exclusivement par des liaisons physiques [39, 131].

Le spectre IRTF de la résine XAD-1180 montre la présence d'une bande forte et large entre 3500 et 3000 cm^{-1} attribuée à l'allongement des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques, quatre bandes de 1635 à 1450 cm^{-1} dues aux vibrations du cycle aromatique et à la déformation des groupements méthylène. Les bandes observées à 908, 837, 798 et 709 cm^{-1} sont attribuées aux déformations des liaisons C-H hors du plan du cycle aromatique.

D ₂ EHPA ν (cm^{-1})	XAD-1180/D ₂ EHPA ν (cm^{-1})	Attributions
3003, 2966	2962, 2931	Allongement C-H de CH ₃
2879	2868	Allongement C-H aliphatique
1743	1635	Déformation de OH
1421	1458	Déformation de P-CH ₂ et C-H
1384	1382	Déformation de C-H de CH ₃
1238	1218	Allongement P=O
1045	1041	Allongement P-O-C
904	900	Allongement P-O-C

Tableau 6: Attributions des bandes du D₂EHPA seul et du D₂EHPA imprégnée sur la XAD-1180

XAD-1180 ν (cm^{-1})	XAD-1180-D ₂ EHPA ν (cm^{-1})	Attributions
Bande large de 3200 à 3600	Bande large de 3300 à 3600	Allongement de C-H aromatique avec présence de H ₂ O
2923	2931	Allongement de C-H aromatique
-	2868	Allongement de C-H aliphatique
1635, 1450, 1514	1635, 1458, 1510	Allongement de la double liaison C=C
-	1218	Allongement de P=O
-	1041	Allongement de P-O-C
902	908	Déformation dans et hors plan des liaisons C-H

Tableau 5: Attributions des bandes IRTF de la XAD-1180 seule et imprégnée de D₂EHPA.

L'étude des interactions entre la XAD-1180 et le D₂EHPA est réalisée en comparant les spectres IRTF de la résine Amberlite XAD-1180 avant et après imprégnation avec celui du D₂EHPA. Les bandes caractéristiques de la résine seule puis imprégnée et le D₂EHPA seul puis imprégné sur la résine, sont résumées dans les tableaux (5) et (6) (figures 8 et 9 en annexe).

Le spectre IRTF de la résine imprégnée avec le D₂EHPA montre la présence d'une bande à 1041 cm⁻¹ attribuée à l'allongement de la liaison P-O du D₂EHPA. Le spectre IRTF de la résine imprégnée avec le D₂EHPA après extraction du Zn(II) (figure 10 en annexe) montre le déplacement de la bande caractéristique de la liaison P=O de 1218 cm⁻¹ à 1091 cm⁻¹ (bande large). La fréquence $\nu_{P=O}$ de la bande P=O dans le spectre IR du composé organophosphoré reflète la densité de la charge de l'atome oxygène du groupe phosphoryle et peut mesurer son activité de coordination. Pour cette raison, le déplacement observé pour la bande P=O après extraction indique la formation de complexes dans la phase résine [39].

V- Etude comparative entre les résines imprégnées de D₂EHPA dans l'extraction de Zn(II)

1- Temps d'équilibre

La figure (23) donnant les courbes cinétiques des trois résines imprégnées dans le même repère permet de constater que la résine XAD-1180 imprégnée par le D₂EHPA est la plus rapide en temps à atteindre son maximum d'extraction de Zn²⁺, tandis que seule la XAD-7 ne présente pas un phénomène de desorption.

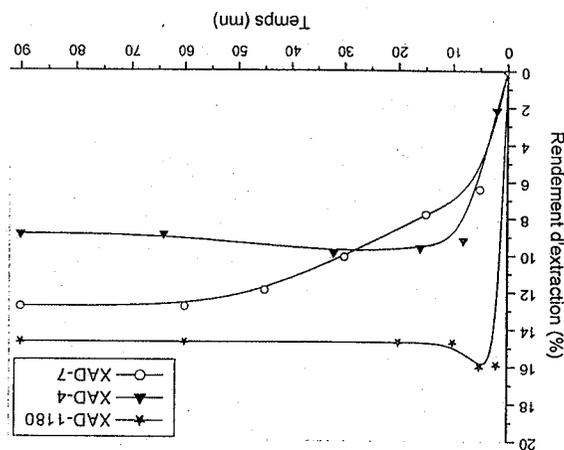


Fig. 23: Evolution du rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-4, 7 et 1180

imprégnées de D₂EHPA en fonction du temps

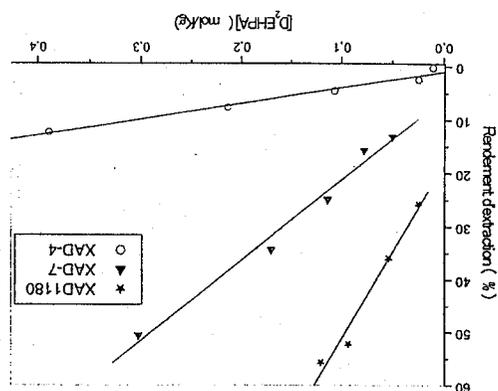
2- Effet du pH

On observe sur la figure (24), que la variation du pH à l'équilibre est considérable pour les trois résines et, que l'avancement du rendement d'extraction est accompagné par une acidification de la phase aqueuse ce qui montre que les trois résines libèrent le proton du D₂EHPA imprégné pour fixer le Zn²⁺.

La figure (26) suivante montre que pour les deux résines XAD-1180 et XAD-7, le rendement d'extraction, en effectuant les expériences dans les mêmes conditions, augmente avec l'augmentation des quantités utilisées de résines imprégnées de la même intensité. Par contre, pour la résine XAD-4 l'augmentation du rendement est moins intense.

4- Effet de la quantité de masse de résine imprégnée

Fig. 25: Rendements d'extraction de Zn(II) par la XAD-4, 7 et 1180 imprégnées de D₂EHPA en fonction de [D₂EHPA]



L'extraction de Zn(II) par échange de cations est assurée par le D₂EHPA, tandis qu'une éventuelle extraction par adsorption ne peut se faire que par les résines. De la figure (25), on constate que les interactions résines XAD/D₂EHPA les plus favorables à l'extraction du Zn²⁺ se manifestent dans le cas de la résine XAD-1180. L'ajout d'un minimum de D₂EHPA aux résines 1180 que chez la XAD-7, et qui présente (XAD-7) à son tour un rendement plus important que chez la XAD-4.

3- Effet de la quantité de D₂EHPA imprégnée sur les résines

Fig. 24: Rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-4, 7 et 1180 imprégnées de D₂EHPA en fonction du pH à l'équilibre

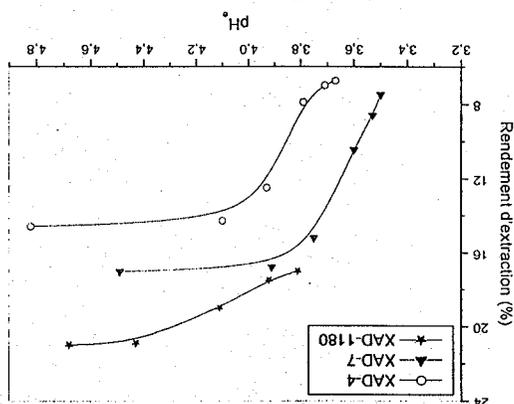
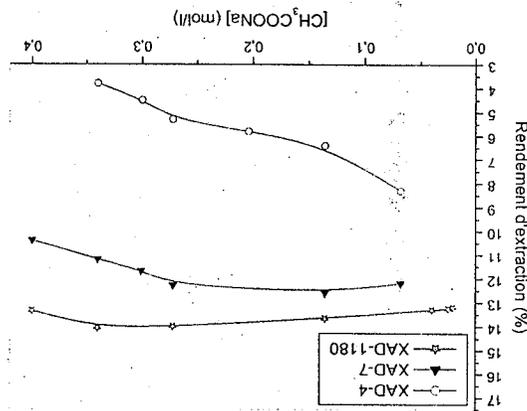


Fig. 27: Effet de l'ajout de CH_3COONa sur le rendement d'extraction de Zn(II) par la XAD-4, 7 et 1180 imprégnées de D_2EHPA



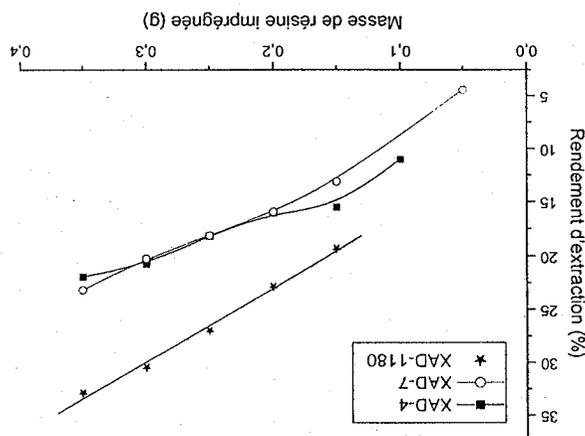
La présence d'acétate de sodium dans la phase aqueuse avec le cation à extraire peut engendrer deux phénomènes :

- le premier, par l'action de l'anion acétate (ion commun) l'équilibre est déplacé dans le sens d'élimination d'acétate de Zinc (II), donc dans le sens favorable à l'extraction du zinc par la résine imprégnée.
- le second par le biais du cation Na^+ qui entre en compétition avec le zinc lors de l'extraction par la résine imprégnée. Cet effet défavorise l'extraction de Zn^{2+} .

On observe sur la figure (27) que la présence de sodium [0,05 M - 0,4 M], en milieu aqueux, affecte plus la XAD-4 en la rendant moins efficace le long de l'intervalle de concentration de CH_3COONa choisis. Dans ce cas, le cation Na^+ entre en compétition avec Zn^{2+} . Pour la XAD-7 et 1180, l'effet est moindre et le rendement augmente légèrement puis diminue.

5- Effet de la force ionique de la phase aqueuse

Fig. 26: Rendements d'extraction de Zn(II) par la XAD-4, 7 et 1180 imprégnées de D_2EHPA en fonction de la masse des résines imprégnées



6- Effet de la porosité des résines

La porosité du squelette macromoléculaire des résines est définie comme étant le volume d'eau que peut contenir une résine à l'intérieur de son édifice [4], c'est le rapport entre le volume des interstices (vides interatomiques) d'un matériau à son volume total [5], et elle est estimée en pourcentage de volumique (%). Tandis que, le volume poreux spécifique est l'espace vide provenant des porosités intragranulaires et intergranulaires accessible par unité de masse [56].

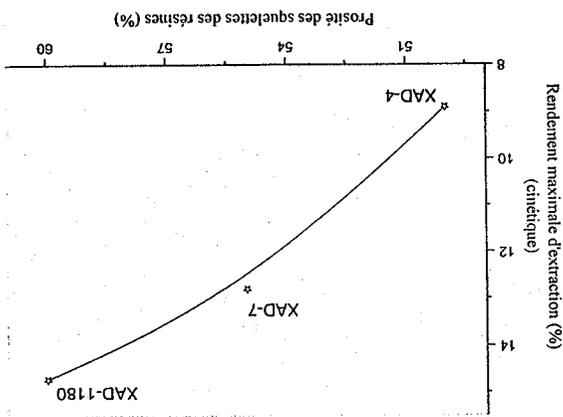


Fig. 28: Effet de la porosité squelettique des résines XAD-4, 7 et 1180 sur le rendement maximal d'extraction de Zn(II)

De la figure (28), on remarque que plus la porosité squelettique est importante plus la résine est efficace dans l'extraction du Zn^{2+} . Ce résultat peut être attribué aux facteurs suivants :

- plus la porosité squelettique est grande, plus le D_2EHPA est retenu en force et en quantité,
- la grande taille des pores permet la formation plus facile des complexes $D_2EHPA-Zn(II)$ à l'intérieur de la résine, et en absence de contraintes stériques, ces complexes seront plus stables,
- la grande taille des pores, de la résine, permet aussi de fixer plus de $Zn(II)$ par adsorption.

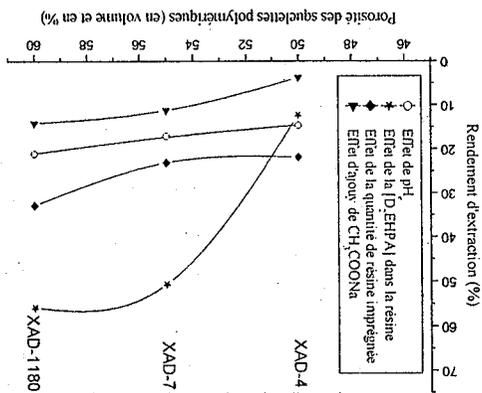


Fig. 29: Influence de la porosité squelettique des résines XAD-4, 7 et 1180 sur le rendement d'extraction de Zn(II) en fonction des paramètres pH, $[D_2EHPA]$, masse de résine imprégnée et ion commun.

De la figure (29), on remarque que les différents paramètres étudiés tels que le pH, la masse d'extractant, la masse de la résine imprégnée et l'ajout d'un sel d'ion commun affectent l'évolution du rendement d'extraction en fonction de la porosité squelettique des résines sans changer l'ordre du pouvoir extractant des trois résines.

7- Effet de la surface spécifique

La surface spécifique d'une résine est la somme des surfaces externes des grains et des surfaces internes développées par les parois des pores. Elle mesure la surface accessible par unité de masse et exprimée en m^2/g [10,56].

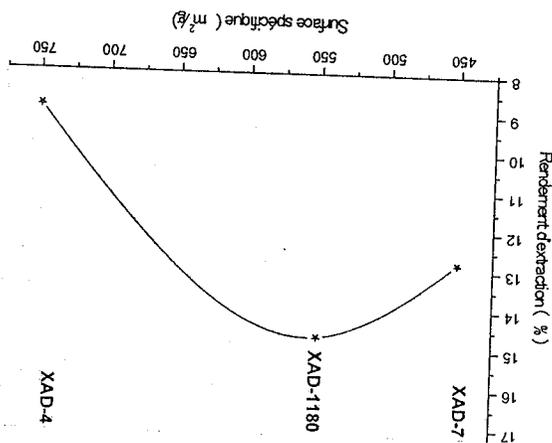


Fig. 30: Effet de la surface spécifique des résines XAD-4, 7 et 1180 sur le rendement maximal d'extraction de Zn(II)

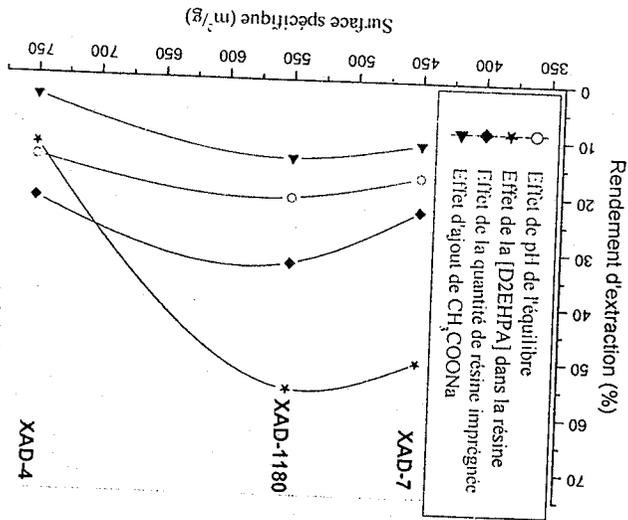


Fig. 31: Effet de la surface spécifique des résines XAD-4, 7 et 1180 sur le rendement d'extraction de Zn(II) en fonction des paramètres pH, [D₂EHPA], masse de résine imprégnée et force ionique. Des deux courbes précédentes (figures 30 et 31), on remarque qu'une résine ayant une grande surface spécifique avant imprégnation ne signifie pas nécessairement que la résine après

impregnation aura une grande aptitude à extraire le Zn(II), car en général, après impregnation avec un composé organique la surface spécifique d'une résine diminue [239]. Dans nos conditions d'impregnation, on remarque que plus la porosité des résines est importante et plus la sorption de Zn²⁺ est meilleure.

VI- Etude de l'extraction de Zn(II) par la résine XAD-1180 imprégnée de mélange

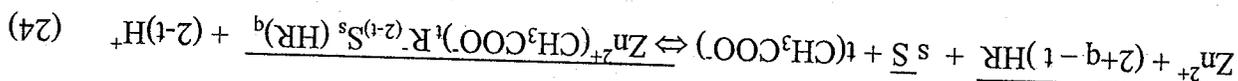
« D₂EHPA + TOPO »

Introduction

Afin de vérifier si l'impregnation de la résine XAD-1180 (la plus performante dans l'extraction de Zn²⁺ dans nos conditions de travail) par un mélange de deux extractants organophosphorés, un solvant et un échangeur de cation, produit ou non un effet synergique. Nous avons imprégné cette résine par des mélanges de D₂EHPA et de TOPO pour différents rapports molaires. La résine ainsi imprégnée est utilisée dans l'extraction de Zn²⁺.

I- Effet du rapport TOPO/D₂EHPA

L'extraction d'ions métalliques de type M²⁺ par une résine imprégnée de D₂EHPA et de TOPO à l'équilibre est régie par l'équation générale suivante [39]:



La constante d'équilibre correspondant à cet équilibre peut s'écrire comme suit:

$$K_{2qts} = \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{R}] \cdot \text{R}^{(2-t)\text{Ss}} (\text{HR})^q [\text{H}^+]^{(2-t)}}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{HR}]^{(2+q-t)} [\text{S}]^s [\text{CH}_3\text{COO}]^t} \quad (25)$$

Afin de donner l'expression du coefficient de distribution du Zn²⁺ entre la phase aqueuse et la phase solide (résine), on suppose la formation d'une seule espèce simple de type Zn²⁺(CH₃COO)_tR^{(2-t)Ss}(HR)^q. Le Coefficient D s'écrit comme suit:

$$D = \frac{\sum \sum \sum [\text{HR}]^{(2+q-t)} [\text{S}]^s [\text{H}^+]^{(2-t)}}{\sum [\text{H}^+]^{(2-t)}} \quad (26)$$

On constate de l'équation (23), que pour un milieu de force ionique fixe et un rapport d'extractants dans la résine [S]/[HR] constant, la variation de Log D en fonction de pH (figure 32) permet la détermination de la pente (2-t) de l'espèce retenue par le mélange d'extractants.

Le spectre RMN du proton du D₂EHPA (figure 33), dans le CDCl₃ et avec le tétraméthylsilane (TMS) comme référence, présente dans l'intervalle [0 - 20 ppm] les différents

I- Spectrométrie RMN de ¹H

VII- Etude par RMN du solide de l'interaction entre la résine XAD-1180 et le D₂EHPA



0,31 indiquent que l'espèce retenue dans la phase solide (résine) à la formule générale

❖ à des rapports $TOPO/D_2EHPA > 1/17$, les valeurs des pentes comprises entre 0,68 et

le D₂EHPA.

D₂EHPA. Donc, dans ce cas la résine se comporte comme si elle n'était imprégnée que par D₂EHPA. On constate que le $Zn(CH_3COO)_2^+$ est extrait par échange cationique avec le H⁺ de l'acide correspond à t = 1 et c'est le complexe $Zn(CH_3COO)_2S_2(HR)_2$. De cette structure, on

❖ à rapport molaire $TOPO/D_2EHPA = 1/17$, l'espèce prédominante est celle qui égale à 1/5,8. Le changement des valeurs des pentes des droites considérées indique que :

les pentes des droites donnant $\text{Log } D = f(\text{pH})$ décroissent de 1 pour un rapport $TOPO/D_2EHPA = 1/17$ à une valeur inférieure à 0,5 pour le rapport de $TOPO/D_2EHPA$ un effet négatif sur l'extraction de Zn^{2+} .

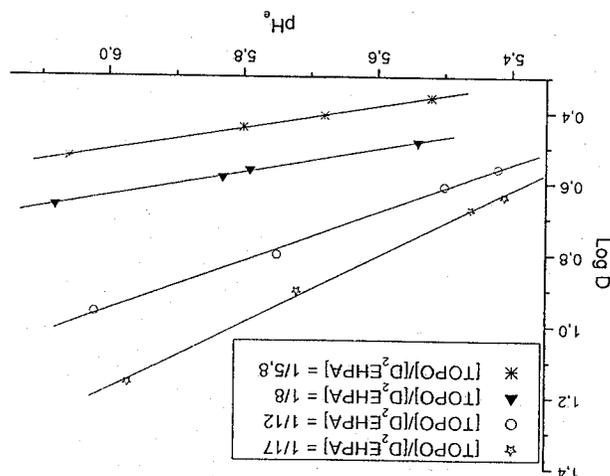
D₂EHPA dans le mélange reste constante, on peut conclure que l'ajout de plus de TOPO a diminue le rendement d'extraction de Zn^{2+} . Sachant que durant nos tests la quantité de

l'augmentation de la quantité du TOPO imprégnée avec D₂EHPA sur la résine XAD-1180 de 0,83. L'effet synergique est ainsi obtenu.

- Pour $D_2EHPA/TOPO = 1/17$ la pente est de 0,93 supérieure à celle du D₂EHPA seul qui est De la figure 32, on constate que :

XAD-1180 imprégnée par différents rapports molaires $TOPO/D_2EHPA$.

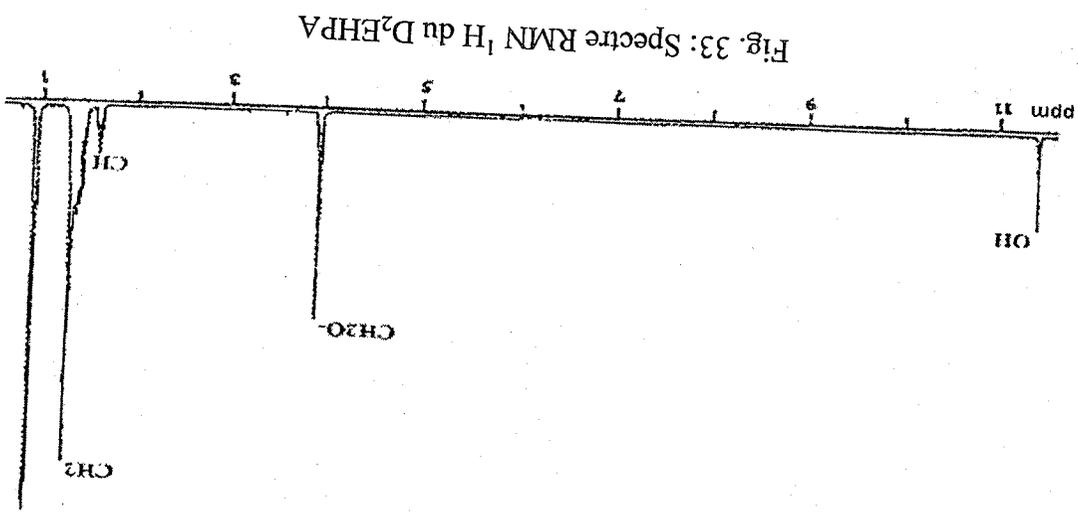
Fig. 32: Variation du $\text{Log } D$ en fonction du pH à l'équilibre d'extraction du Zn(II) par la résine



pics caractérisants les groupements constituant la molécule D₂EHPA. Les déplacements chimiques sont représentés dans le tableau 7.

