

Université FARHAT ABBAS de SETIF

# Mémoire

Présenté par

**M<sup>elle</sup> AITALI Salima**

Département de génie des procédés  
Faculté de sciences de l'ingénieur

Pour l'obtention du diplôme de

**Magister**

Filière : Génie des procédés  
Option : génie chimique

## Thème

**Amélioration des Propriétés Extractives  
Des Résines Imprégnées  
Etude et Application**

Soutenu le :

Devant les jury composé de :

M <sup>r</sup> A.K. SEKKI	Professeur U .F.A de Sétif	Président
M <sup>r</sup> B. DJELLOULI	Professeur U .F.A de Sétif	Examineur
M <sup>r</sup> L.MAKHLOUFI	Professeur U. A. M BEJAIA	Examineur
M <sup>r</sup> M. BENAMOR	Professeur U. A. M BEJAIA	Rapporteur

# *Remerciement*

*Cette étude a été réalisée au Laboratoire de recherche des matériaux organique de l'université A. MIRA de Bejaia sous la direction du professeur M'. BENAMOR. A qui J'exprime ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein de son laboratoire, son aide, ses qualités humaines, pour m'avoir toujours fait confiance et pour les libertés d'agir et d'entreprendre*

*Je remercie M<sup>elle</sup> T. BELAID maître assistante à l'Université de Bejaia, pour sa disponibilité, ses conseils, ces encouragements et son aide précieuse dans la rédaction de ce mémoire.*

*Je tien également à remercier M' A. K. SEKKI professeur à l'université de SETIF, pour l'honneur qui m'a fait en acceptant la présidence du jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à Messieurs M'B. DJELLOULI professeur à l'université de SETIF et M'L. MAKHLOUFI professeur à l'université de BEJAIA pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

*Je tiens particulièrement à remercier tous les membres du laboratoire, ils m'ont patiemment apporté leur aide et leur soutien moral tout au long de ce travail (Said, lynda (M ; T), Zakia, Malek, Nadia et M belhamel). Un merci particulier à zakia pour m'avoir aidé à analyser mes échantillons au MEB et EDX .et sans que j'oublie la formidable lynda Oukil pour ces conseils et ses encouragements.*

*Je teins à exprimer ma profonde gratitude aux techniciens du laboratoire de génie des procédés des deux universités SETIF et BEJAIA.*

*J'adresse un grand merci tout particulier à ma famille pour leur soutien permanent et leurs encouragements.*

*Que toute personne qui a contribué d'une façon ou d'une autre à l'accomplissement de ce travail, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.*

## ABREVIATION

**C<sub>e</sub>** : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

**d** : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant (l/mg).

**D** : Coefficient de distribution.

**DEHPA** : Acide di (2-ethyl hexyl) phosphorique.

**D<sub>e,r</sub>** : Coefficient de diffusion à travers la couche réactante (m<sup>2</sup>/s).

**D<sub>f</sub>** : Coefficient de diffusion dans le film ( m<sup>2</sup>/s).

**D<sub>r</sub>** : Coefficient de diffusion dans la résine.

**E** : Rendement ou l'efficacité d'extraction.

**EDX**: Energy dispersive X-ray spectrometry.

**HDM** : modèle de diffusion homogène.

**HR** : Extractant.

**[HR]<sub>res</sub>** : Concentration de l'extractant dans la résine.

**[HR]** : Concentration de l'extractant.

**IR** : Infra rouge.

**J<sub>i</sub>** : Le flux de diffusion.

**K<sub>a</sub>** : Constante d'acidité.

**K<sub>D</sub>** : Constante de répartition.

**K<sub>2</sub>** : Constante de dimérisation.

**K<sub>m,n</sub>** : Constante d'extraction.

**M<sup>+m</sup>** : Cation métallique.

**[M (II)]** : Concentration total du métal dans la phase aqueuse.

**[M (II)]<sub>res</sub>** : Concentration total du métal dans la résine.

**[M (II)]<sub>r</sub>** ; Concentration totale initiale du métal.

**MEB** : Microscope à balayage électronique.

**q<sub>e</sub>** : La quantité (mg) du soluté adsorbé par gramme (g) de solide.

**RI** : Résine imprégnée.

**SAA** : Spectroscopie d'absorption atomique.

**SCM**: Shrinking core model.

**t** : Temps (s).

**X**: Le taux de conversion.

$\alpha_{M1/M2}$  : Coefficient de sélectivité.

$\delta$  : Epaisseur du film liquide (m).