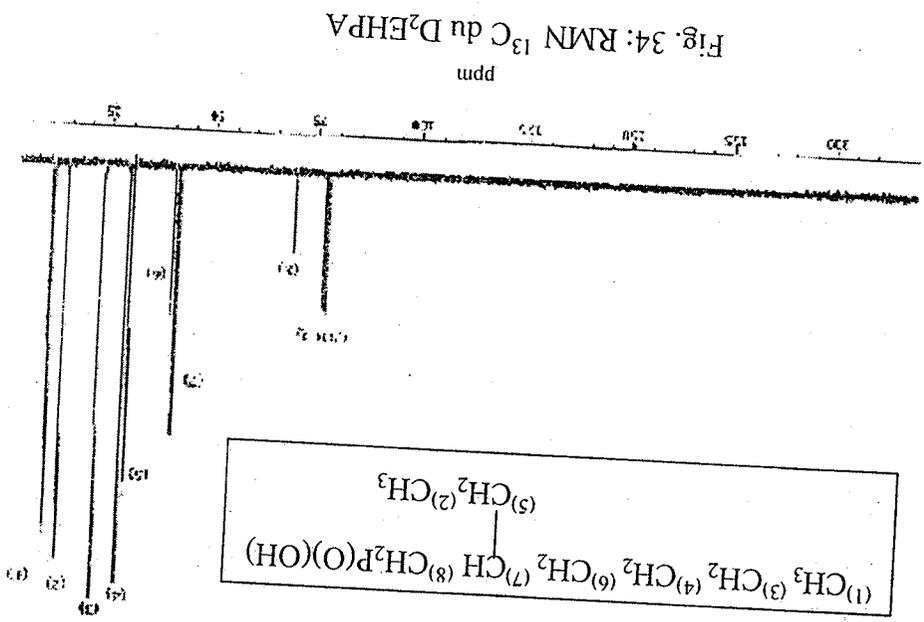
Tableau 7: Les déplacements chimiques des protons des différents groupements de D₂EHPA exprimés en ppm

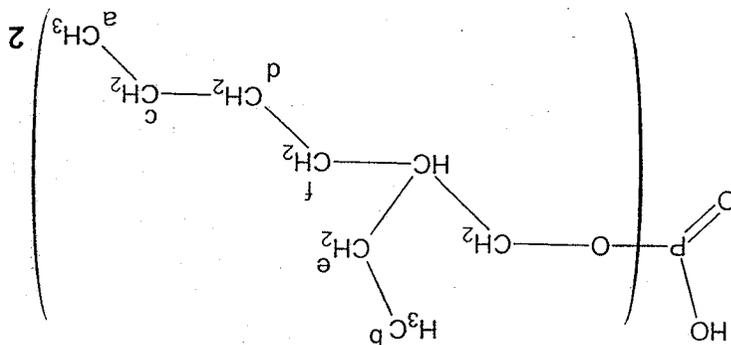
Groupements	Déplacement (ppm)
CH ₃	0,9
CH ₂	1,2 - 1,5
CH	1,6
CH ₂ -O-P	3,9
OH	11 - 12



2- Spectrométrie RMN du ¹³C

Le spectre RMN du ¹³C du D₂EHPA (figure 34) présente les différents pics caractérisants les groupements carbonés constituant la molécule D₂EHPA.

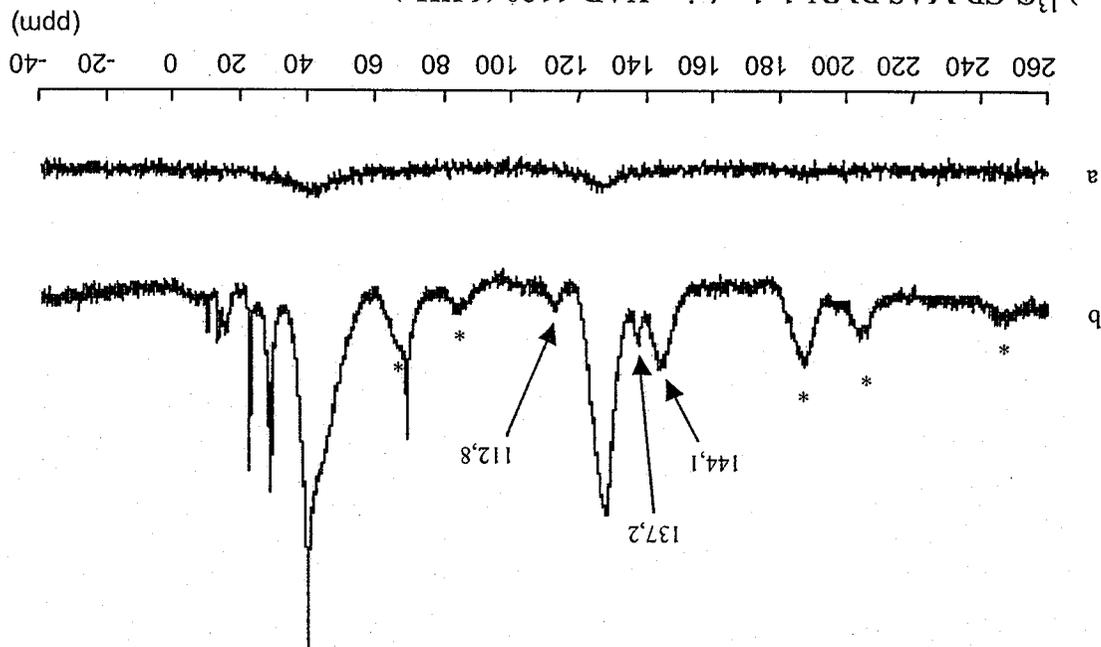


Molécule du D₂EHPA

la force de l'imprégnation.

Les groupements d'atome de carbone désignés par les lettres a, c, d, f et CH et OCH₂ apparaissent dans leur forme libre. Ils restent en libre rotation même après imprégnation. Les groupements d'atome de carbone désignés par les lettres e et b ne sont plus en rotation libre, ce qui laisse supposer que le groupement éthyle est celui qui est piégé dans la résine et assure

Fig. 35: a) ¹³C-CP-MAS RMN de la résine XAD-1180 (6 KHz) b) ¹³C-CP-MAS RMN de la résine XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA (6 KHz)



Le spectre RMN du ¹³C de la résine XAD-1180 seule avec découplage du proton, à l'état solide (figure 35-a) enregistré dans l'intervalle [-50 - 260 ppm] montre la présence de deux massifs à 43 ppm et à 127 ppm. Tandis que le spectre de la résine XAD-1180 imprégnée par le D₂EHPA (figure 35-b), enregistré dans les mêmes conditions précédentes, présente les deux massifs déjà observés pour la résine seule au même endroit avec de nouveaux pics caractérisant le D₂EHPA dans son nouveau entourage (tableau 8).

La résine Amberlite XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA (D₂EHPA /XAD-1180) a été caractérisée par analyses RMN ¹³C et ³¹P à l'état solide. L'analyse RMN ¹³C à angle magique (MAS) a été faite avec le découplage par polarisation de ¹H à ¹³C (CP).

Le spectre RMN ¹³C CP/MAS de la résine XAD-1180 seule (figure 36-a), présente deux signaux larges à 40 et 125 ppm correspondant respectivement aux chaînes alkyliliques et aryllique. Le spectre RMN ¹³C CP/MAS de la résine XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA (figure 36-b) présente de larges pics attribués aux atomes de carbones de la résine ayant une mobilité réduite. Par contre les pics moins larges (signaux pointus) sont attribués aux espèces montrant une mobilité relativement supérieure, vraisemblablement ces molécules ne sont adsorbées que sur la surface de la résine.

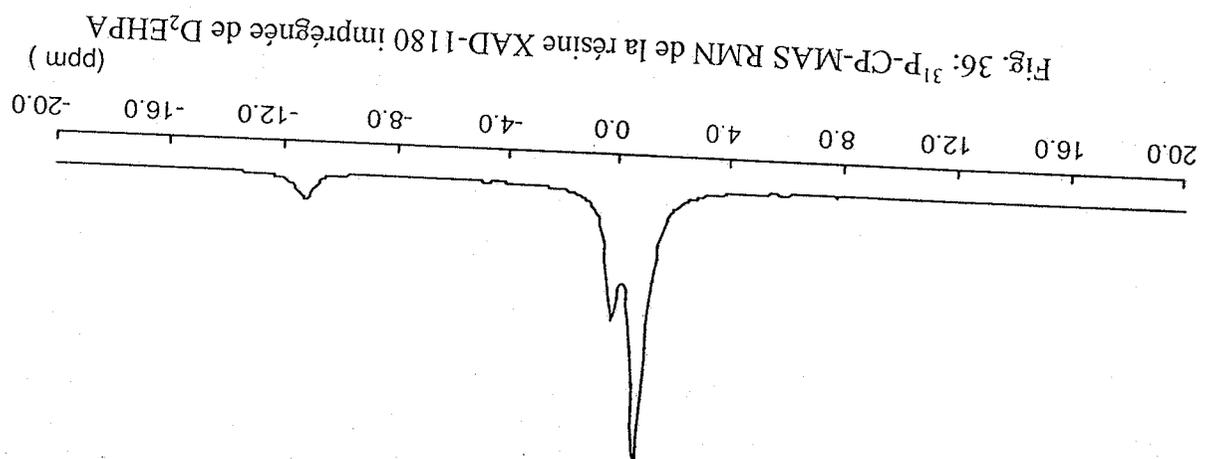
De plus, on remarque qu'il y a une grande similitude entre les pics du D₂EHPA dans la figure 36-b (10,4, 13,5, 22,8, 28,6, 29,5, 39,8 et 68,7 ppm) et ceux observés sur le spectre RMN ¹³C du même composé à l'état liquide dans le CDCl₃ (10,9, 14,1, 23,0, 23,3, 29,0, 30,0, 40,1 et 69,6 ppm) (figure 34). Sur la figure (35) on observe trois nouveaux signaux larges à 112,8, 137,2 et 144,1 ppm. La présence de ces signaux peut être attribuée à la modification de l'environnement chimique autour des noyaux aromatiques dû à la présence des molécules imprégnés. Cette observation suggère que l'immobilisation du D₂EHPA sur la résine résulte d'une interaction d'alkyl - aryle (alkyl du D₂EHPA, aryle de la résine).

3-Spectrométrie RMN de ³¹P

Le spectre RMN ³¹P à l'état solide enregistré à une vitesse de rotation de 14 KHz et dans l'intervalle de -20 à +20 ppm est illustré par la figure (36), montre trois pics à 0,9, -0,1 et -11,2 ppm qui sont attribués respectivement aux atomes de phosphore de l'acide monoéthylhexylphosphorique (M₂EHPA) soluble dans l'eau, D₂EHPA et des impuretés esters et acides pyrophosphoriques. Le nombre relativement élevé de signaux observé par l'analyse RMN phase solide du ³¹P, par rapport à une RMN liquide dans CDCl₃ [240] est dû aux liaisons hydrogène qui peuvent se former créant ainsi diverses espèces de phosphore avec des environnements chimiques différents [241].

Tableau 8: Attribution des pics RMN ¹³C de la molécule D₂EHPA

Groupement	Déplacement (ppm)
^a CH	19,3
^b CH ₂	32
^c CH ₂	69,95
^d CH ₂	83,37
^e CH ₂	145
^f CH ₂	188,8
CH	199,4
CH ₂ O	238



B. TRAITEMENT D'UN DÉCHET SOLIDE MIS EN SOLUTION PAR

LA XAD-1180/D₂EHPA

I- Traitement d'un Déchet Solide mis en Solution par la XAD-1180 Imprégnée de D₂EHPA

La résine XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA est utilisée dans le traitement, par extraction liquide-solide, d'un résidu solide provenant de l'électrolyse de Zinc (Unité METANOF) après sa mise en solution par l'acide nitrique concentré. La solution du résidu contient essentiellement les éléments Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure (37). La figure (38) donne l'évolution des rendements d'extraction des différents cations en fonction du pH à l'équilibre. Le tableau (9) donne les valeurs mesurées de pH des solutions de déchet initiales et après traitement par la XAD-1180.

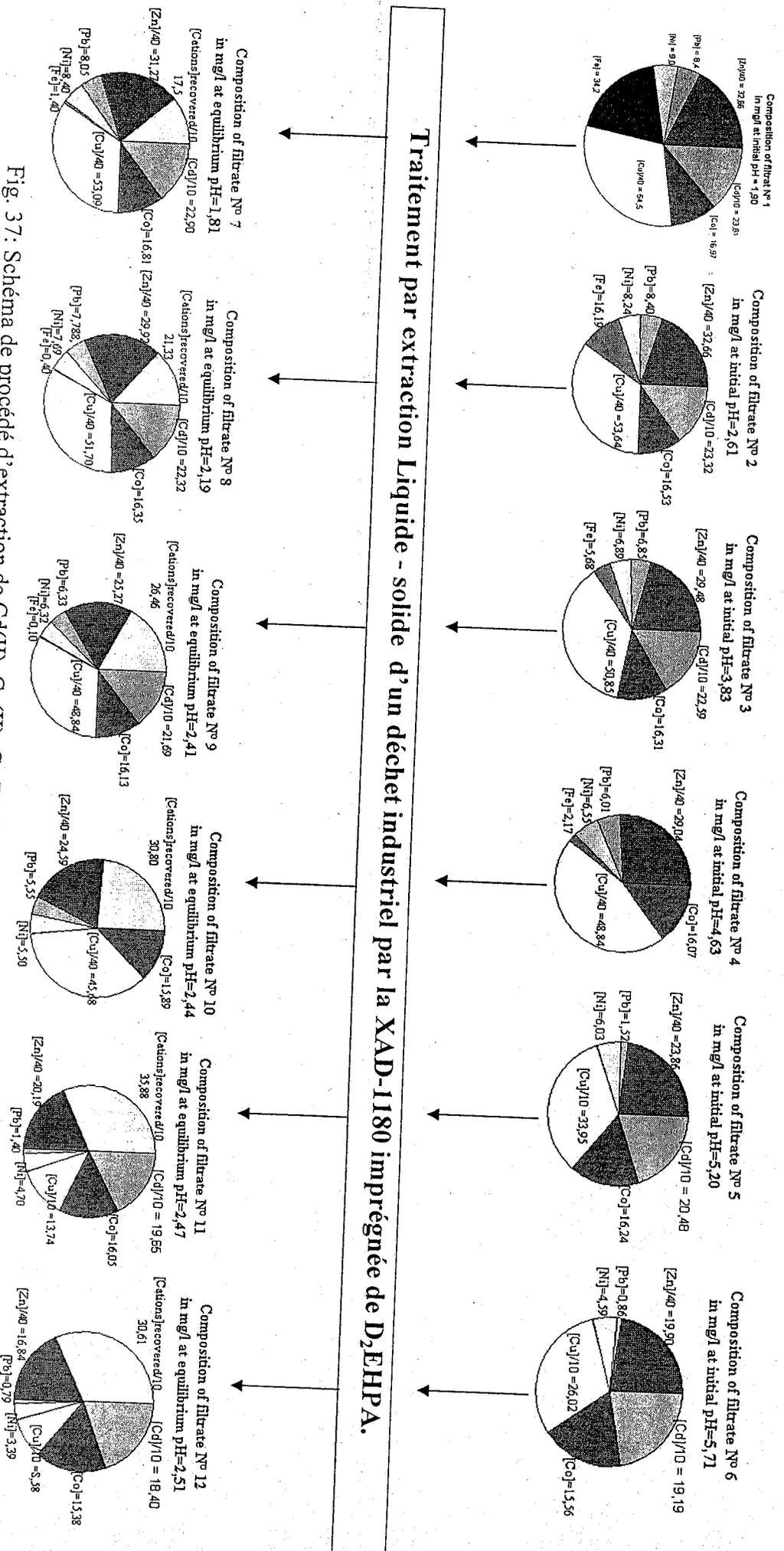


Fig. 37: Schéma de procédé d'extraction de Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) et de Zn(II) à partir d'une solution d'un déchet industriel par la XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA.

Fig. 38-2: Agrandissement de la figure 39-1 des rendements d'extraction des cations Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} par la XAD-1180/D₂EHPA en fonction du pH initial

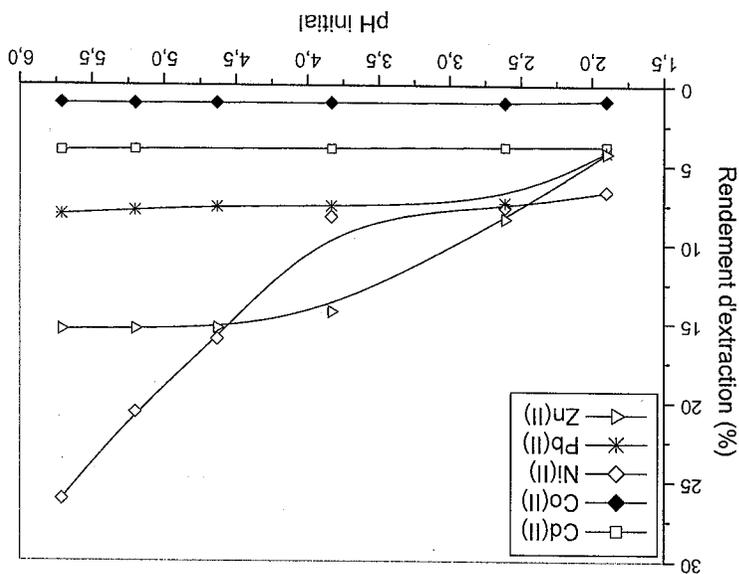
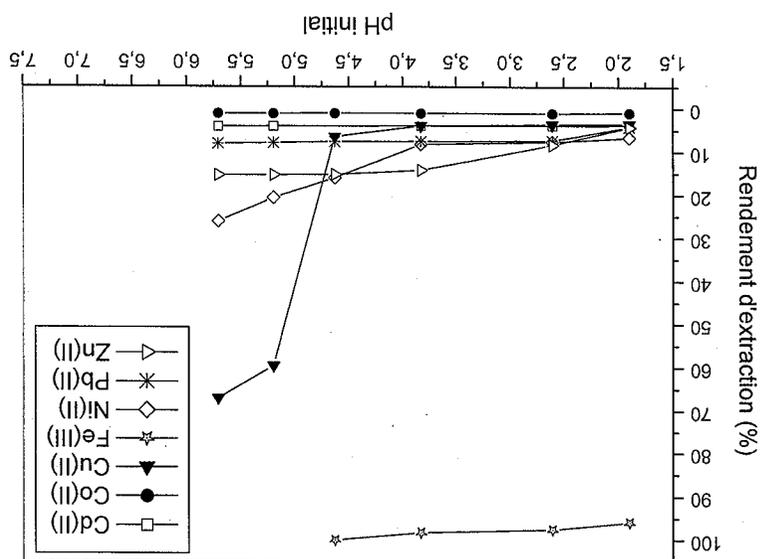


Fig. 38-1: Rendement d'extraction des cations Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} par la XAD-1180/D₂EHPA en fonction du pH initial.



II - Effet de la composition de la phase aqueuse

Afin de voir l'effet de la présence d'autres cations que le Zn(II), dans la phase aqueuse, sur le rendement d'extraction de Zn(II), deux types de solutions contenant le Zinc, la 1^{ère} ne contenant que le Zn²⁺, la 2^{ème} en plus de Zn²⁺ contient les cations Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II) et Pb(II) sont traitées par la résine XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA. Les résultats obtenus sont reportés dans la figure (39) qui donne le rendement d'extraction de Zn²⁺ en fonction du pH à l'équilibre.

- La XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA est très sélective pour le Fe(III).
- L'extraction des cations Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) se fait essentiellement par échange cationique avec libération de H⁺ du D₂EHPA dans la phase aqueuse.
- De ces remarques, on peut déduire que :

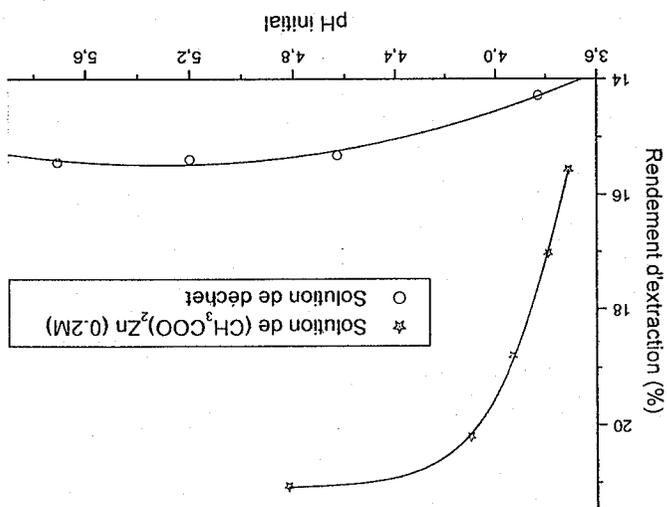
$$Fe(III) > Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cd(II) > Co(II)$$
- décroissant suivant :
 l'extraction des différents cations à partir de solutions moins acides se fait suivant l'ordre initial dans l'intervalle [1,90 - 5,71],
 le Fe(III) est le mieux extrait par la XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA à n'importe quel pH extrait à un pH = 3,83 que le Ni²⁺ qui est mieux extrait à un pH = 5,20 et 5,71,
 la sélectivité d'extraction dépend du pH. On observe, par exemple, que le Zn²⁺ est mieux extrait de l'extraction rend la phase aqueuse plus acide,
 l'avancement de l'extraction avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse,
 d'extraction augmente avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse,
 pour tous les cations {Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni, Fe(III), Pb(II) et Zn(II)} le rendement des deux figures (37, 38) et du tableau (9) et dans nos conditions de travail, on remarque que :

Numéro de la solution	pH initial (pH _i)	pH à l'équilibre (pH _e)
1	1.90	1.81
2	2.61	2.19
3	3.83	2.41
4	4.63	2.44
5	5.20	2.47
6	5.71	2.51

Tableau 9: valeurs de pH des phases aqueuses avant et après extractions.

La figure (39) montre, en plus de la diminution du rendement d'extraction avec l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse pour les solutions, que les rendements d'extraction de Zn^{2+} sont supérieurs à partir de la solution à constituant unique (Zn^{2+}) par rapport à la solution de déchet industriel à n'importe quel pH. A titre d'exemple, à un $pH_i = 5$, l'extraction de Zn^{2+} à partir de la solution de $Zn(II)$ seule est égale à 21,4%, au même pH le même rendement chute à 15,4% à partir de la solution de déchet. Ce résultat suggère que la présence d'autres cations a un effet négatif sur le rendement d'extraction, chose qu'on peut expliquer par une action de compétitivité entre les différents cations lors de l'extraction. En d'autres termes, on doit s'attendre à ce que l'extraction de Zn^{2+} soit entravée par la présence de cations compétitifs. En effet on remarque que la résine XAD-1180 imprégnée de D_2EHPA est plus sélective pour le $Fer(III)$ qui est extrait avec un rendement supérieur à 96% à n'importe quel pH initial dans le domaine considéré et dans nos conditions de travail.

Fig. 39: Rendement d'extraction de $Zn(II)$ par la XAD-1180/ D_2EHPA à partir de la solution de $Zn(II)$ seule et de la solution de déchet en fonction du pH initial.



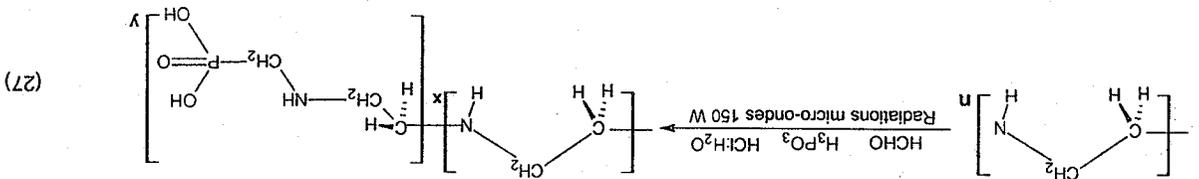
Introduction

Trois polymères fonctionnalisés par des groupements phosphoniques sont synthétisés par le greffage de groupements phosphoniques sur des polymères polyéthylénimines (Lupasol P, Lupasol SK et Lupasol WF). Seule la Lupasol P donne un produit solide, insoluble dans l'eau et dont l'utilisation comme extractant dans une extraction liquide-solide est possible.

I- Synthèse et identification de l'acide PEIMPA

1- Introduction

Le produit obtenu par la phosphonation de la Lupasol P suivant la réaction de l'équation 24 et le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale est un solide marron.



Les fragments de masse moléculaire élevée sont insolubles dans l'eau et dans la majorité des solvants organiques (Chloroforme, Benzène, Toluène, DMSO, DMF et tétrachlorure de carbone) et possède une température de ramollissement supérieure à 280 °C.

2- Identification de l'acide PEIMPA

Le spectre RMN du proton (figure 40) de l'acide PEIMPA dans le $D_2O/CaCO_3$ présente les pics à 2,92 et à 2,33 correspondant respectivement, aux déplacements chimiques des protons des groupements N - CH₂ - CH₂ - N et N - CH₂ - P.

Le spectre RMN du ¹³C (figure 41) présente trois pics à 82,16 et 52,1 ppm correspondant respectivement, aux déplacements chimiques des atomes de carbone des groupements N-CH₂ et P-CH₂.

Le spectre RMN du ³¹P (figure 42) présente un seul pic à 3,91ppm.

Fig. 42: Spectre RMN du ^{31}P de l'acide PEIMPA



Fig. 41: Spectre RMN ^{13}C de l'acide PEIMPA

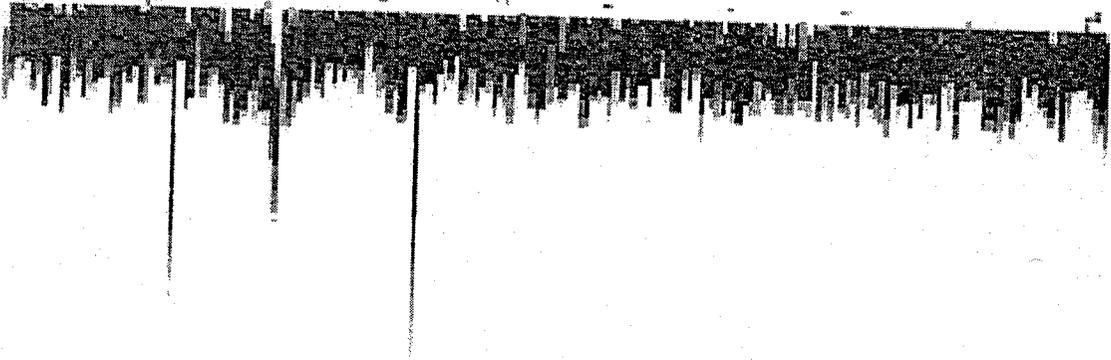
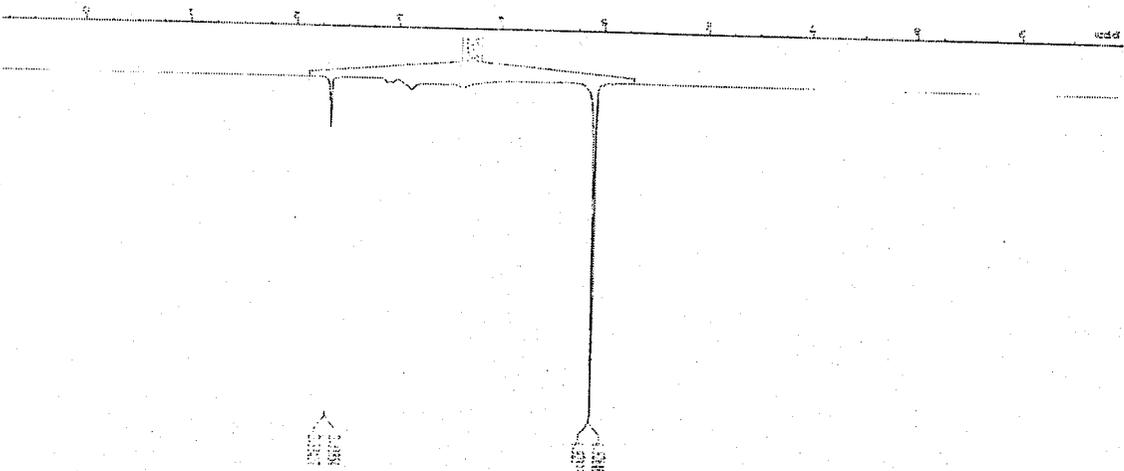


Fig. 40: Spectre RMN du proton de l'acide PEIMPA dans $\text{D}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$



L'analyse élémentaire des éléments C, H, N et P a donné les résultats suivants résumés dans le tableau (10).

	Analyse		%C	%H	%N	%O	%P
	trouvée expérimentalement	Calculé pour x = 5 et y = 9					
	30,8121	30,6631	7,6250	6,6989	13,5359	29,8342	19,2679
			13,2519			29,3535	18,9574

Tableau 10: Analyse élémentaire de l'acide PEIMPA

Les spectres IR avec transformé de Fourier de la Lupasol P et de l'acide PEIMPA (figure 11, 12-1 et 12-2 en annexe) présentent les bandes d'absorptions les plus caractéristiques suivantes:

Lupasol P ν (cm ⁻¹)	Acide PEIMPA ν (cm ⁻¹)	Attributions
3400-3250	3400-3250	Elongation de C-H de CH ₂ et de N-H en présence de H ₂ O
2966	2948, 2844	Elongation de C-H dans CH ₂
-	3285, 2372	Elongation de P-OH
2820-2760, 1651, 1047, 937	1645, 1035, 938	Elongation C-N
1463	1462	Déformation de C-H dans CH ₂
-	1300, 1172	Elongation de O-P=O
-	1250	Elongation de C-P=O
1080	1040	Déformation de N-H

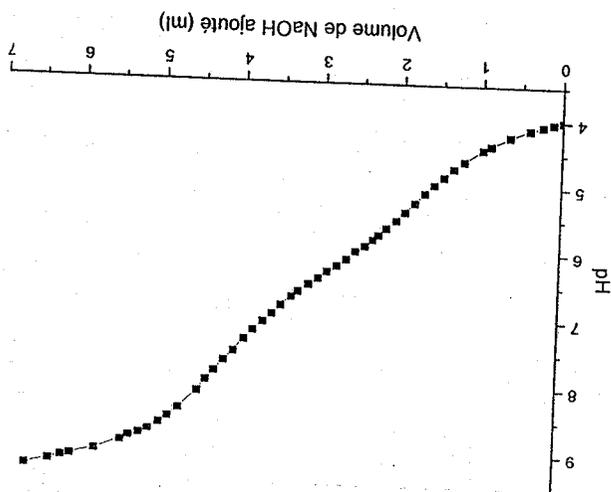
Tableau 11: Attributions des bandes IRTF de la Lupasol et de l'acide PEIMPA

L'apparition de nouvelles bandes à 3285, 2372, 1300 et 1250 caractéristiques au groupement —P(O)(OH)₂ confirme la fonctionnalisation de la polyéthylèneimine. Le spectre UV/Visible présente (figure 13 en annexe) deux absorptions à 356 et à 286 nm attribuées, respectivement, aux groupements P=O et N-H.

3- Détermination des constantes pKa de l'acide PEIMPA

La détermination des deux valeurs de pKa de l'acide PEIMPA (H₂A)_n est réalisée par le suivi du pH de l'acide dérivé de la Lupasol WF après sa mise en solution (1,5 x 10⁻³g), fonction du volume ajouté d'une solution aqueuse de NaOH (0,00198M) (figure 43).

Fig. 43: Dosage pH métrique de l'acide PEIMPA par NaOH



De cette courbe, après détermination des volumes (V_e) nécessaires pour la neutralisation de la 1^{ère} et de la 2^{ème} acidité de l'acide PEIMPA par la méthode des tangentes, on trouve que $pK_{a1} = 4,37$ et $pK_{a2} = 6,42$. La valeur de pK_{a1} est plus importante que celles connues pour des acides alcanes phosphoniques ($pK_{a1} \approx 2$) [242]. Cette différence entre les pK_{a1} (4,37 et 2) est due au fait que la libération du proton de la 1^{ère} acidité de l'acide PEIMPA est plus difficile vers le milieu extérieur que dans le cas des alcanes phosphoniques du fait de la présence de fonctions amines secondaires et tertiaires qui permettent de rendre par des liaisons hydrogènes intramoléculaires de type N-H ce proton moins mobiles et donc moins disponible rendant ainsi l'acide moins fort (figure 44). L'acide de ce fait possède un double caractère acide et basique.

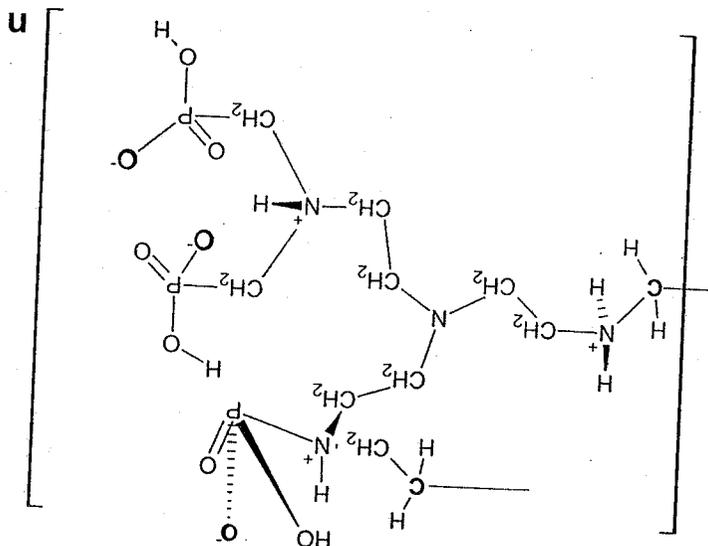


Fig. 44: Transfert intramoléculaire de H^+ dans l'acide PEIMPA

La faible valeur de pK_{a1} de notre acide devant celle de l'acide 1-aminoéthane phosphonique ($CH_3CH(NH_2)P(O)(OH)_2$) ($pK_{a1} = 5$) [242] montre que la libération du proton de la 1^{ère} acidité de l'acide 1-aminoéthane phosphonique est plus difficile en comparaison avec l'acide PEIMPA. La présence, dans l'acide ($CH_3CH(NH_2)P(O)(OH)_2$), pour chaque groupement $-P(O)(OH)_2$ d'une fonction amine primaire très proche (figure 45) rend le proton moins échangeable avec le milieu extérieur.

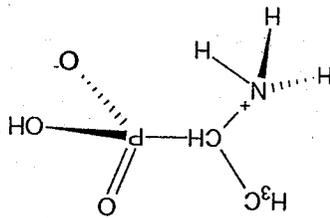


Fig. 45: Transfert intramoléculaire de H^+ dans l'acide 1-aminoéthane phosphonique

L'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer pour l'acide PEIMPA la structure générale suivante (figure 46) :

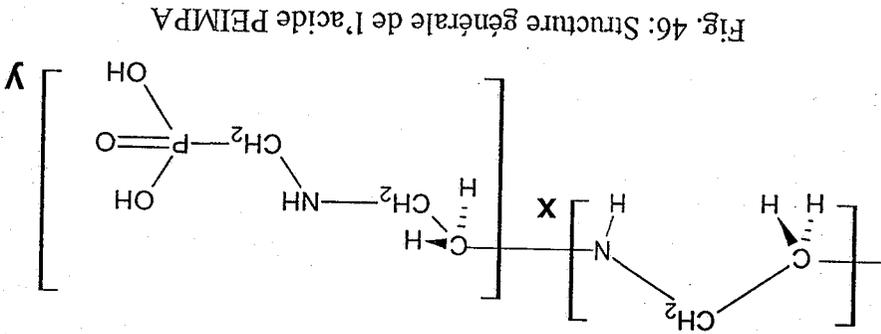


Fig. 46: Structure générale de l'acide PEIMPA

II- Extraction liquide – solide de Zn(II) par l'acide PEIMPA

Introduction

L'extraction du Zn(II), dans un milieu aqueux acétate, est réalisée par la soumission à une forte agitation magnétique d'un mélange de 0,1 g d'acide PEIMPA et de 10 ml de solution $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ 0,2M dans un erlenmeyer de 100 ml.

I- Détermination du temps d'équilibre

De la figure (48), on constate que le temps d'équilibre d'extraction de Zn(II) [39, 43, 59] par le PEIMPA est atteint au bout de 70 minutes ; En plus, on n'observe pas de diminution du rendement d'extraction après ce temps contrairement à ce qui s'est produit avec la résine

XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA. On explique ce résultat par le fait que les complexes formés ne peuvent plus être entraînés dans la phase aqueuse.

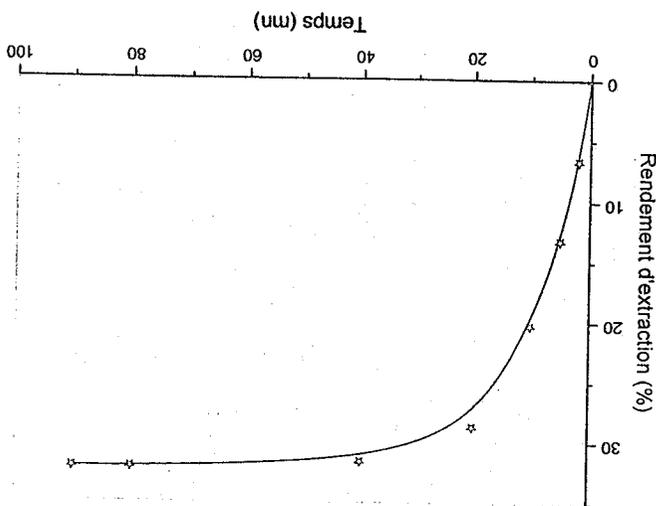


Fig. 47: Rendement d'extraction de Zn(II) par l'acide PEIMPA en fonction du temps

2- Etude paramétrique

2-a. Etude de l'effet du pH

Sur la figure (48) suivante, on observe que le rendement d'extraction diminue énormément avec l'augmentation de l'acidité du milieu. Ce résultat prouve que l'extraction de Zn²⁺ se fait aussi par échange de protons avec la phase aqueuse. L'avancement de la réaction d'extraction enrichit de plus en plus la phase aqueuse en H⁺. Donc, afin de réaliser des extractions avec de bons rendements, on doit travailler dans les milieux les moins acides possibles.

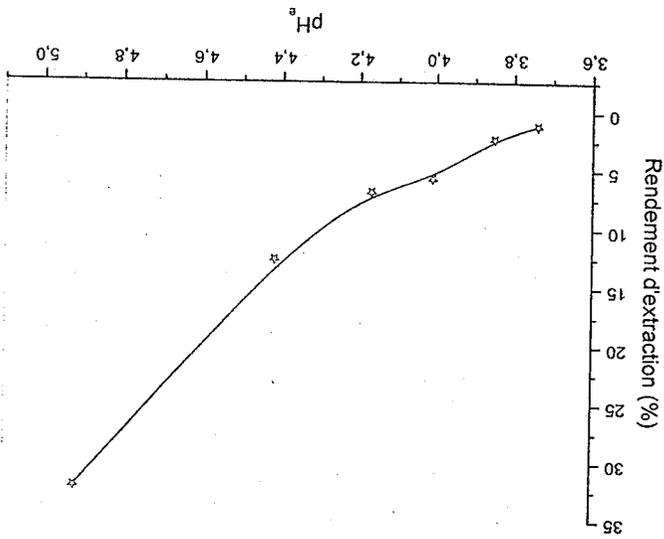
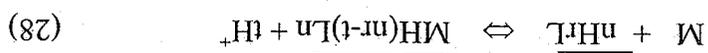
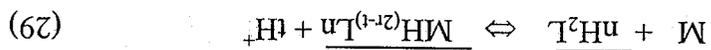


Fig. 48: Rendement d'extraction de Zn(II) par l'acide PEIMPA en fonction du pH à l'équilibre

L'extraction du Zn(II) par l'acide PEIMPA se fait essentiellement par échange de cations. Le procédé d'échange ionique implique un phénomène qui repose sur la réaction générale à l'équilibre suivant [243]:



Dans le cas de l'acide PEIMPA $r = 2$. Donc l'équation devient



L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne :

$$K = \frac{[MH^{(2r-t)Ln}][H^+]^t}{[M][H_2L]^n} \quad (30)$$

$$\text{comme } D = \frac{[MH^{(2n-t)Ln}]}{[M]} \quad (31)$$

$$\text{on a } K = D \frac{[H^+]^t}{[H_2L]^n} \quad (32)$$

$$\text{d'où } \text{Log } D = \text{Log } K + n \text{Log}[H_2L] - t \text{Log}[H^+] \quad (33)$$

Pour une concentration fixée de l'extractant ($[H_2L] = \text{constante}$) l'équation (33) peut se réduire à :

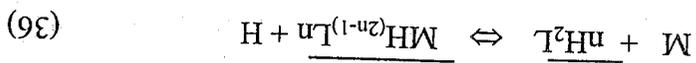
$$\text{Log } D = \text{Log } K + \text{Log } K' + t \text{pH} \quad (34)$$

$$\text{Log } D = t \text{pH} + \text{cst} \quad (35)$$

La pente de la courbe suivante qui donne l'évolution du Log D en fonction du pH à l'équilibre (figure 49) est égale à 1.

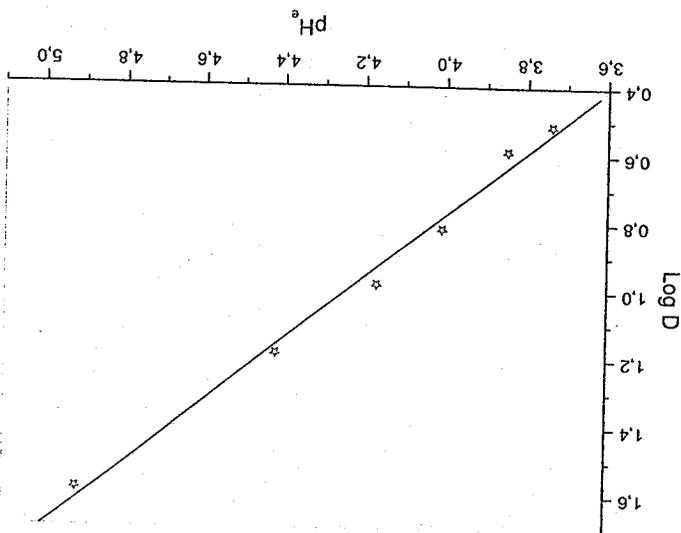
2-b. Effet de la concentration du Zn(II) initiale

La courbe de la figure (50) qui exprime l'évolution du rendement d'extraction du Zn(II) par l'acide PEIMPA, en fonction de variation de la concentration des cations Zn^{2+} dans la phase aqueuse initiale, montre que le rendement d'extraction augmente fortement avec l'augmentation de la concentration du Zn^{2+} . A $[Zn^{2+}]_{initial} = 0,0375M$, le rendement d'extraction devient constant à cause de la saturation de l'acide PEIMPA.



De l'équation (35), la pente de la droite $\text{Log } D = f(\text{pH}_e)$ est égale à t . Donc, $t = 1$, en remplaçant dans l'équation (29) on obtient :

Fig. 49: Evolution du $\text{Log } D$ d'extraction de Zn(II) par l'acide PEIMPA en fonction du pH à l'équilibre

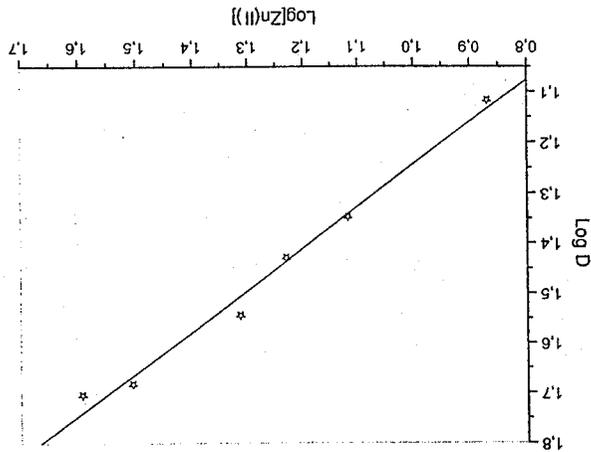




suiivante :

Ce résultat et sachant que l'acide PEIMPA, qui possède deux protons, complexe le Zinc avec libération d'un seul proton nous permettent de proposer, pour le complexe formé, la structure $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{PEIMPA-H})$. Ainsi l'équation à l'équilibre peut s'écrire sous la forme finale

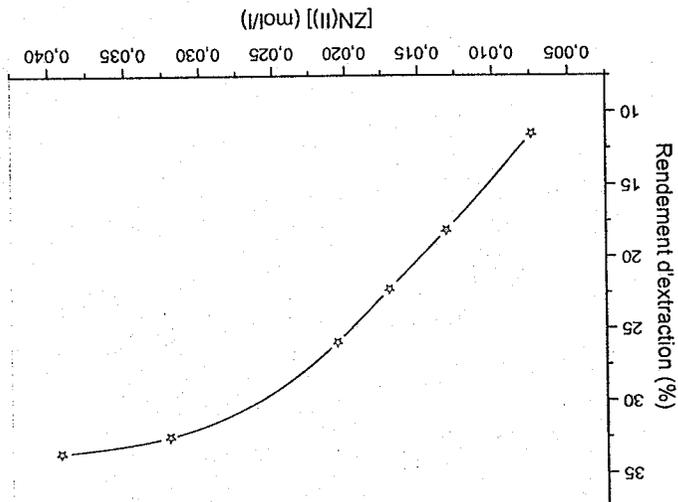
Fig. 51: Evolution du Log D d'extraction du Zn(II) par l'acide PEIMPA en fonction du Log $[\text{Zn(II)}]_{\text{initial}}$



égale à un.