$\Gamma$  : Direction radiale.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## *Partie théorique*

### *Chapitre I*

#### *Synthèse bibliographique*

I – Généralités sur les résines .....	3
I.1. Caractéristiques des résines imprégnées .....	3
II .2. Types et procédures d'imprégnation .....	4
I. 2. 1 types de résines .....	4
I.2.2. Méthode d'imprégnation .....	5
I. 2.2.1. La méthode sèche .....	5
I. 2. 2. 2 La méthode humide .....	5
I.2. 2. 3. Méthode d 'addition d 'un modificateur.....	6
I.2. 2. 4. Méthode dynamique sur colonne .....	6
I. 3. Les surfactants .....	7
I. 3. 1- définition .....	7
I. 3. 2 Classification des surfactants .....	7
I. 3. 2. 1. Les tensioactifs anioniques .....	8
I. 3. 2. 2. Les tensioactifs cationiques .....	8
I. 3. 2. 3. Les tensioactifs zwitterioniques .....	8
I. 3. 2. 4. Les tensioactifs non ioniques .....	8
I. 3. 3. les propriétés des agents tensioactifs .....	9
I. 3. 3. 1. Tension superficielle .....	9
I. 3. 3. 2. Adsorptions aux interfaces .....	9
I. 3. 3. 3. La micéllisation .....	10
I. 3. 3. 4. La concentration micellaire critique (CMC) .....	10
I. 3. 3. 5. La solubilité .....	10
I.3.4. L'application des tensioactifs .....	11
I. 4. Mécanisme d'adsorption sur résines XAD .....	12
I. 4.1. Equation des isothermes d'adsorption .....	14
<b>a)</b> Equation de Freundlich .....	14
<b>b)</b> Equation de Langmuir .....	14
I. 5. La stabilité des résines imprégnées .....	15
I. 6. La répartition d'extractant entre la résine et la phase aqueuse .....	16
I.7. Extraction et séparation des ions métalliques par les résines imprégnées .....	17
I.7. 1. Méthode d'extraction .....	17
<b>a)</b> Système batch .....	17
<b>b)</b> sur colonne .....	18
I.7.2. Grandeurs caractéristiques de l'extraction .....	18
I.7.2.1. Coefficient de distribution .....	18
I.7.2.2. Le rendement d'extraction .....	18
I.7.2.3. Coefficient de sélectivité .....	19

I.7. 3. Travaux d'extraction effectués par les résines imprégnées .....	19
I. 8. Modélisation de la cinétique de l'extraction .....	22
I.8.1. HDM (homogenous diffusion model) .....	23
I. 8. 2. SCM (Shrinking core model) .....	25
I.9. Conclusion .....	25

## *Partie expérimentale*

### *Chapitre II*

#### *Procédures expérimentales Et Méthodes d'analyse*

II.1. Appareillage et réactifs .....	26
II.1.1. Structure des résines Amberlite XAD .....	26
II .1.2.L'extractant utilisé .....	28
II .1.3. Les surfactants utilisés .....	28
II.1.3. Les solvants organiques .....	28
II.1.4. Les acides minéraux .....	28
II.1.5. Les sels minéraux .....	28
II.2. Lavage et Imprégnation des résines Amberlite XAD .....	29
II.2.1. Lavage des résines .....	29
II.2.2. Imprégnation des résines .....	29
II.2.3. La quantification de la quantité d'extractant adsorbé par la résine .....	29
II.3. Procédure expérimentale d'extraction du Zn (II) par XAD16 imprégnée .....	30
II.4. Méthode de caractérisation des échantillons .....	30
II.4.1.Spectroscopie infrarouge .....	30
II.4.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	31
II.4. Mesures texturales (méthode BET) .....	32
II. 5. Méthodes d'analyse .....	32
II.5.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) .....	32

### *Chapitre III*

#### *Etude de l'imprégnation*

#### *Et caractérisation des résines imprégnées*

III - Etude de l'imprégnation des résines .....	33
III - 1 Paramètres qui influencent la rétention .....	33
III -1- 1- Effet du solvant d'imprégnation .....	33
III -1-2- Influence de la concentration du surfactant .....	35
III-1- 3 – Effets de l'ajout de surfactant .....	36
III -1- 4– Effet de la nature du surfactant .....	38
III -1- 5 – Influence du volume du surfactant .....	39
IV. 2. 1. Isotherme de Langmuir .....	40
III. 2. 2. Isotherme de Freundlich .....	41
III. 3. Caractérisation de la résine XAD16 modifiée .....	43
III. 3. 1. spectroscopie Infrarouge .....	43
a) XAd16-DEHPA .....	43

b) XAD16- SDS .....	45
c) XAD16-DEHPA- SDS .....	45
III. 3. 2. Caractérisation par le microscope a balayage électronique (MEB).....	50
III. 3. 3. Mesures texturales (méthode BET) .....	53
III. 4. Conclusion .....	54