La courbe de la figure (51) suivante, qui donne l'évolution du Log D de l'extraction de Zinc en fonction de la variation de la concentration de Zn(II), dans la phase aqueuse, est une droite de pente

Fig. 50: Rendement d'extraction de Zn(II) par l'acide PEIMPA en fonction de $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{initial}}$ dans la phase aqueuse



2-c. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

Sur la figure suivante (figure 52), on observe que le rendement d'extraction de Zn(II) par l'acide PEIMPA augmente dans l'intervalle de concentration d'acétate de sodium [0,000847 - 0,04 mol/l] puis diminue dans l'intervalle [0,04 - 0,35 mol/l].

L'augmentation du rendement peut être attribuée à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse par l'ajout d'acétate de sodium. En effet, l'ajout d'un ion commun (ion acétate) favorise le déplacement d'équilibre vers la formation de plus de complexes dans la phase solide. La diminution du rendement, par contre, peut être attribuée à une compétitivité dans l'extraction entre le Na^+ et le Zn^{2+} vu que la concentration des cations Na^+ devient de plus en plus importante.

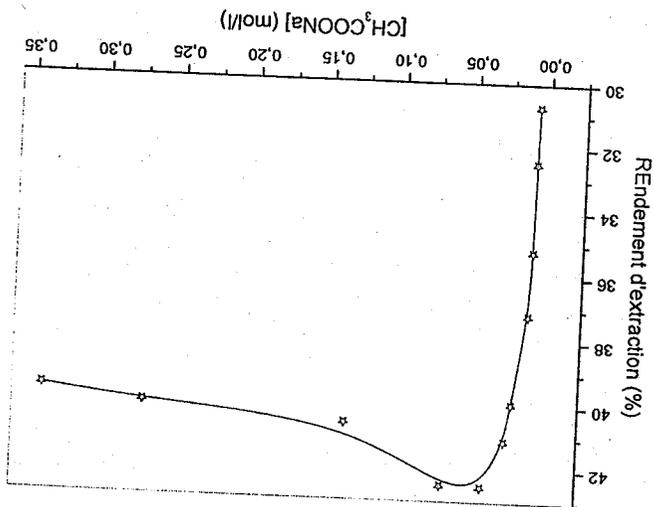


Fig. 52: Rendement d'extraction de Zn(II) par l'acide PEIMPA en fonction de la [CH₃COONa] en phase aqueuse.

2-d. Capacité de sorption

L'étude paramétrique a montré que le meilleur rendement (33,49%) d'extraction de Zn^{2+} par 0,10 g d'acide PEIMPA, est obtenu à $\text{pH}_{\text{initial}} = 6,64$ ($\text{pH}_e = 4,66$) et avec une concentration initiale en Zn(II) égale à 2569 mg/l. Sous ces dernières conditions, la capacité de sorption de l'acide PEIMPA, qui mesure la masse de métal en milligramme retenue par gramme d'extractant, est égale à 86 mg/g.

La comparaison de la capacité de sorption de notre acide avec ceux données pour d'autres extractants Table (12) montre que l'acide PEIMPA est un extractant très puissant.

Table 12: Capacité de sorption de quelques matériaux extractants

Abrégée	Nomenclature	Nomenclature Détailée	Conditions Opératoires	Capacité en mg/g
	Acide PEIMPA	Phosphonation de la polyéthylèneamine (Lupasol P)	$[Zn]_i = 2569 \text{ mg/l}$ $pH_i = 6,64$	86
	Pol (EGDMAMAH)	Poly(éthylène glycol diméthacrylate- méthacryloyl histidinedihydrate	$[Ni]_i = 500 \text{ mg/g}$	18,5
	Dowex IX8-50 + ARS [131]	Styrène-DVB - Triméthylammonium + Alizarine Red S (imprégnation)	$[Zn]_i = 5 - 1000 \text{ mg/l}$ $pH_i = 8,1$	50
	MP62 (Bayer AG)	Résine Lewatit	$[Zn]_i = 330 \text{ mg/l}$ $pH_i = 7,8$	13,1
	CL302, HL	Résine Lewatit à base de cyanex302	Tm_3^+	82,5
[247]	(AXAD-2-DHP)	2,3-Dihydroxypyridine imprégnée Sur la XAD-2	Condition optimale	Cd: 6,8 Cu: 25,8
[248]	[248]	L'acide 2-(p-vinylbenzylamino)- Alkanoïque + DVB-Styrène	Condition optimale	Cu: 0,26 Zn: 0,22
[248]	[248]	DMG+ 4-vinyl pyridine + Styrène + DVB	Condition optimale	Pd: 21,5
[248]	[248]	Méthacrylate de Cu(II) + pyridine + 4-vinyl pyridine + EGDMA	Condition optimale	Cu: 3,28

III- Traitement d'un déchet solide mis en solution par l'acide PEIMPA

Le nouveau polymère PEIMPA est utilisé dans une extraction liquide - solide pour le traitement d'un déchet solide, après sa mise en solution par l'acide nitrique, dans les mêmes conditions que celles adoptées lors de l'extraction du Zn(II) et du même déchet par la XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure (53). La figure (54) donne l'évolution des rendements d'extraction des différents cations en fonction du pH initial. Le tableau (13) donne les valeurs mesurées de pH des solutions initiales de déchet et ceux d'après traitement par le PEIMPA.

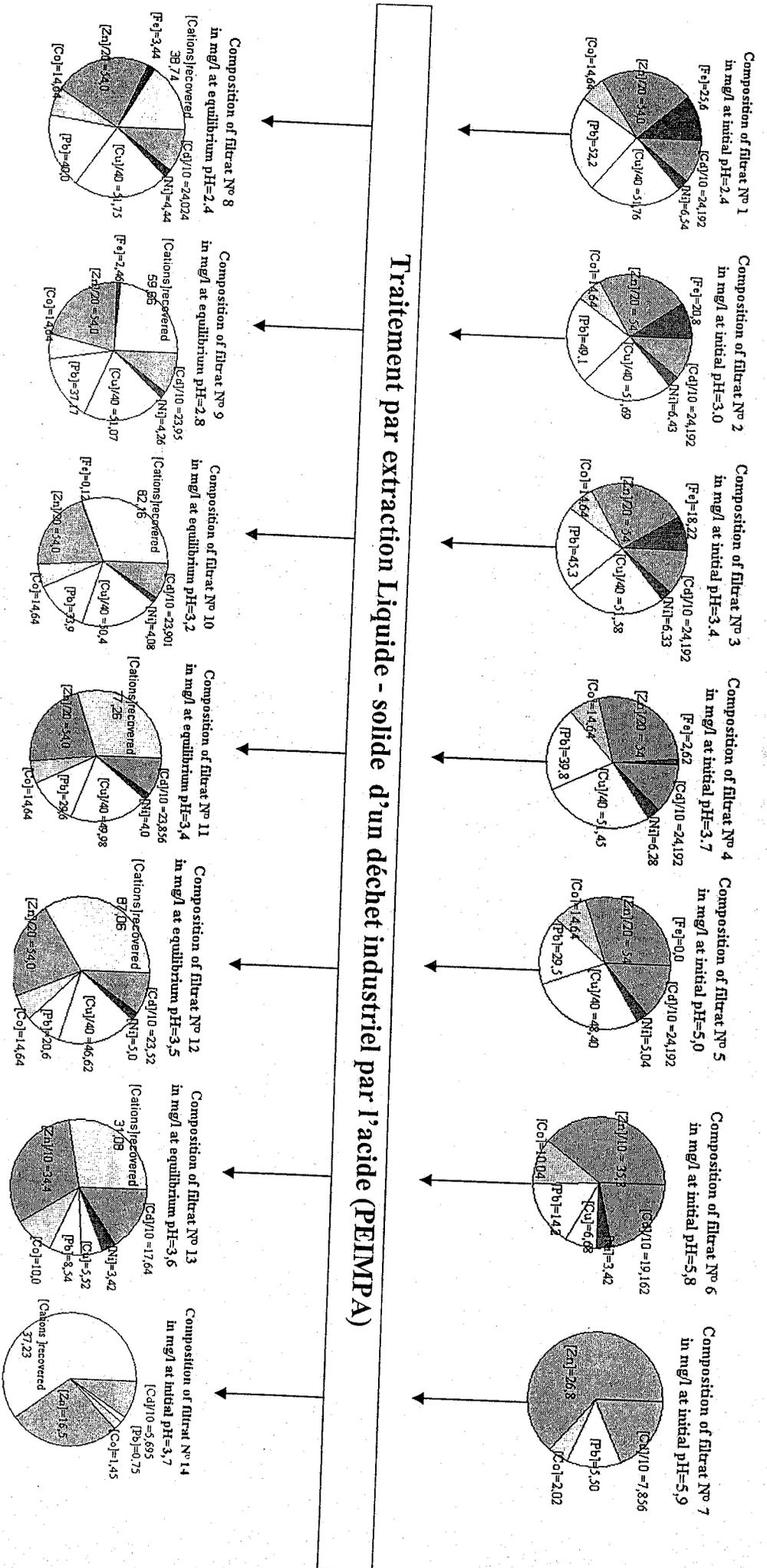


Fig. 53: Schéma de procédé d'extraction de Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) et de Zn(II) à partir d'une solution d'un déchet industriel par l'acide PEIMPA.

Des deux figures (53, 54) et du tableau (13) et dans nos conditions de travail, on trouve que:

N° de la solution	pH initial (pH _i)	pH à l'équilibre (pH _e)
1	2,4	2,4
2	3,0	2,8
3	3,4	3,2
4	3,7	3,4
5	5,0	3,5
6	5,8	3,6
7	5,9	3,7

Tableau 13: valeurs de pH des phases aqueuses avant et après extractions.

Fig. 54-2: Agrandissement de la figure 54-1 des rendements d'extraction des cations Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺ par l'acide PEIMPA en fonction du pH initial

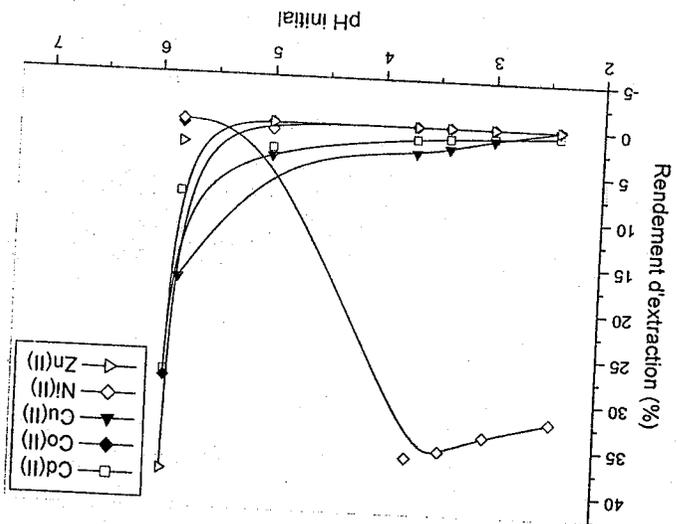
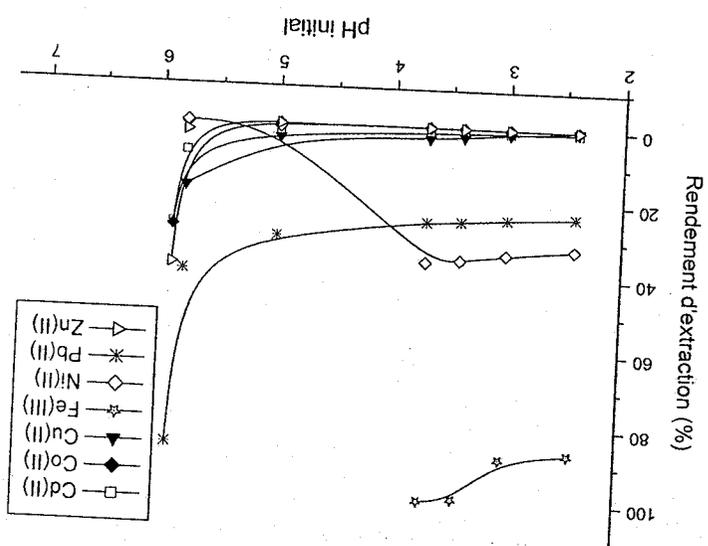


Fig. 54-1: Rendement d'extraction des cations Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ et Zn²⁺ par l'acide PEIMPA en fonction du pH initial



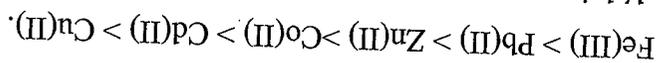
- Pour tous les cations {Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni, Fe(III), Pb(II) et Zn(II)} le rendement d'extraction augmente avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse sauf pour le Ni(II) ou le rendement chute de 36,3% à 0,8% lorsque le pH initial varie de 3,7 à 5 ; Ce rendement s'annule à pH = 5,8.

- L'avancement de l'extraction rend la phase aqueuse plus acide,

- La sélectivité d'extraction dépend du pH. On observe, par exemple, que le Ni^{2+} est mieux extrait que Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} à n'importe quel pH $\leq 3,7$, à des pH supérieurs il devient le plus moins extrait,

- Le Fe(III) est le plus extrait par la XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA à n'importe quel pH initial dans l'intervalle [2,4 - 5,9],

- L'extraction des différents cations à partir de solutions moins acides se fait suivant l'ordre décroissant suivant:



De ces remarques on peut déduire que:

- L'extraction des cations Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) se fait essentiellement par échange cationique avec libération de H^+ du D₂EHPA dans la phase aqueuse,

- La chute du rendement d'extraction de Ni^{2+} peut être attribuée à une forte compétitivité entre tous les cations et le Ni^{2+} au cours de l'extraction ou à l'instabilité des complexes Ni-acide PEIMPA dans les milieux moins acides.

- L'acide PEIMPA est très sélective pour le Fe(III).

I - Etude par IRTF de l'interaction acide PEIMPA/Cations de métaux

La comparaison entre les deux spectres IRTF de l'acide PEIMPA seul (avant extraction) et du même acide après être mis en contact avec la solution de déchet industriel et formation de complexes entre le PEIMPA et les différents cations métalliques (tableau 14, spectre 14 en annexe) montre :

- Un important déplacement de la position d'absorption de la bande $P=O$ de 1172 à 1108 cm^{-1} . Ce déplacement vers des nombres d'ondes inférieures indique la formation de complexes

avec les différents cations, de la phase aqueuse, dans la phase solide ($P = O \rightarrow Metal$) [39].

- Un déplacement de la bande de déformation de la liaison N-H de 1080 à 1040 cm^{-1} ce qui indique que les groupements NH utilisent leurs doublets électroniques libres pour complexer les cations métalliques présentes en phase aqueuse.

Tableau 14: Attributions des bandes IRTF de l'acide PEIMPA seul et après utilisation dans le traitement du déchet industriel

Acide PEIMPA	Acide PEIMPA - Cations	Attribution
3400-3250	3000-3250	Elongation de C-H de CH ₂ de N-H en présence de H ₂ O
2950	2950	Elongation de C-H de CH ₂
1464	1464	Déformation de C-H de CH ₂
1080	1040	Déformation de N-H
2372	2370	Elongation de P-OH
1172	1108	Elongation de P=O
1050, 950	1020, 950	Elongation de C-N

2- Etude du mode de rétention

Pour expliciter et décrire quantitativement la distribution des cations du déchet industriel entre la phase aqueuse et l'échangeur de cations, l'acide PEIMPA, on admet généralement qu'il s'agit d'un processus de sorption, cette supposition étant justifiée pour des matériaux tels que les argiles, résines et d'autres composés solides, insolubles dans l'eau, qui manifestent en même temps des propriétés d'échange ioniques et de sorption physique. Les traitements mathématiques applicables aboutissent généralement à des isothermes modifiées de Langmuir ou de Freundlich [112, 113, 230, 236, 249, 250].

Le terme sorption regroupe tous les phénomènes pouvant avoir lieu au cours de l'interaction entre un extractant solide et une solution contenant un ou plusieurs ions métalliques. Ces phénomènes peuvent être des adsorptions physiques ou chimiques, échanges d'ions, etc. Dans le cas des polymères organiques, outre l'échange ionique et la diffusion dans les pores et entre les grains, il pouvait avoir, aussi une adsorption physique.

L'isotherme modifiée de Langmuir est donnée par la relation qui exprime la variation de D en fonction de fraction ionique du cation métallique dans la phase aqueuse (équation 38).

$$D = (X_{\text{res}} C_{\text{B}}) / (X_{\text{sol}} C_0) \quad (\text{L/Kg}) \quad (38)$$

$$D = [M_{\text{H}^+}]_{\text{res}} / [M_{\text{H}^+}]_{\text{sol}} \quad (39)$$

X_{res} et X_{sol} représentent les fractions ioniques X du métal dans la phase résine et aqueuse, respectivement.

$$X_{\text{res}} = [M_{\text{H}^+}]_{\text{res}} / C_{\text{B}} \text{ et } X_{\text{sol}} = [M_{\text{H}^+}]_{\text{sol}} / C_0 \quad (40)$$

C_{B} : Capacité totale de sorption du polymère en milliequivalent/g

C_0 : Concentration initial du métal dans la phase aqueuse (milliequivalent/ml).

Pour le cation Fe(III) qui est présent, après extraction, en fractions ioniques faibles dans la phase aqueuse, on constate une bonne linéarité de la fonction $1/D = f(X_{sol})$ (figure 55), résultat attendu dans le cas d'une isotherme type Langmuir.

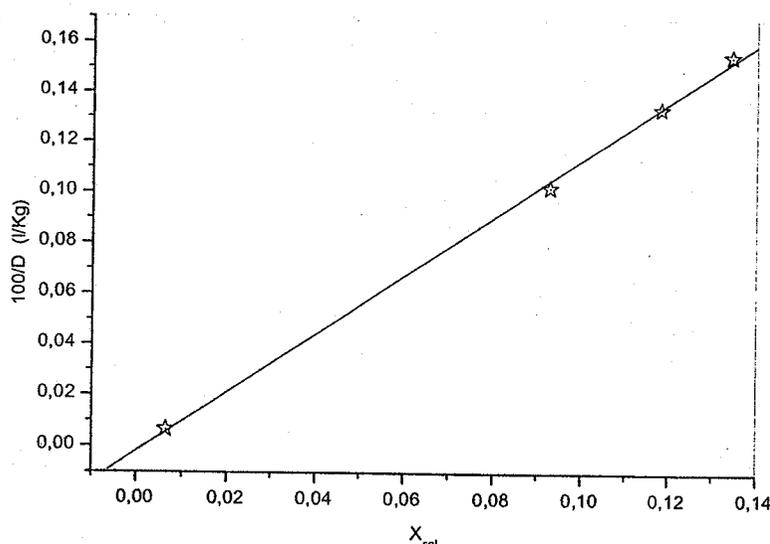


Fig. 55: Isotherme d'extraction de Fe (III) par l'acide PEIMPA.
Variation de $1/D$ en fonction de X_{sol} .

Ce résultat suggère que dans nos conditions de travail l'extraction de Fe^{3+} est régie par une adsorption en monocouche, en plus de l'échange cationique de Fe^{3+} de la solution aqueuse contre le ou les protons de l'acide PEIMPA, phénomène prouvé par l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse avec l'avancement de l'extraction, tableau (13).

Pour les cations Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) les conditions initiales conduit à des $X_{sol} \approx 1$. Avec des $X_{sol} \approx 1$, l'isotherme de Langmuir ne peut pas être appliquée.

3- Modélisation par le plan factoriel de type 2^2

Les effets du rapport molaire X_{sol} (X_{sol} est égale au rapport de la concentration du cation dans la phase aqueuse après traitement par l'acide PEIMPA sur la concentration initiale du même cation dans la phase aqueuse) et le pH de la solution aqueuse après traitement par l'acide PEIMPA peuvent être estimés, en exprimant le $1/D$ (D = coefficient de partage) par la relation [251 - 253]

$$1/D = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_{12}X_1X_2 \quad (41)$$

Cette expression est déterminée par la méthode de la régression linéaire dite «des moindres carrés» en se basant sur les résultats expérimentaux de la figure (53). X_1 et X_2 sont des variables réduites, calculées à partir des variables réelles par les équations :

$$X_1 = [\text{pH}_e - (\text{pH}_{e(\text{max})} + \text{pH}_{e(\text{min})})/2] / [(\text{pH}_{e(\text{max})} - \text{pH}_{e(\text{min})}) / 2] \quad (42)$$

$$X_2 = [X_{\text{sol}} - (X_{\text{sol}(\text{max})} + X_{\text{sol}(\text{min})}) / 2] / [(X_{\text{sol}(\text{max})} - X_{\text{sol}(\text{min})}) / 2] \quad (43)$$

Les indices min et max, désignent respectivement les valeurs minimales et maximales des paramètres pH et rapport molaire (X_{sol}) dans le domaine étudié. Dans ce domaine de conditions opératoires, les valeurs des variables réduites X_1 et X_2 varient entre -1 et +1. Les expressions des $1/D$ sont données dans le tableau (15). Les coefficients A_1 et A_2 représentent, respectivement les effets des variables pH et X_{sol} . Leurs valeurs absolues et leurs signes indiquent, respectivement l'importance et la nature de l'effet exercé.

Un coefficient de signe positif indique que l'augmentation du paramètre correspondant engendre une augmentation dans la fonction considérée ($1/D$) et inversement dans le ou le signe est négatif. Le coefficient A_{12} est un terme d'interactions qui montre l'influence combinée des deux paramètres (pH et X_{sol}). Les équations trouvées et les signes des variables réelles considérées sont respectivement présentées dans les tableaux (15) et (16).

L'expression de $1/D$ du Fe(III) en fonction de X_1 et X_2 n'a pas été calculée car le D est très élevé et $1/D \approx 0$.

Tableau 15: Expression de $1/D$ en fonction de variables réduites et réelles.

Cations	Expressions de $1/D$
Cd(II)	* $1/D = -0,1855 + 0,5915 X_1 + 1,2486 X_2 - 0,9584 X_1 X_2$ ** $1/D = -160,4491 + 42,437 \text{pH}_e + 164,470 X_{\text{sol}} - 43,342 X_{\text{sol}} \cdot \text{pH}_e$
Co(II)	* $1/D = 0,4434 - 0,3049 X_1 - 1,1048 X_2 + 0,1371 X_1 X_2$ ** $1/D = 24,7383 - 7,16 \text{pH}_e - 24,0124 X_{\text{sol}} + 7,0167 X_{\text{sol}} \cdot \text{pH}_e$
Cu(II)	* $1/D = 0,1797 - 0,0695 X_1 + 0,1212 X_2 + 0,304 X_1 X_2$ ** $1/D = 5,1822 - 1,5435 \text{pH}_e - 3,632 X_{\text{sol}} + 1,1865 X_{\text{sol}} \cdot \text{pH}_e$
Ni(II)	* $1/D = 6,2224 - 4,9057 X_1 + 7,3928 X_2 - 7,1072 X_1 X_2$ ** $1/D = -168,1540 + 47,3715 \text{pH}_e + 244,4811 X_{\text{sol}} - 68,4187 X_{\text{sol}} \cdot \text{pH}_e$
Pb(II)	* $1/D = 0,0847 - 0,0803 X_1 - 0,0673 X_2 + 0,0650 X_1 X_2$ ** $1/D = 1,7725 - 0,4945 \text{pH}_e - 2,1895 X_{\text{sol}} + 0,6114 X_{\text{sol}} \cdot \text{pH}_e$
Zn(II)	* $1/D = -11,2344 + 11,3627 X_1 + 12,9718 X_2 - 12,8595 X_1 X_2$ ** $1/D = -626,3538 + 169,1887 \text{pH}_e + 648,9227 X_{\text{sol}} - 175,2214 X_{\text{sol}} \cdot \text{pH}_e$

* Variable réduite ** Variable réelle

De ces équations, on voit que l'influence de pH, X_{sol} et de leurs effets combinés varie d'un élément à un autre. On remarque aussi que

- L'impact du rapport molaire est plus important pour tous les cations,
- Les effets de pH et X_{sol} sont, pour tous les cations, dans le même sens. Ils ont des valeurs positives dans le cas des cations Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} et négatives pour le cation Pb^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} .
- L'effet combiné de pH et X_{sol} est positif pour les cations Co^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} et négatif pour Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} .

Tableau 16: Signes des variables pH, X_{sol} et pH. X_{sol}

Cation	pH	X_{sol}	pH. X_{sol}
Cd(II)	+	+	-
Ni(II)	+	+	-
Zn(II)	+	+	-
Co(II)	-	-	+
Cu(II)	-	-	+
Pb(II)	-	-	+

La comparaison de ces résultats de modélisation avec l'évolution réelle des rendements d'extraction des différents cations montre que :

- Pour le nickel (II), c'est l'influence des variables pH et X_{sol} séparées qui contrôle la variation dans le rendement.
- Pour le reste des cations {Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II)}, c'est l'effet des deux paramètres combinés qui contrôle l'évolution des rendements.

D. ETUDE COMPARATIVE DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE ENTRE UNE RESINE INERTE IMPREGNEE ET UN POLYMERE FONCTIONNALISE

1- Extraction de Zn(II) à partir d'une solution acétate

1-a. Temps d'équilibre

La figure (56) donnant les deux courbes cinétiques d'extraction de Zn^{2+} par la XAD-1180 imprégnée de D_2EHPA puis par l'acide PEIMPA dans le même repère, permet de montrer que par la résine XAD-1180 imprégnée par le D_2EHPA on atteint plus rapidement le maximum d'extraction de Zn^{2+} . Après ce temps le rendement diminue légèrement. Avec l'acide PEIMPA, le temps d'équilibre est supérieur et coïncide avec le temps donnant l'extraction maximale.

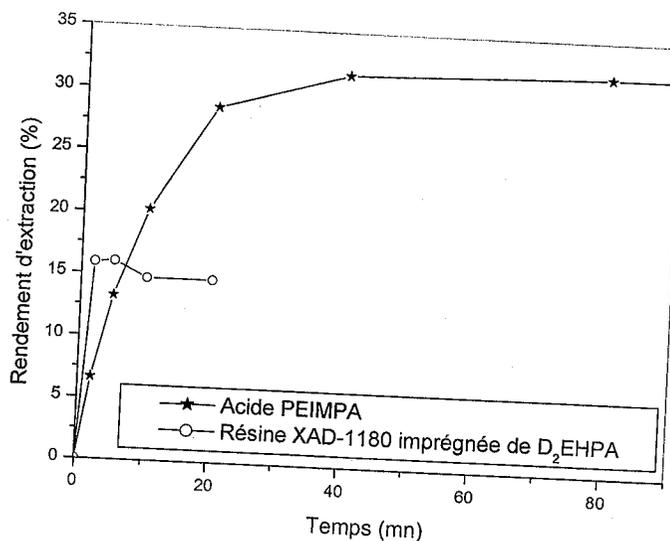


Fig. 56: Evolution du rendement d'extraction du Zinc (II) par la XAD-1180/ D_2EHPA et par le PEIMPA en fonction du temps

Korn et ses collaborateurs [131], pour la résine XAD-7 et la Dowex imprégnée séparément par l'alizarine rouge S (sodium 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonate, ARS), trouvaient des temps d'équilibres égaux à 5 et 60 minutes respectivement, deux temps comparables à ce que nous avons trouvé pour la résine XAD-1180 et l'acide PEIMPA.

La grande différence entre les temps d'agitation pour ces deux systèmes peut être expliquée par la nature du processus de fonctionnalisation, pour la polyéthylèneimine contenant des groupements amines primaires, secondaires et tertiaires actifs (basiques), l'introduction par greffage d'un nouveau groupement actif (acide) induit des interactions internes (liaisons

hydrogène) qui rend plus difficile la complexation des cations métalliques. Par contre, pour la XAD-1180 (absence de cite actif) la fonctionnalisation se fait seulement par interaction physique [39, 131] et le D₂EHPA restera libre pour complexer les solutés.

1-b. Effet du pH

La figure (57) suivante montre que la variation du pH à l'équilibre induit une augmentation dans l'extraction du Zn²⁺ plus importante par l'acide PEIMPA que par la résine XAD-1180. Pour les deux extractants, l'avancement du rendement d'extraction est accompagné par l'acidification de la phase aqueuse.

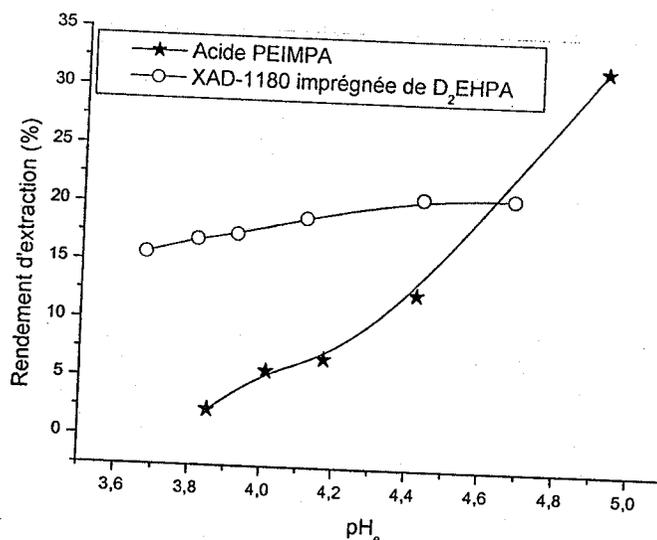


Fig. 57: Evolution du rendement d'extraction de Zn²⁺ par la XAD-1180/D₂EHPA et par le PEIMPA, en fonction de pH à l'équilibre

La différence du comportement des deux matériaux vis-à-vis de la variation du pH de la phase aqueuse peut être affectée à la différence structurale des deux extractants. Pour la XAD-1180 imprégnée, la diminution de l'acidité du milieu favorise la libération de l'unique proton que contient le D₂EHPA ce qui engendre un anion avec une seule charge négative capable de complexer le Zn²⁺. Pour le PEIMPA, la diminution de l'acidité du milieu induit deux phénomènes.

- Le premier phénomène est similaire à celui observé avec la XAD-1180/D₂EHPA avec la différence qu'ici, le PEIMPA peut libérer deux protons.
- Le deuxième phénomène consiste à la déprotonation des fonctions amines de l'acide PEIMPA ce qui les rend plus apte à complexer plus de Zn²⁺.

La variation du Log D en fonction du pH à l'équilibre pour les deux extractants, lors du traitement du rejet, est représentée dans les figures (58) et (59) suivantes:

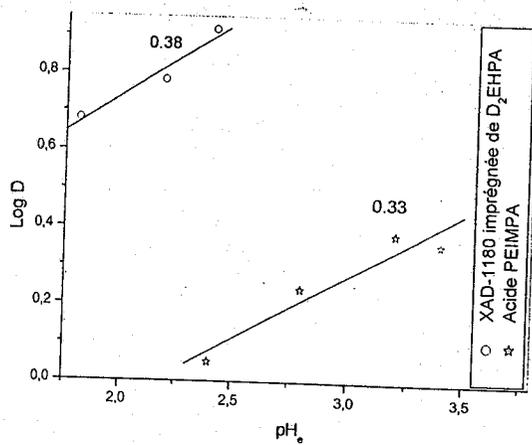


Fig. 58 : Evolution du Log D d'extraction de Zn(II) en fonction du pH à l'équilibre

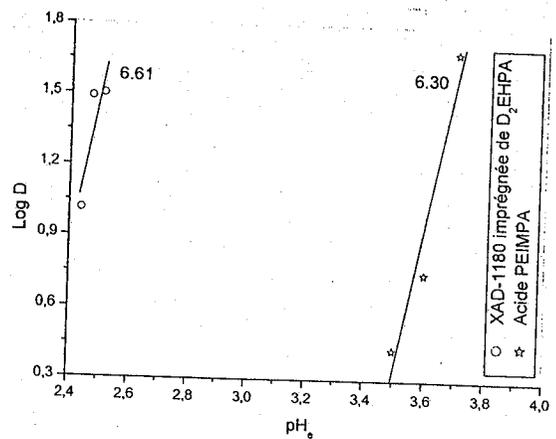


Fig. 59: Evolution du Log D d'extraction de Zn(II) D fonction du pH à l'équilibre

Des deux figures (58) et (59), on remarque que les pentes faibles (0,38 et 0,33) des droites obtenues pour les deux extractants (XAD-1180-D₂EHPA et PEIMPA) correspondent à un domaine de pH simultanément inférieur aux pH maxima de rétention. Par contre dans les domaines de pH englobant les pH maxima de rétention, les pentes deviennent plus grandes (6,61 et 6,30) soit dans rapport d'augmentation de 17,4 et 19,1 respectivement. Ceci nous mène à conclure que les domaines de rétentions maxima de cations par les deux extractants, issus d'un rejet solide, doivent être rigoureusement contrôlés en pH au vu des rapports de pentes très importants. Sur les solutions synthétiques contenant un seul cation (Zn²⁺ par exemple), on obtient une seule droite donnant une seule pente, dans un domaine de pH assez large [97].

1-c. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

On observe sur la figure (60) que la présence d'acétate de sodium, en milieu aqueux, affecte plus l'acide PEIMPA en rendant le milieu plus favorable à l'extraction de Zn²⁺ dans l'intervalle [0,00762 – 0,04M]. Pour la XAD-1180, l'effet est moindre.

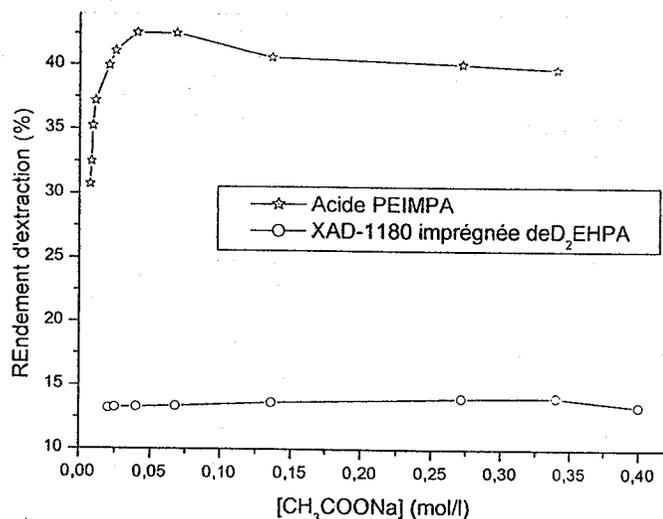


Fig. 60: Effet de l'ajout de CH₃COONa sur le rendement d'extraction de Zn²⁺

2- Traitement du déchet solide mis en solution

2-a. Comportement

La comparaison entre l'acide PEIMPA et la résine XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA dans le traitement du déchet industriel, contenant les cations Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ et Zn²⁺, mis en solution par l'acide nitrique (HNO₃) 65% et en fonction des pH initiaux des solutions à traiter (figures 61 - 67) montre que :

- Le Cd(II), Co(II) sont mieux extraits par l'acide PEIMPA à faible pH (pH ≥ 5,8). A partir de solutions très ou peu acides (pH_i < 5,20), la XAD-1180 est plus efficace que le PEIMPA mais les rendements d'extraction ne dépassent pas les 5%.
- Le Zn(II) est mieux extrait par l'acide PEIMPA à faible pH (pH = 5,9). A partir de solutions très ou peu acide (pH < 5,8), la XAD-1180 est plus efficace que le PEIMPA avec un rendement d'extraction maximale égale à 15,43%.
- Le Pb(II) est mieux retenu par l'acide PEIMPA quelque soit le pH dans l'intervalle [2,4 - 5,9]. Le rendement d'extraction atteint les 86%, par contre avec la XAD-1180 il ne dépasse pas 8,14%.
- Le Cu(II) est mieux extrait par la XAD-1180 imprégnée du D₂EHPA quelque soit le pH dans l'intervalle [2,4 - 5,71]. Le rendement d'extraction atteint les 67%, par contre avec l'acide PEIMPA il ne dépasse pas 17,4%.
- Le Fe(III) est le mieux retenu par les deux sorbants à n'importe quel pH avec des rendements proches du 100%. Dans nos conditions de travail, le Fe(III) est mieux extrait par la XAD-1180 à des pH ≤ 3,3. A des pH supérieurs l'acide PEIMPA devient plus efficace.

- Le Ni(II), contrairement au Fe(II), est mieux retenu par l'acide PEIMPA à des pH inférieurs à 4,5 avec un rendement maximal égale à 36,3%. A pH > 4,5 la XAD-1180 devient plus efficace avec un rendement ne dépassant pas 26%.
- Il est à noter que pour tous les cations, le rendement d'extraction, par le PEIMPA et la XAD-1180, augmente avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse à l'exception du Ni(II) ou le rendement d'extraction avec le PEIMPA après un pH = 3,7 diminue rapidement pour devenir nul à pH = 5,8.

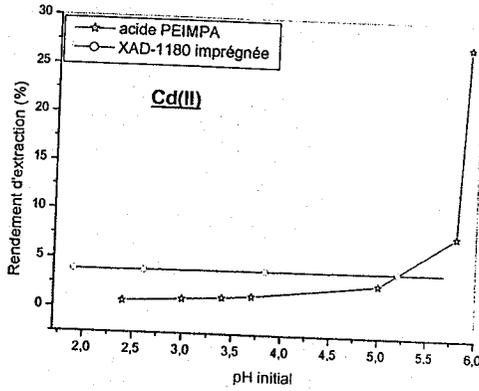


Fig. 61: Rendement d'extraction de Cd(II) fonction de pH initial

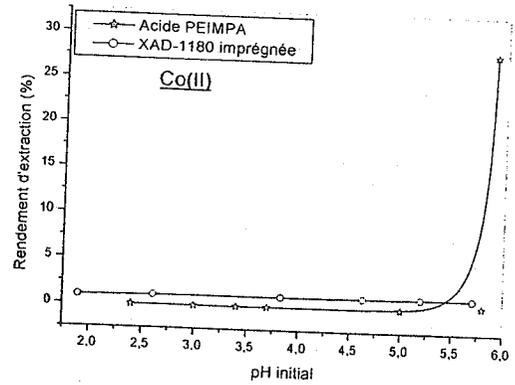


Fig. 62: Rendement d'extraction de Co(II) fonction de pH initial

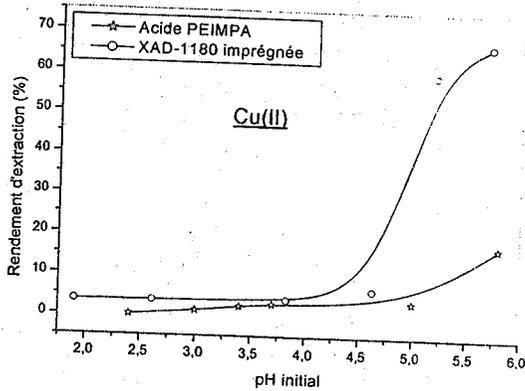


Fig. 63: Rendement d'extraction de Cu(II) fonction de pH initial

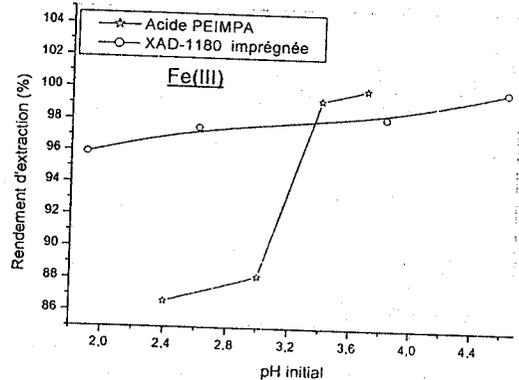


Fig. 64: Rendement d'extraction de Fe(III) fonction de pH initial

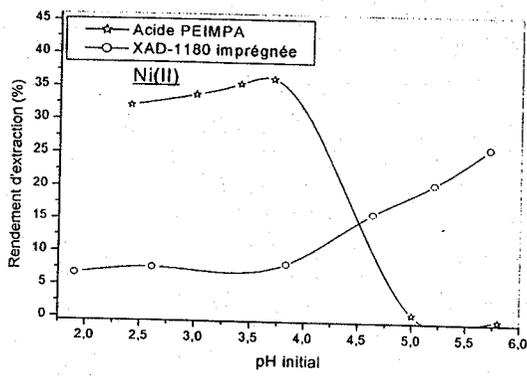


Fig. 65: Rendement d'extraction de Ni(II) fonction de pH initial

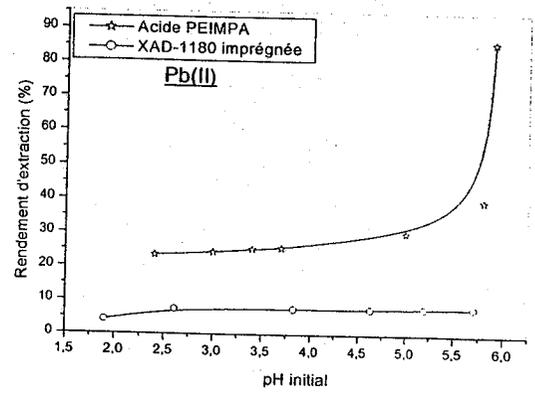


Fig. 66: Rendement d'extraction de Pb(II) fonction de pH initial

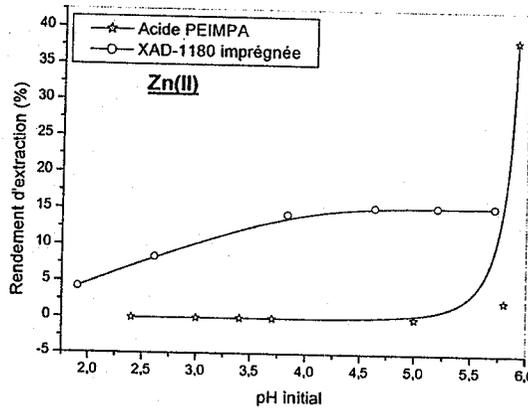


Fig. 67: Rendement d'extraction de Zn(II) fonction de pH initial

2-b- Capacité de sorption

De la figure (68), qui présente la variation dans la quantité de cations métalliques en milligramme retenue par gramme d'extractants, on remarque:

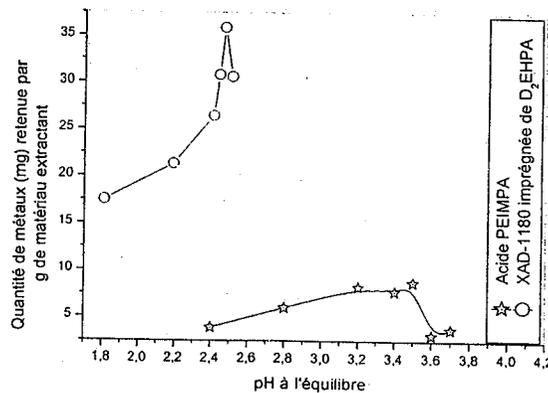


Fig. 68: Capacité de sorption des deux extractants

- La capacité de sorption maximale de l'acide PEIMPA pour l'ensemble des cations présents dans le rejet est de 8.71 mg/g, à $pH_i = 5.0$. Cette valeur est très petite devant celle trouvée avec le Zinc seul (86 mg/g), à $pH_i = 6.64$, soit 1/10. Ce qui nous conduit à conclure que le comportement d'un mélange de cations issu d'une solution réelle en milieu nitrique est différent de celui obtenu avec un seul élément présent dans une solution synthétique en milieu acétate.
- Pour l'acide PEIMPA le maximum d'extraction correspond à $pHe = 3,5$, en partant d'un pH initial de 5.
- Pour la XAD -1180 imprégnée de D_2EHPA , le maximum d'extraction est obtenu pour un pH équilibre de 2,5, en partant d'un pH initial de 5,2.
- La polyamine joue un double rôle: celui d'un extractant échangeur d'ion par le groupement $P(O)(OH)_2$ et d'un extractant solvatant par le doublet libre sur l'azote de la fonction amine $-CH_2-N/$. En plus il est mis en évidence le phénomène d'adsorption.
- Pour les deux extractants, le pH au maximum de sorption ne coïncide pas au pH où le fer est entièrement retenu.

CONCLUSIONS

1- Les études spectroscopiques IRTF et RMN (^1H , ^{13}C et ^{31}P) des différents matériaux préparés (les XAD imprégnées de D_2EHPA et l'acide PEIMPA avant et après contact avec les solutions aqueuses des cations métalliques) montrent que :

- L'imprégnation des résines XAD-4, XAD-7 et XAD-1180 avec le D_2EHPA se fait par une adsorption physique,
- La sorption des cations métalliques de la phase aqueuse se fait par échange cationique avec les protons acides du D_2EHPA adsorbé ou greffé sur les polymères choisis (Amberlite XAD et Polyéthylènimine, Lupasol P) et/ou par adsorption sur la phase solide.

2- L'application des trois résines imprégnées par le D_2EHPA dans l'extraction de Zn(II) à partir d'un milieu aqueux acétate a montré que :

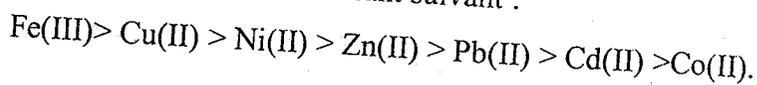
- La résine XAD-1180 est la plus rapide à atteindre son maximum de sorption,
- Pour les trois résines, et dans les mêmes conditions, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation des quantités utilisées des résines imprégnées, mais pas avec la même intensité. Pour des extractions avec des masses faibles de résines [0,1 à 0,125g], c'est l'utilisation de la XAD-4 qui est plus rentable. Lorsque les masses de résines imprégnées dépassent 0,15 g, c'est la XAD-1180 qui devient plus performante,
- La présence d'acétate de sodium [0,05 M – 0,4 M], en milieu aqueux, défavorise l'extraction de Zn^{2+} par les deux résines XAD-7 et XAD-4 imprégnées. Avec la XAD-1180, le rendement augmente lorsque la concentration d'acétate de sodium varie de 0,07 à 0,13 M, puis diminue lorsque cette dernière varie de 0,13 M à 0,4 M,
- La variation du pH du milieu aqueux est importante pour les trois résines, dans l'ordre :



- Dans nos conditions de travail, la résine XAD-1180 présente une meilleure surface spécifique utile par rapport aux deux autres résines.

3- L'application de la résine XAD-1180 imprégnée par le D_2EHPA dans le traitement d'un déchet solide industriel mis en solution par l'acide nitrique a montré que :

- La XAD-1180 imprégnée de D_2EHPA est très sélectif pour le fer à n'importe quel pH.
- Le rendement d'extraction de Zn diminue nettement en présence d'autres cations concurrentiels qui sont aussi extraits. Ce Résultat est attendu vu que la résine présente une meilleure sélectivité en vers d'autres cations. La résine est sélective aux cations du déchet industriel dans l'ordre décroissant suivant :



4- L'application de l'acide PEIMPA dans le traitement d'un déchet solide industriel mis en solution par l'acide nitrique a montré que :

- L'acide PEIMPA est très sélectif pour le fer à n'importe quel pH,
- Dans nos conditions de travail l'extraction, de Fe(III) est gouvernée par une adsorption en mono couche en plus de l'échange ionique,
- Le Co(II) et le Zn(II) n'a pas été extrait à $pH_i \leq 5,0$, le Ni(II) a été mieux extrait à partir de milieu moins acide,
- En fonction des pH initiaux, les cations présents dans la phase aqueuse ont été extraits dans l'ordre croissant suivant :

- (1) Cu (II) < Cd (II) < Pb (II) < Ni (II) < Fe (III) à $pH_i = 2,4$,
- (2) Cd (II) < Cu (II) < Pb (II) < Ni (II) < Fe (III) à $pH_i = 3,0, 3,4$ et $3,7$,
- (3) Ni (II) < Cd (II) < Cu (II) < Pb (II) à $pH_i = 5,0$,
- (4) Ni (II) < Co (II) < Zn (II) < Cd (II) < Cu (II) < Pb (II) à $pH_i = 5,8$,
- (5) Cd (II) < Co (II) < Zn (II) < Pb (II) à $pH_i = 5,9$.

5- La comparaison entre la résine XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA et l'acide PEIMPA dans le traitement du déchet industriel montre que :

- Le Pb(II) est mieux retenu par l'acide PEIMPA dans le domaine de pH [2,4 – 5,9],
- Le Cu(II) est mieux extrait par la XAD-1180 imprégnée du D₂EHPA quelque soit le pH dans l'intervalle [2.4 – 5.71],
- Pour l'acide PEIMPA le maximum d'extraction correspond à $pH_e = 3,5$, soit un pH initial de 5,0 ($\Delta pH = 1,5$).
- Pour la XAD -1180, le maximum d'extraction est obtenu pour un pH équilibre de 2.5, soit un pH initial de 5,20 ($\Delta pH = 2,7$).
- Pour les deux matériaux extractants, le pH du maximum de sorption ne correspond pas au pH dont le fer est entièrement retenu.
- Avec une solution réelle et lors d'une extraction liquide – solide, le contrôle de pH est très important. Une légère variation de pH peut induire une grande variation de rendement.

Références Bibliographiques

- 1- S. Hideo, K. Yoshikazu et col.; *International Journal of Polymeric Materials* 54(4), p. 257, (2005).
- 2- J. Dissing, O. Dahl et O. Svensmark; *Biochimia et Biophysica Acta*, 569, p.159, (1979).
- 3- D. Krehan , B. Frølund , P. Krogsgaard-Larsen et col.; *Neurochemistry International* 42 p. 561, (2003).
- 4- H. Lu, C. E. Berkman ; *Bioorganic and Medicinal Chemistry* 9(2), p. 395, (2001).
- 5- A. El Hadri, P. Maldivi, G. Leclerc et col.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 3(9), p. 1183, (1995).
- 6- R. Niemi, P. Turhanen et col.; *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 11(2), p. 173, (2000).
- 7- V. Marino, D. A. S. Parker, D. I. B. Kerr; *Archives of Pharmacology* 357(4), p. 408, (1998).
- 8- R. Osiecka, K. M. Janas; *Physiology and Biochemistry* 36(11), p. 805, (1998).
- 9- M. A. DIDi, A. Elias, A. Azzouz et col.; *Science & Technologie des agents extractant organophosphorés*; Edition OPU; Algérie, (2004).
- 10- K. R. Williams; *Journal of chemical education*, 81(10), p. 1406, (2004).
- 11- K. Vercruysse-Moreira, C. Déjugnat, G. Etemad-Moghadam; *Tetrahedron* 58(28), p. 5651, (2002).
- 12- M. D. Francis, R. L. Centner; *J. Chem. Educ.* 55(12), p. 760, (1978).
- 13- D; Phillips, J. Scotney et col.; *Coloration Technology* 118 (6), p. 277, (2002).
- 14- P. J. Forth, E. M. B. A. jeunieux et col.; *U. S. Patent ; AN 2002 :736354, CAN 137 :249528*, (2002).
- 15- T. Umeda, K. HIROSE, H. Kisshioka; *Jap. Patent; AN 1997:587228, CAN 127:264157*, (1997).
- 16- H. Kuwamoto, S. Iwado, Y. Koga and col.; *Ger. Offen.; AN 1988:425124, CAN 109:25124*, (1988).
- 17- M. Kanayama, R. Kizawa, H. Tada; ; *Jap. Patent; AN 2003:907379, CAN 139:382951*, (2003).
- 18- R. R. Navarro, S. Wada, K. Tatsumi; *separation science and technology* 38(10), p. 2327, (2003).
- 19- R. R. Navarro, K. Tatsumi; *separation science and technology* 37(1), p. 203, (2002).
- 20- H. Amar, J. Benzakour, D. Villemin et col.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 558, p. 131 (2003).
- 21- S. Rajendran, B. V. Apparao, N. Palaniswamy et col.; *Corrosion Science* 43(7), p. 1345,(2001).
- 22- M. C. Lafont, N. Pebere, G. Chatainier, J. Roy et col.; *Corrosion Science* 37(11), p. 1823, (1995).
- 23- S. Rajendran, B.V. Apparao et col.; *Anti-Corrosion Methods and Materials* 47(6), p. 359, (2000).
- 24- G. Gunasekaran, R. Natarajan et col.; *Anti-Corrosion Methods and Materials* 44(4), p. 248, (1997).
- 25- M. Takeuchi, S. Tanaka et M. Yamawaki; *Journal of Nuclear Materials* 247, p. 203, (1997).
- 26- S. V. Bandekar, P.M. Dhadke; *Talanta* 46(5), p. 1181, (1998).
- 27- J. N. Mathur; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250(1), p. 123, (2001).
- 28- J. Saji, R. L. Mundlapudi; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77(10), p. 1149, (2002).
- 29- D. K. Singh, H. Singh et col.; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250(1), p. 123 (2001).
- 30- D. Fontana, P. Kulkarni, L. Pietrelli; *Hydrometallurgy* 77(3-4), p. 219, (2005).
- 31- M. Merdivan, M. R. Buchmeiser, G. Bonn; *Analytica Chimica Acta* 402, p. 91, (1999).

- 33- M.T. Draa, T. Belaid, M. Benamor; Separation and Purification Technology 40, p. 77, (2004).
- 34- P.A. Riveros; Hydrometallurgy 72 (2004) 279-290
- 35- R. K. Singh et P. M. Dhadke; J. Serb. Chem. Soc. 67(1), p. 41, (2002).
- 36- J. S. Park, C. Han, J. Y. Lee, et col.; Separation and Purification Technology 43, p. 111, (2005).
- 37- R. S. Juang; Proc. Natl. Sci. Coun. ROC(A), 23(3), , p. 353, (1999).
- 38- F. Mathew; Actualité chimique (EC) 7, p. 19, (1996).
- 39- J. L. Cortina et col.; Reactive & Functional Polymers 32, p. 221, (1997).
- 40- Z. H. Wang, G. X. Ma, J. Lu, W. P. Liao, D. Q. Li; Hydrometallurgy 66, p.95, (2002).
- 41- A. Azzouz, Physicochimie des tamis moléculaires, Edition OPU-Algérie, (1994).
- 42- A. Warshawsky, Manuscript first received by the institution of Mining and Metallurgy, Johannesburg South Africa on 7 December, (1972).
- 43- J. L. Cortina et col.; Hydrometallurgy '94, SCI, Chapman & Hall, p. 725, (1994).
- 44- Catalogue Fluka, chemika, biochemika analytika, (1997/1998).
- 45- N. Belkhouche, M. A Didi et D. Villemin; Solvent Extraction and Ion Exchange 23, p. 1, (2005).
- 46- P. K. Tewati, A. K. Singh; Talanta 56, p. 735, (2002).
- 47- K. Kazuo, Y. Kazuhiro et col.; J. of Chemical Engineering of Japan 29(5), p. 836, (1996).
- 48- C. Yriex et col., Rev. Sci. Eau, 9(3), p. 280-281, (1996).
- 49- R. S. Juang, et J. Y. Su, Ind. Eng. Chem. Res., 31, p. 2774, (1992).
- 50- K. L. Hubbard et col.; Reactive & Functional Polymers 36, p. 17, (1998).
- 51- E. O. Out, R. Chiarizia; Separation Science and Technology 38(12,13), p. 2619, (2003).
- 52- A. Azzouz, M. A..Didi et col.; Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés; Editio Gama, IASI - Roumanie, (1998).
- 53- S. Acharya et A. Nayak; Hydrometallurgy 19, p. 319, (1988).
- 54- H. Shaoping, W. U. Keming et L. Zhangji ; Huaxue yu Fangshe Huaxue,10(2), p. 84, (1988).
- 55- S. N. Bhattacharyya et B. Ganguly; Journal of Colloid and Interface Science 118 (1), p. 1519, (1987).
- 56- A. N. Turanov, V. K. Karandashev, A. N. Yarkovich; Radiochemistry 44(6), p. 565, (2002).
- 57- D. F. Peppard, J. R. Ferraro et G. W. Mason; J. Inorg. Nucl. Chem.7, p. 231, (1958).
- 58- A. EliAS, Thèse de doctorat d'état es-sciences, université de Tlemcen - Algérie (2003).
- 59- N. Belkhouche, Thèse de Magister, Chimie, Univ. ABB-Tlemcen-Algérie, (2001)
- 60- J. L. Cortina, N. Miralles et col.; Solvent Extr. Ion Exch. 12, p. 371, (1994).
- 61- S. K. Akita, T. Maeda et H. Takeuchi ; J. Chem. Eng. Jpn. 27, p. 126, (1994)
- 62- S. G. Luque et M. Streat ; Hydrometallurgy 11, p. 227, (1983).
- 63- G. .M. Ritcey et col.; Solvent extraction metallurgy, Ed. Elsevier, 1984. Part. I, p. 87 et p. 146, (1984)
- 64- P. Pascal, Nouveau traité de chimie organique, Vol. X, Ed. Masson et Cie, Paris, p. 930, (1956).

- INC Florida, USA, p. 439, (1982).
- 66- J. L. Cortina, N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar et col.; *Hydrometallurgy* 37(3), p. 301, (1995).
 - 67- A. A. Atia, A. M. Donia, K. Z. Elwakeel; *Separation and Purification Technology* 43, p. 43, (2005).
 - 68- W. W. Yang, G.S. Luo, X.C. Gong; *Separation and Purification Technology* 43, p. 175, (2005).
 - 69- J. Serarols, J. I. Villaescusa; *Reactive & Functional Polymers* 48, p. 53, (2001).
 - 70- N. Kabaya, M. Ardab, A. Trochimczuk, M. Streat; *Reactive & Functional Polymers* 59, p. 9, (2004).
 - 71- H. Matsunaga, A. A. Ismail, Y. Wakui et col.; *Reactive & Functional Polymers* 49, p. 189, (2001).
 - 72- J. Serarols, J. Poch, I. Villaescusa; *Reactive & Functional Polymers* 48, p. 37, (2001).
 - 73- N. Kabaya, M. Ardab, A. Trochimczuk, M. Streat; *Reactive & Functional Polymers* 59, p. 15 (2004).
 - 74- A.W. Trochimczuka, N. Kabayb, M. Ardac et col.; *Reactive & Functional Polymers* 59, P. 1, (2004).
 - 75- N. Kabaya, M. Arda, B. Saha, M. Streat; *Reactive & Functional Polymers* 54, p. 103, (2003).
 - 76- B. Sahaa, R.J. Gilla, D.G. Bailey et col.; *Reactive & Functional Polymers* 60, p. 223, (2004).
 - 76- F. Godea, E. Pehlivanb; *Journal of Hazardous Materials B* 119, p. 175, (2005).
 - 78- A. Zhanga, Y. Weia, M. Kumagaia, Y. Komab; *Journal of Alloys and Compounds* 390, p. 275, (2005).
 - 79- S. Baytaka, A. R. Türkerb; *Talanta* 65, p. 938, (2005).
 - 80- Y. S. Kim, G. In, J. M. Choi et C. W. Lee; *Bull. Korean Chem. Soc.* 21(9), p. 855, (2000).
 - 81- D. Muraviev, J. Noguerol et M. Valiente, *Hydrometallurgy* 44, p.331, (1997).
 - 82- D. Muraviev et col., *Anal. Chem.*, 69, p. 4234, (1997).
 - 83- M. K. Umarakhunov et col., *Russian Journal of Physical Chemistry*, 68(1), p.159, (1994).
 - 84- A. Seubert et col., *Journal of Chromatography A*, 782, p. 149, (1997).
 - 85- M. Murakami et col., *Anal. Commun.* 36, p. 185, (1999).
 - 86- H. Egawa et col., *Journal of Applied Polymer Science* 33, p. 1993, (1987).
 - 87- A.I. Vogel, *A Text Book of Analysis, Quantitative Inorganic Analysis, Chapter IV*, Longman: London, p. 433, (1961).
 - 88- A. Tsuguchi, A. Ohashi, S. Y. Choi et col.; *Analytical sciences* 18, p. 1227, (2002).
 - 89- V. Hatzistavros, P. Koulouridakis et N. kallithrakas-Kontos *Analytical sciences* 21, p. 823, (2005).
 - 90- Y. S. Kim, G. In et J. M. Choi; *Bull. Korean Chem. Soc.* 24(10), p. 1495, (2003).
 - 91- J. Jiang, T. D. Krauss et L. E. Brus; *J. Phys. Chem. B*, 104, p. 11936, (2000).
 - 92- G. M. Lowman, S. L. Nelson, S. M. Graves, G. F. Strouse et col.; *Langmuir*, 20, p. 2057, (2004).
 - 93- J. R. McBride, T. C. Kippeny, S. J. Pennycook et S. J. Rosenthal; *Nano Letters* 4(7), p. 1279, (2004).
 - 94- Y. C. Tseng, M. Tzolov et E. H. Sargenta *Applied Physics Letters* 81(18), P. 3446, (2002).
 - 95- M. P. Gonzales, I. Saucedo et col.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, p. 6004, (2001).
 - 96- F. de Dardel, *Techniques de l'ingénieur, Traité de Génie des procédés*, J2 783, p. 1-5 (1998).
 - 97- D. Balou, E. Fabritius, A. Gilles ; *Chimie, Tome 2* ; Ed. Ellipses (1999).

- 99- I. Narin, M. Soylak; *Talanta* 60, p. 215, (2003). 99
- 100- Lupasol Product Range, Preliminary Technical Informatio, BASF Aktiengesellschaft marketing specialty colorants, September (1996).
- 101- F. Delmas et col.; BASF A. G., Germany ; AN 1998:221137 CAN 128 :273076, (1998).
- 102- F. Delmas, et col.; Solvent extraction for the 21st century, proceeding of ISEC'99, Barcelona, Spain AN 2002:128243 CAN 136:266074, july 11-16 (1999).
- 103- M. Ehle, K. Oppenlaender; Ger. Offen.; AN 1996:121128 CAN 124 :151521, (1996).
- 104- D. Leroy, L. Martinot, P. Mignosin et col.; *Journal of applied polymer science* 88(2), p. 352, (2003).
- 105- Z. Hubicki; *Pol Hung. J. Ind. Chem.*, 16(2), p. 217, (1988).
- 106- M. T. King, R. S. Mitchell. US patent; AN 1974:510257, CAN 81:110257, (1974).
- 107- M. Tokai, G. Naka and K. Ibaraki; Jap. Patent; AN 2004:495911, CAN 141:291261 (2004).
- 108- K. Hashimoto; Jap. Patent; AN 1999:404050, CAN 131:138410 (1999).
- 109- J. R. Zeevaart, K. A. W. Louw, I. Z. Kolar et col.; *Arzneimittel Forschung*, 54(6), p. 340, (2004).
- 110- J. R. Zeevaart et col.; *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 257(1), p. 83, (2003).
- 111- V. N. Jarvis, J. R. Zeevaart, J. M. Wagener et col.; *Radiochimica Acta* 90(4), p. 237, (2002).
- 112- A. Özer, D. Özer, H. I. EKIZ; *Adsorption* 10: 317-326, (2004).
- 113- A. Sharma, K. G. Bhattacharyya; *Adsorption* 10: 327-338, (2004).
- 114- G. Csicsovszki, T. Kékesit, T. I. Tfrfk; *Hydrometallurgy* 77, p. 19, (2005).
- 115- P. R. Gogate, A. B. Pandit; *Advances in Environmental Research* 8, p. 553, (2004).
- 116- E. J. Woodhouse, S. Breyman; *Technology, & Human Values* 30(2), p. 199, (2005).
- 117- D. M. Roundhill; *Journal of Chemical Education* 81(2), p. 275, (2004).
- 118- P. A. Baghurst, A. J. McMichael, S. Tong, N. R. Wigg et col.; *Epidemiology* 6(2), p. 104, (1995).
- 119- E. C. Banks, L. E. Ferretti et D. W. Shucard; *Neurotoxicology* 18(1), p. 237, (1997).
- 120- G. P. Cobb, K. Sands, M. Waters et col.; *Environ Toxicol Chem.* 19(3), p. 600, (2000).
- 121- I. I. Kutbi, M. Ahmed, A. Saber et col.; *J. Environ Sci. Health A24*, p. 943, (1989).
- 122- Y. Ito, Y. Niiya, M. Otani, S. Sarai et S. Shima; *Toxicol Lett.* 37(2), p. 105, (1987).
- 123- R. A. Kehoe; *Food Chem. Toxicol* 25(6), p. 421, (1987).
- 124- J. R. Turnlund et col.; *The J. of Trace Elements in Experimental Medicine* 16(2-3), p. 105, (2003).
- 125- K. Best, K. McCoy, S. Gemma, R. A. Disilvestro; *Metabolism* 53(1), p. 37, (2004).
- 126- G. H. Tilstone, M. R. Macnair; *Annals of Botany* 80(6), p. 747, (1997).
- 127- A. C. Rinaldi; *BioMetals* 13(1), p. 9, (2000).
- 128- M. Arredondo, R. Uauy, M. González; *Biochimica et Biophysica Acta* 1474(2), p. 169, (2000).
- 129- D. C. Cox, S. D. P. Moore; *Journal of Bioenergetics and Biomembranes* 34(5), p. 333, (2002).
- 130- L. Gambling, S. Dunford, H. J. McArdle; *Journal of Nutritional Biochemistry* 15(6), p. 366, (2004).
- 131- M. G. A. Korn, A. S. Freitas, H. V. Jaegger et col.; *J. Braz. Chem. Soc.*; p. 212, (2004).

- 133- A. S. Prasad; *Molecular and Cellular Biochemistry* 188(1-2), p. 63, (1998).
- 134- G. Saner, Ö. D. Süoğlu et col.; *The J. of Trace Elements in Experimental Medicine* 13, p. 271, (2000).
- 135- M. P. Cuajungco, G. J. Lees; *Relevance to Human Neurodegenerative Disorders Neurobiology Disease* 4(3-4), p. 137, (1997).
- 136- A. S. Prasad; *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* 11(2-3), p. 63, (1998).
- 137- M. Yamaguchi, K. Takahashi et col.; *Toxicology and applied pharmacology* 67, p. 224, (1983).
- 138- G. H. Tilstone, M. R. Macnair; *Plant and Soil* 191(2), p. 173, (1997).
- 139- J. M. Christensen, J. Kristiansen et col.; *Toxicology Letters* 108(2-3), p. 185, (1999).
- 140- M. D. Fedorovskaya; *Biology Bulletin of the Russian Academy of Sciences* 31(6), p. 591, (2004).
- 141- T. K. Grimsrud, S. R. Berge et col.; *American Journal of Epidemiology* 156(12), p. 1123, (2002).
- 142- M. A. Saito, J. W. Moffett; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(11), p. 1943-1953, (2002).
- 143- G. J. A. Speijers, E. I. Krajnc et col.; *Food and Cosmetics Toxicology* 20(3), p. 311, (1982).
- 144- E. Szakmáry et col.; *J. of Toxicology and Environmental Health Part A* 62(5), p. 367, (2001).
- 145- M. Linnainmaa, M. Kiilunen; *Occupational Health and Industrial Medicine* 36(4), p. 167, (1997).
- 146- M. Pétrov, L. Mikhilev et col.; *Chimie Minérale; Traduction Française*, Ed. Mir, (1984).
- 147- S. H. Prankel, R. M. Nixon et C. J. C. Phillips; *Environmental Research* 94, p. 171, (2004).
- 148- M. P. Waalkes; *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 533(1-2), p. 107, (2003).
- 149- K. Nomiya et H. Nomiya; *The J. of Trace Elements in Experimental Medicine* 13, p. 155 (2000)
- 150- J. H. Canton et W. Slooff; *Ecotoxicol Environ Saf.* 6, p. 113, (1982).
- 151- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>, (1997).
- 152- K. Rustemeiera, R. Stabberta et col.; *Food and Chemical Toxicology* 40, p. 93, (2002).
- 153- J. R. Hunt, Z. K. Routhead; *Journal of the American Dietetic Association* 99(9), p. A12, (1998).
- 154- A. Ursula; *Nutrition & Food Science* 96(4), p. 5, (1996).
- 155- M. Olivares, F. Pizarro, T. Walter, M. Arredondo et col.; *Nutrition Research* 19(2), p. 179, (1999).
- 156- C. A. Swanson; *Alcohol* 30(2), p. 99, (2003).
- 157- L. Hallberg, L. Hulthén; *Blood Cells, Molecules, and Diseases* 29(3), p. 562, (2002).
- 158- V. A. Lemos, P. X. Baliza, J. S. Santos, L. S. Nunes et col.; *Talanta* 66, p. 174, (2005).
- 159- N. Demirel, M. Merdivan, N. Pirinccioglu, C. Hamamci; *Analytica Chimica Acta* 485, p. 213 (2003).
- 160- G. Guainai-Ricci, S. Rosini; *Eur. Pat.*; AN 1992:592073; CAN 117:192073 (1992)
- 161- J. L. Cortina, N. Miralles, A. Sastre et col.; *React. Polym.* 18; p. 67, (1992).
- 162- Y. Shue, C. J. F. Du, M. H. Chiou et col.; *U. S. patent*, AN 2004:142897, CAN 140:180246, (2004)

- 164- J. Rye, H. G. Kim, S. H. Won, S. M. Hwang et col.; *Kongop Hwahak*, 14(5), p. 650, (2003).
- 165- G. Pauly, F. Henry, P. Moser; *Eur. Pat.*, AN 2002:904319; CAN 137:375059, (2002)
- 166- J. L. Bonardet, S. Esteban, G. Cote; *Mathematical and Physical Sciences*, 491(Physical Adsorption Experiment, Theory and Applications), p. 579, (1997).
- 167- S. Esteban, J. L. Bonardet, G. Cote; *Special Publication - Royal Society of Chemistry 21 (Characterisation of Porous Solids IV)*, p. 467, (1997).
- 168- I. Narin, M. Tuzen, M. Soylak; *Talanta*, 63(2), p. 411, (2004).
- 169- M. Soylak, S. Saracoglu, L. Elci, M. Dogan; *Kuwait J. of Science and Engineering* 30(1), p. 95 (2003)
- 170- M. Gardner, E. Van Veen et col.; *Analytica Chimica Acta*, 501(1), p. 113, (2004).
- 171- M. Soylak, S. Saracoglu, L. Elci; *Trace Elements and Electrolytes*, 20(3), p. 160, (2003).
- 172- M. Soylak, A. U. Karatepe, L. Elci, M. Dogan; *Turkish Journal of Chemistry*, 27(2), p. 235, (2003).
- 173- S. Saracoglu, M. Soylak, L. Elci; *Analytical Letters*, 35(9), p. 1519, (2002).
- 174- M. Soylak et col.; *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82(4), p. 225 (2002).
- 175- S. Saracoglu et col.; *Canadian J. of Analytical Sciences and Spectroscopy* 46(4), p. 123, (2001).
- 176- M. I. Chen, H. M. Wang et col.; *J. of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 31(6), p. 595 (2000)
- 177- D. L. Cui; *Zhongguo Xitu Xuebao* 18(3), p. 265, (2000).
- 178- W. Jennes, L. M. T. Dicks, D. J. Verwoerd; *Journal of Applied Microbiology* 88(2), p. 349, (2000).
- 179- V. J. Shorrock, M. Chartrain, J. M. Woodley; *Tetrahedron* 60(3), p. 781, (2004).
- 180- J. Y. Houg, J. S. Liau; *Biotechnology Letters* 25(1), p. 17, (2003).
- 181- J. M. Takacs, S. Vayalakkada; *Science of Synthesis* 1, p. 319, (2002).
- 182- T. Nakaoki, B. Kalra, A. Kumar, R. Gross et col.; *Polymer Preprints* 43(2), p. 892, (2002).
- 183- J. Dries, B. F. Smets; *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 28(2), p. 70, (2002).
- 184- C. Barbieri, L. Bossi et col.; *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 11(4-6), p. 415, (2001).
- 185- P. D'Arrigo, M. Lattanzio, G. P. Fantoni, S. Servi; *Tetrahedron: Asymmetry* 9(22), p. 4021, (1998).
- 186- M. Hori, D. J. Gravert et col.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 8(17), p. 2363, (1998).
- 187- L. M. T. Dicks; Editor(s): Lonvaud-Funel, Aline. *Oenologie* 95, *Symposium International d'Oenologie*, 5th, Bordeaux, June 1995, p. 156. Publisher: Tec & Doc - Lavoisier, Paris, France (1996).
- 188- P. D'arrigo, G. P. Fantoni, S. Servi, A. Strini; *Tetrahedron: Asymmetry* 8(14), p. 2375, (1997).
- 189- H. Stephan, K. Gloe, J. Beger et P. Muhl; *Solvent Extraction and Ion Exchange* 9, p. 435, (1991).
- 190- A. S. Hoffman; *Adv. Pol. Sci.* 57, p. 142, (1984).
- 191- A. S. Hoffman; *J. Appl. Polym. Symp.* 42, p. 251, (1988).

- 193- C. G. Beddows, H. G. Gill et J. T. Guthrie; *Biotechnol. Bioeng.* 27, p. 579, (1985).
- 194- P. Dorwjanyn et J. L. Garnett ; *Polym. Mater. Sci. Eng.* 57, p. 278, (1987).
- 195- J.L. Garnett, S. V. Jankiewicz, M. A. Long et D. F. Sangster; *Phys. Chem.* 27, p. 301, (1986).
- 196- K. Allmer, J. Hilborn, P. H. Larsson et col.; *J. Appl. Polym. Sci. Pol. Chem.* 28, p. 173, (1990).
- 197- Y. Uyama et Y. Ikada; *J. Appl. Polym. Sci.* 41, p. 619, (1990).
- 198- G. H. Hsiue, C. C. Wang; *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, p. 235, (1990).
- 199- K. Allmer, A. Hult et B. Randy; *J. Appl. Polym. Sci. Pol. Chem.* 27, p. 3405, (1989).
- 200- A. Chapiro ; *J. Appl. Polym. Sci. Pol. Symp.* 50, p. 181, (1975).
- 201- D. T. Clark et A. Dills ; *J. Appl. Polym. Sci. Pol. Chem.* 17, p. 957, (1979).
- 202- J. L. Grant, D. S. Dunn et D. J. McClure ; *J. Vac. Sc. Technol.* A6, p. 2213, (1988).
- 203- Y. Nakayama et col., *J. Appl. Polym. Sci. Pol. Chem.* 26, p. 559, (1988).
- 204- D. Briggs et C. R. Kendall; *Int. J. Adhesion Adhesives* 2, p. 13, (1982).
- 205- D. Briggs et C. R. Kendall; *Polymer* 20, p. 1053, (1979).
- 206- D. T. Clarck et W. J. Feast; In *Polymer Surfaces*, Ed. Wiley, New York, p. 345, (1978).
- 207- J. A. Knut; *Eur. Pat.*; AN 1991:122708; CAN 114:122708, (1990).
- 208- J. A. Knut ; *Ger. Offen*; AN 1991:164502; CAN 114:164502, (1990).
- 209- D. Briggs, D. M. Brewis et M. B. Konieczko; *J. Mater. Sci.* 14, p. 1344, (1979).
- 210- P. Blais, D. J. Calsson, G. W. Csullog et D. M. Willes ; *J. Coll. Inter. Sci.* 47, p. 636, (1974).
- 211- K. Moedritzer, R. Irani, *Journal of Organic Chemistry* 31, p. 1603, (1966).
- 212- A. Elias, M. A. Didi, D. Villemin et col.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 179, p. 1, (2004).
- 213- M. Quenard, V. Bonmarin et G. Gelbard; *Tetrahedron Lett.*, 28, p. 2237, (1987).
- 214- T. H. N'Guyen, S. Boileau; *Tetrahedron Lett.*, p. 2651, (1979).
- 215- Z. Li, M. Day, J. Ding, et K. Faid; *Macromolecules* 38, p. 2620, (2005).
- 216- M. Chanda, G. L. Rempel; *reactive Polym.* 11, p. 165, (1989).
- 217- K. Moonsuk, S. Fumio et E. Takeshi; *Macromolecules* 32, p. 8291, (1999).
- 218- K. Fujimoto, Y. takebayashi et col.; *J. Appl. Polym. Sci., Part A : Pol. Chem.* 31, p. 1035, (1993).
- 219- R. D. Goldlatt, J. M. Park, R. C. White et col.; *J. Appl. Polym. Sci.* 37, p. 335, (1989).
- 220- W. R. Berti, S. D. Cunningham ; *Environ. Sci. Technol.*, 31, p. 1359, (1997).
- 221- J. G. Ibanez, M. M. Singh, R. M. Pike, Z. J. Szafran; *Chem. Educ.* 75, p. 634, (1998).
- 222- M. Cox; 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, 13-1 September 2001, Bucharest – Romania, (2001).
- 223- M. N. Gandhi et S. M. Khopkar; *Solvent Extracion in the Process Industries*, Poc. ISEC 93 edité D.H. Logsdail et M. J. Slater, Elsevier Applied Science 3, p. 1671, (1993).
- 224- R. Chiarizia, E. P. horwitz et col.; *Solvent Extraction and Ion Exchange* 12, p. 211, (1994).
- 225- E. P. horwitz, R. Chiarizia et col.; *Solvent Extraction and Ion Exchange* 11, p. 943, (1993).

- 227- R. G. Parag, B. P. Aniruddha; *Advances in Environmental Research* 8, p. 553, (2004).
- 228- A. G. Strikovskiy, K. Jerabek et col.; *Reactive & Functional polymers* 28, p. 149, (1996).
- 229- M. Pritzker; *Advances in Environmental Research* 8, p. 439, (2004).
- 230- M. Yalçın, A. Gürses; *Adsorption* 10, p. 339, (2004).
- 231- N. Swani, D. B. Dreesinger; *Solvent Extraction and Ion Exchange* 13(6), p. 1037, (1995).
- 232- P. Mourier, G. Cote, D. Bauer ; *Analysis* 10(10), p. 468, (1982).
- 233- S. G. Luque et M. Streat, *Hydrometallurgy* 11, p. 245, (1983).
- 234- R. M. Unnithan et T. S. Anirudhan; *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, p. 2693, (2001).
- 235- Y. Guan, X. Y. Wu ; *Ion Exch. Adsorp.* 6, p. 221, (1990).
- 236- S.R. Shukla, R. S. Pai; *Separation and Purification Technology* 43, p. 1, (2005)
- 237- Y. Miyake, H. Matsuyama, M. Nishida et col.; *Hydrometallurgy* 23, p. 19, (1990).
- 238- C. Sella, D. Bauer; *Solvent Extraction and Ion Exchange* 6(5), p. 819, (1988).
- 239- J. H. Chen, W. R. Chen et col.; *Reactive & Functional Polymers* 56, P. 175, (2003).
- 240- R. Arad-Yellin, M. Zangen, H. Gottlieb et col.; *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*; p. 2081, (1990).
- 241- P. A. Jaffrès, D. Villemin, V. Montouillout et col.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 389, p. 87, (200).
- 242- L. A. Myund et col.; *Russian Journal of General Chemistry* 71(9); p.1384, (2001).
- 243- M. Pesavento, R. Biesuz, M. Gallorini et A. Profumo; *Anal. Chem.* 65, P. 2522, (1993).
- 244- A. Ersöz, R. Say et A. Denizli; *Analytica Chimica Acta* 502, p. 91, (2004).
- 245- H. Kurama et T. Çatalsarik ; *Desalination* 129, p.1, (2000).
- 246- Q. Jia, Z. H. Wang et col. ; *Journal of Alloys and compounds* 374, p. 434, (2004).
- 247- G. Venkatesh, A. J. Kumar et A. K. Singh; *Microchimica Acta* 149(3-4), p. 213, (2005).
- 248- T. P. Rao, S. Daniel, J. M. Gladis; *Trends in analytical chemistry* 23(1), P. 28, (2004).
- 249- N. Calace, A. Di Muro, E. Nardi et col.; *Ind. Eng. Chem. Res*; 41(22), p. 5491, (2002).
- 250- E. Kamio et K. Kondo; *Ind. Eng. Chem. Res*; 41(15), p. 3669, (2002).
- 251- N. Eöztürk et D. Kavak; *Adsorption* 10, p. 245, (2004).
- 252- T. D. Murphy; *Chemical Engineering*. June 6, p. 168, (1977).
- 253- M. Soyulaka, I. Narina, M. A. Bezerrac, S. L. C. Ferreirac; *Talanta* 65, p. 895, (2005).

Annexe

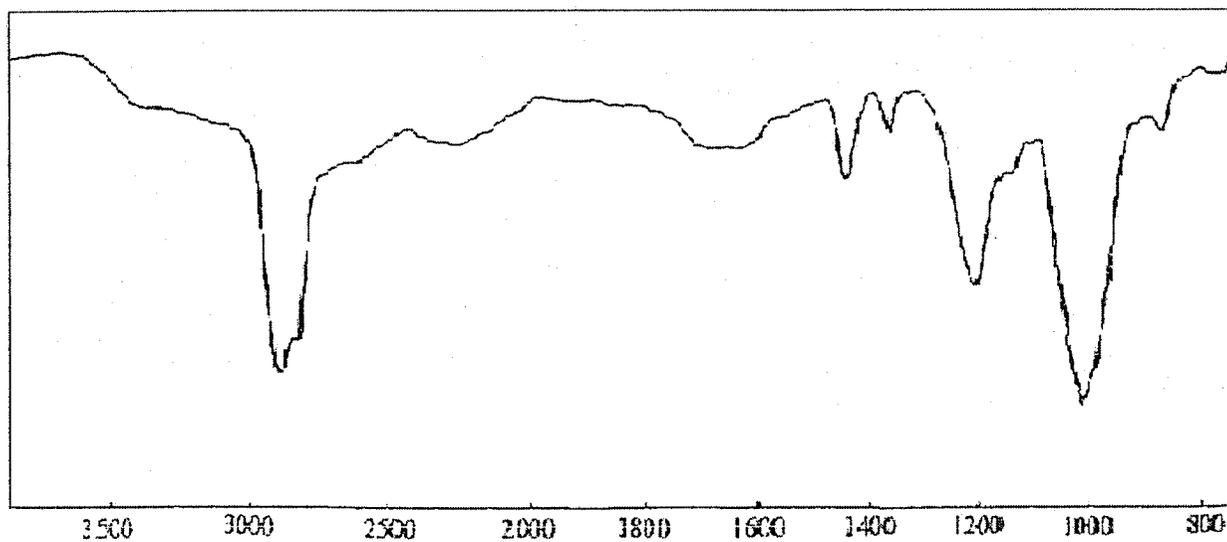


Fig. 1: Spectre IRTF de l'acide D₂EHPA.

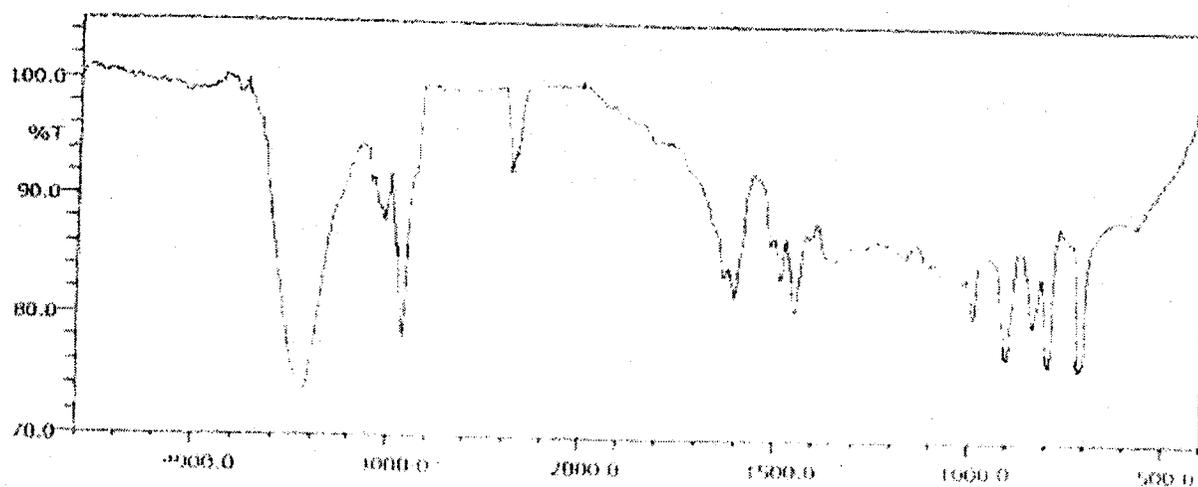


Fig. 2: Spectre IRTF de la XAD-4.

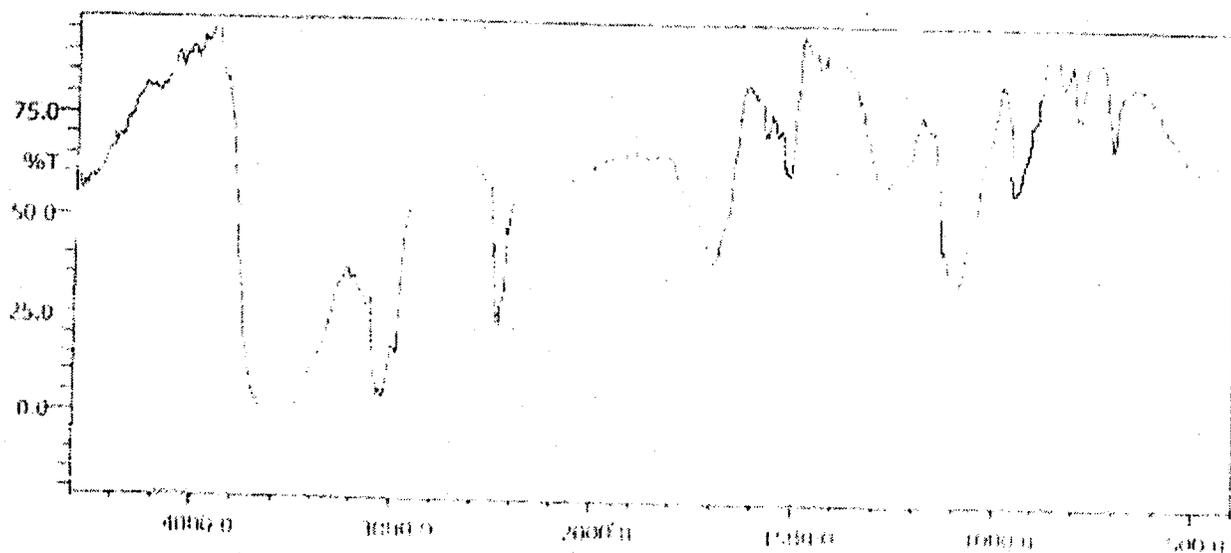


Fig. 3: Spectre IRTF de la XAD-4 imprégnée de D₂EHPA.

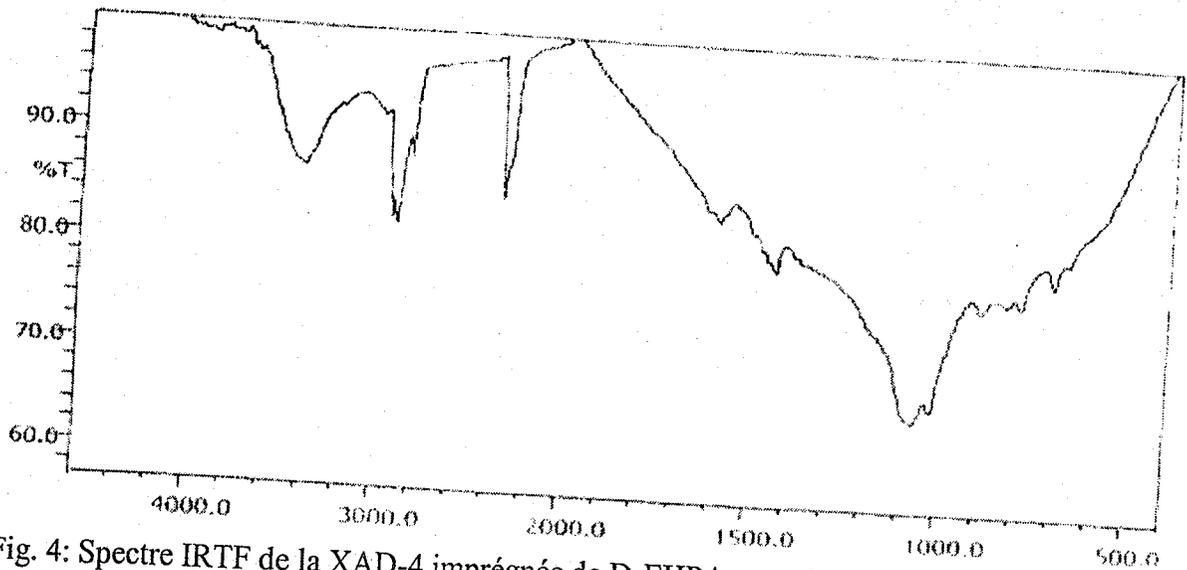


Fig. 4: Spectre IRTF de la XAD-4 imprégnée de D₂EHPA et après contact avec une solution d'acétate de Zn²⁺.

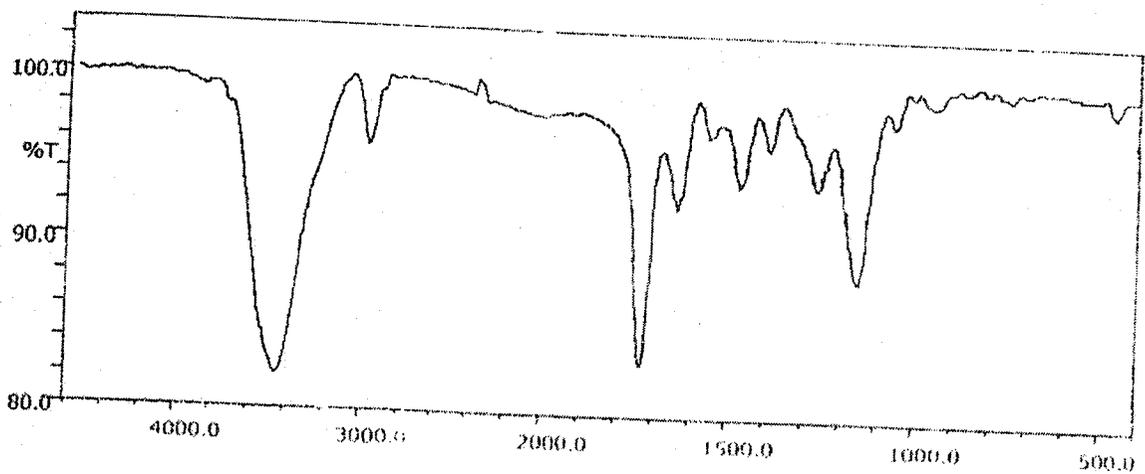


Fig. 5: Spectre IRTF de la XAD-7.

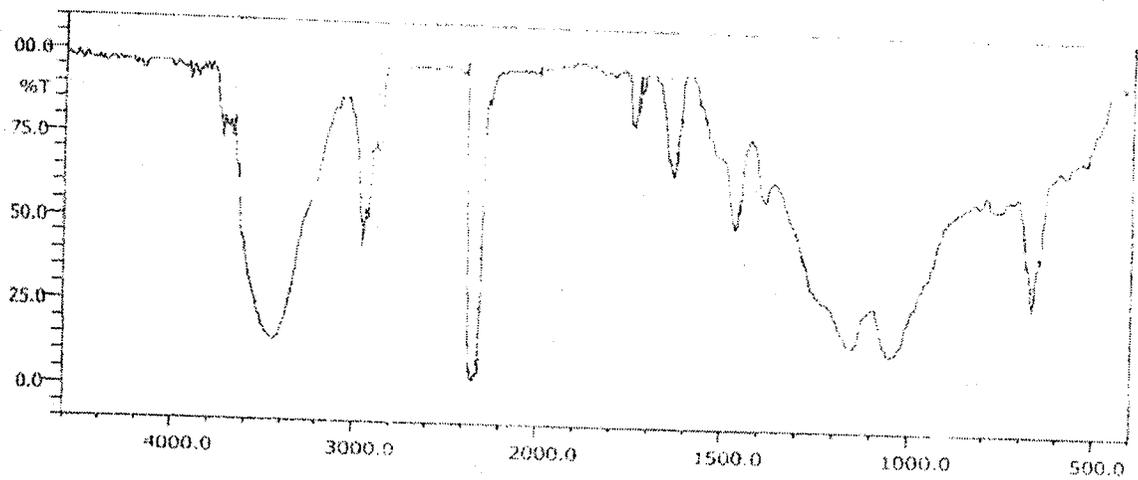


Fig. 6: Spectre IRTF de la XAD-7 imprégnée de D₂EHPA

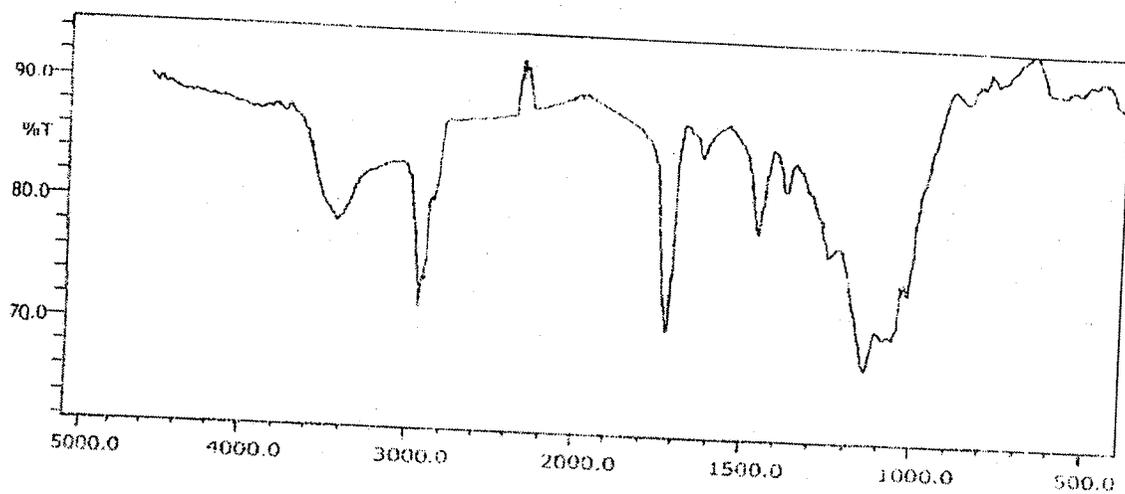


Fig. 7: Spectre IRTF de la XAD-7 imprégnée de D₂EHPA et après contact avec une solution d'acétate de Zn²⁺.

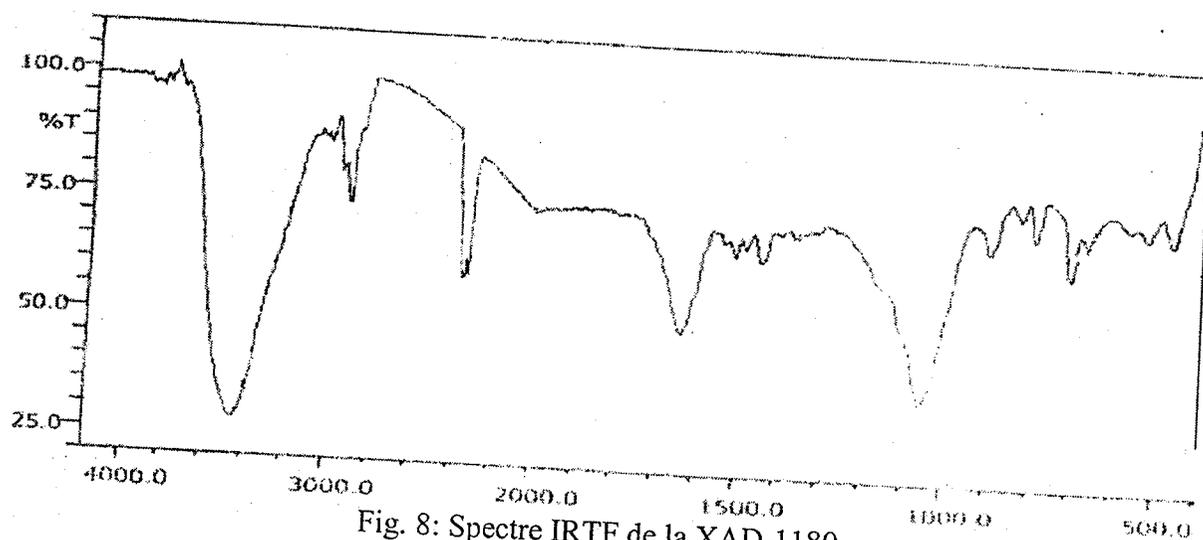


Fig. 8: Spectre IRTF de la XAD-1180.

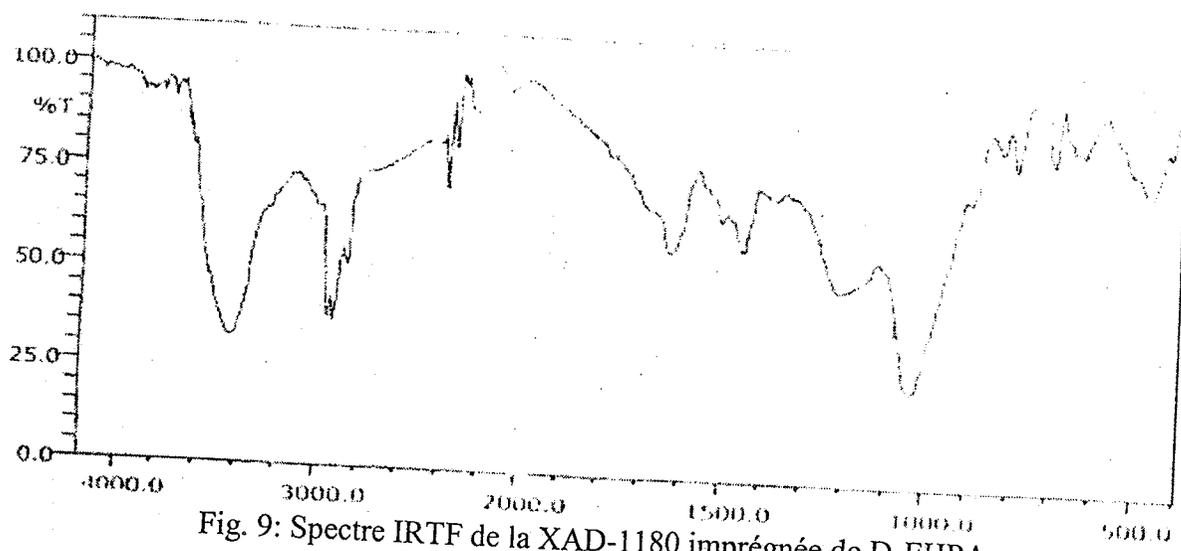


Fig. 9: Spectre IRTF de la XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA.

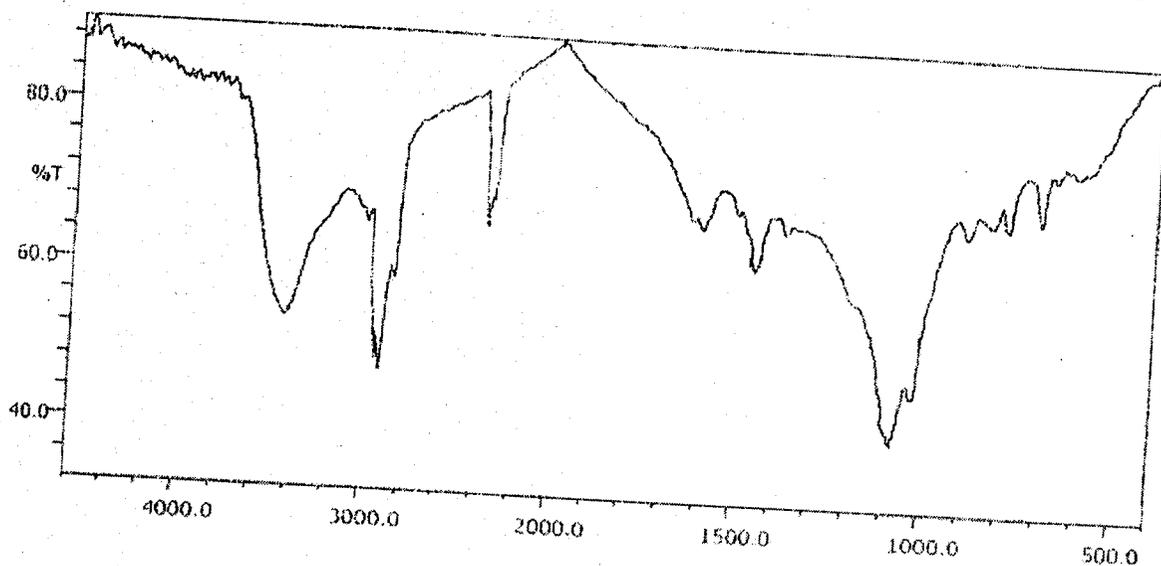


Fig. 10: Spectre IRTF de la XAD-1180 imprégnée de D₂EHPA et après contact avec une solution d'acétate de Zn²⁺.

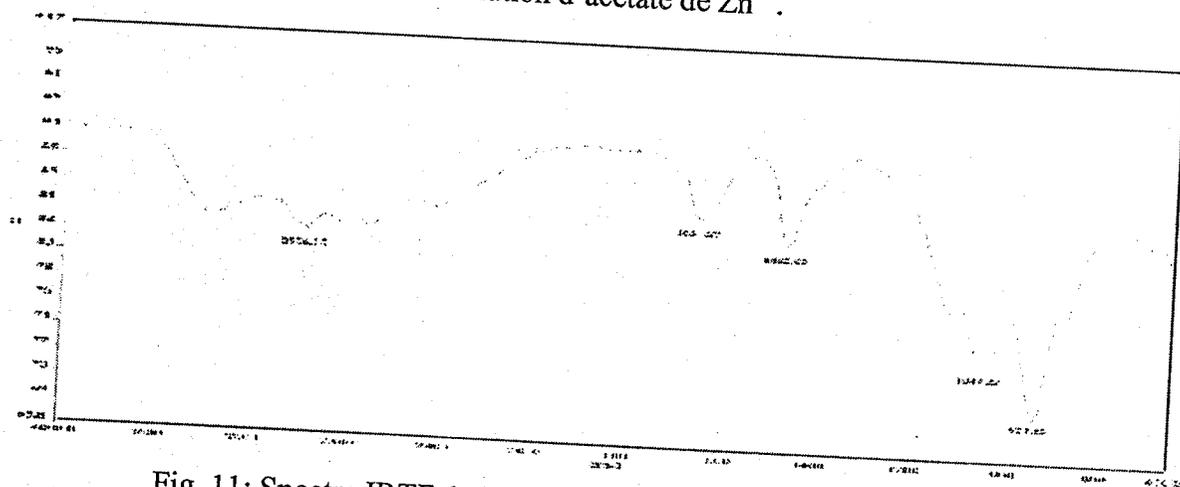


Fig. 11: Spectre IRTF de la Lupasol P (Perkin-Elmer Spectrum One)

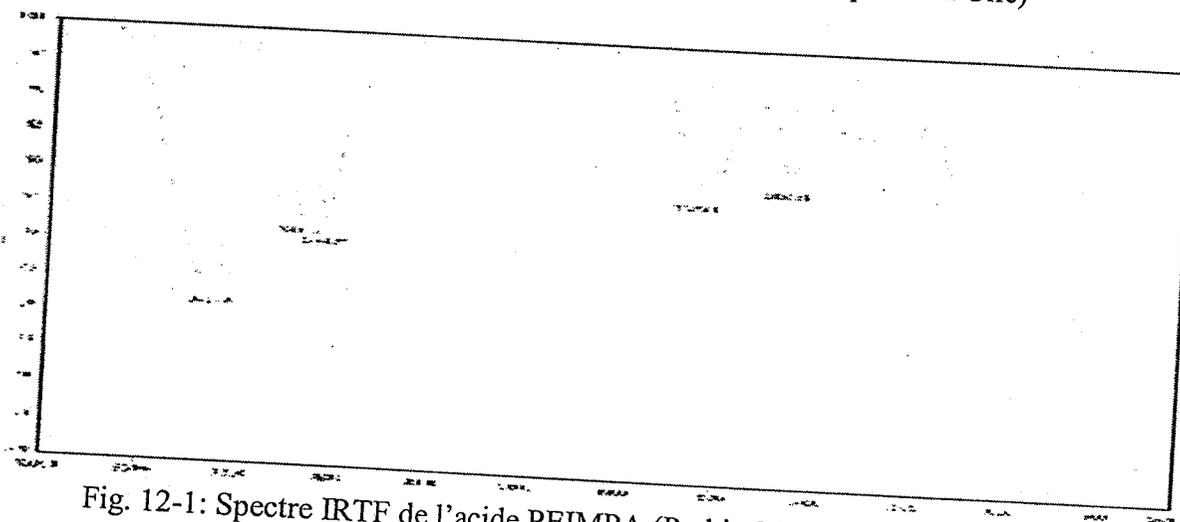


Fig. 12-1: Spectre IRTF de l'acide PEIMPA (Perkin-Elmer Spectrum One)

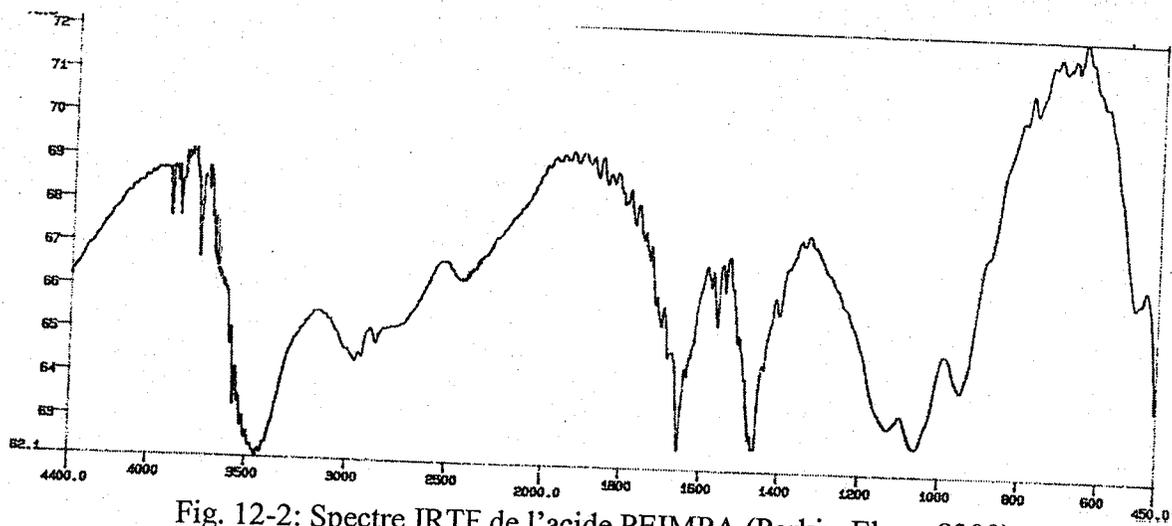


Fig. 12-2: Spectre IRTF de l'acide PEIMPA (Perkin-Elmer 8300)

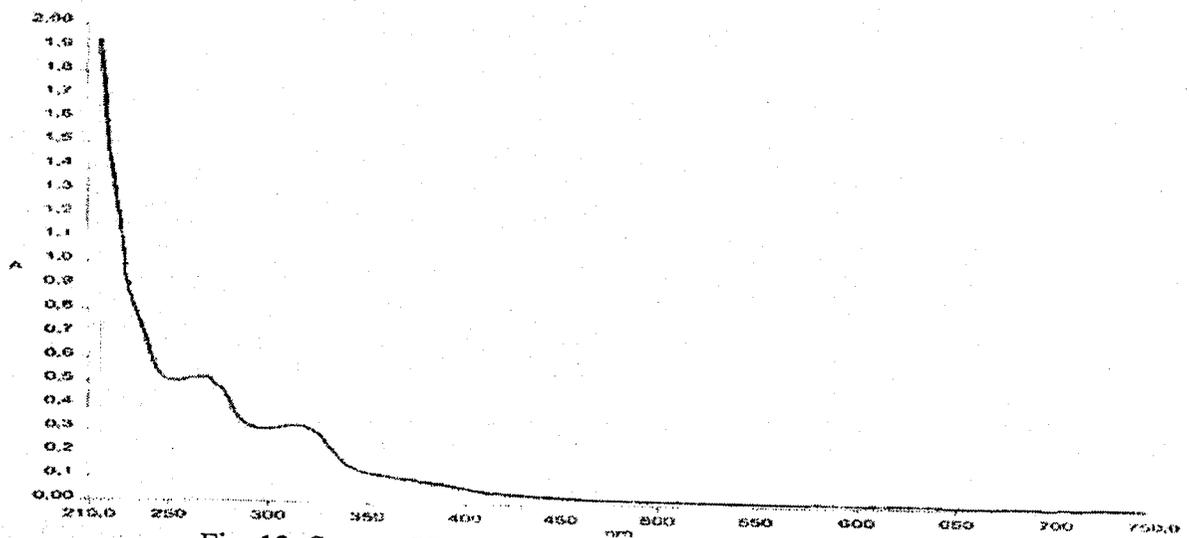


Fig. 13: Spectre UV-VISIBLE de l'acide PEIMPA dans l'eau

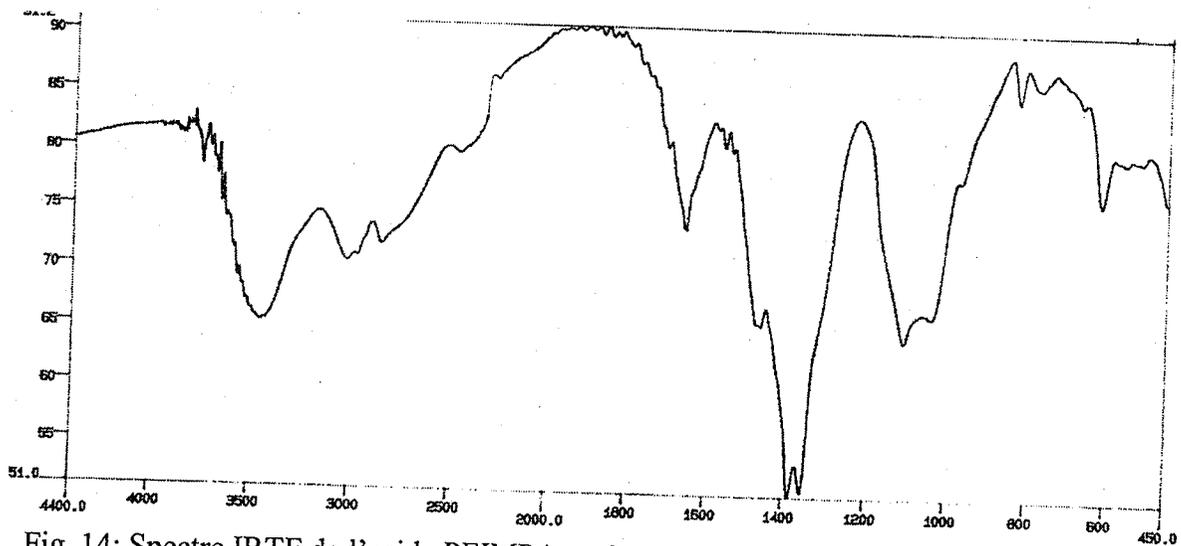


Fig. 14: Spectre IRTF de l'acide PEIMPA après traitement du résidu de la minerai de Zinc