**Chapitre IV**  
**Etudes de l'extraction**  
**Et la cinétique d'extraction par XAD16 modifiée**

IV- Etude de l'extraction .....	55
IV- 1-1- le choix de la méthode d'imprégnation .....	55
IV-1- 2- influence de la concentration de l'extractant .....	56
IV-1 -3- influence du pH de la solution d'extraction .....	58
IV. 1. 4. influence de la vitesse d'agitation .....	59
IV-1 -5- influence de la température du milieu d'extraction.....	61
IV- 1- 6 - influence de la nature de la résine .....	62
IV- 2- Détermination de la forme du complexe .....	64
IV-3- Modélisation de la cinétique d'extraction du zinc par XAD7-DEHPA .....	65
IV-3- 1- Effet de la concentration de l'extractant.....	66
IV-3- 2- Effet du pH du milieu .....	69
IV-3- 3- Effet de la vitesse d'agitation .....	72
IV- 3- 4 - effet de la température du milieu .....	75
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>78</b>
<b>Référence bibliographique .....</b>	<b>81</b>

## I – Introduction générale

Les rejets industriels des métaux lourds constituent un grave problème d'environnement lié, en particulier à la toxicité de certains éléments chimiques. De ce fait, l'élimination sélective des cations métalliques hydrosolubles représente un enjeu important pour la chimie de l'environnement [1, 2]. A cet effet, plusieurs méthodes de purification ont été proposées pour des raisons économiques et écologiques (la récupération des métaux lourds à titre d'exemple). L'industrie cherche toujours des remplacements aux techniques traditionnelles de séparation et de récupération des métaux comme l'extraction liquide-liquide et résines échangeuses d'ions, ceci a mené au développement des nouvelles technologies tel que : la séparation par membrane, par électrodialyse et adsorption sélective [3].

Pour pouvoir éliminer des traces de ces métaux lourds, l'extraction liquide-liquide en tant que telle n'est pas suffisante. Pour des raisons économiques, il est nécessaire d'améliorer ses performances cinétiques, physiques et thermodynamiques en jouant sur un certain nombre de paramètres comme l'interface d'échange et les cycles de traitements. Une technique innovatrice permettant ces performances a été introduite par Warchawsky et coll, en 1970 [4]; appelée résines imprégnées. Son intérêt d'allier certains avantages de l'extraction liquide-liquide à ceux que présente la mise en œuvre d'une phase stationnaire solide. L'adsorption des molécules d'extractants sur des solides de grandes surfaces spécifiques est un phénomène que l'on met à profit depuis longtemps pour réaliser des supports imprégnés.

Ces supports imprégnés sont préparés par l'immobilisation des échangeurs d'ions liquides insolubles en phase aqueuse comme les acides organophosphorés sur des supports macro moléculaires possédant une bonne résistance mécanique et une grande surface spécifique (résines Amberlites XAD2, XAD4, XAD7, XAD16 ... etc). Le développement et l'application de ces systèmes dans les processus d'extraction des ions métalliques ont été intensivement examinés à l'échelle du laboratoire pour des éventuelles applications en hydrométallurgie [5, 6, 7, 8] ou en analytique [3, 9, 10].

Dans le but d'améliorer l'extraction des ions métalliques par les résines, nous avons orienté notre travail vers l'imprégnation des résines Amberlites par un extractant organophosphoré en présence d'un surfactant, pour améliorer leurs propriétés extractives.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, concentrée essentiellement sur la description des caractéristiques et des propriétés des résines imprégnées, classification et propriétés des surfactants ainsi que la synthèse de principaux travaux effectués sur l'extraction et sur l'étude de la cinétique d'extraction des métaux.

Les dispositifs expérimentaux, les conditions opératoires et les méthodes d'analyse font l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre comporte l'étude l'imprégnation de la résine Amberlite XAD16 par un acide organophosphoré (DEHPA) et la caractérisation des résines imprégnées obtenues.

Dans le quatrième chapitre, nous représentons l'ensemble des résultats expérimentaux de l'extraction des ions métalliques (Zn (II)) dans des solutions aqueuses par la résine XAD16 imprégnée et l'étude de La cinétique d'extraction.

Enfin notre travail se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et proposer certaines perspectives d'études.

**Chapitre I**  
**Synthèse bibliographique**

**I – Généralités sur les résines :****I.1. Caractéristiques des résines imprégnées**

Les résines imprégnées sont des polymères synthétiques poreux sous forme de particules (de diamètre entre 0.3mm et 1.2mm), dures et insolubles [11,12].

Ces résines correspondent à une gamme assez importante de polymères qui présentent des degrés de porosité et de polarité importants. La structure (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé lors de la préparation de la résine. Ces paramètres ont un rôle non négligeable sur le phénomène d'adsorption. L'emploi des résines de type XAD amène l'utilisateur à les purifier préalablement [11-13].

Les résines imprégnées peuvent être définies comme étant un agent d'extraction dispersé d'une façon homogène dans un support polymérique où l'agent d'extraction (extractant) doit présenter les propriétés suivantes [11]:

- Il doit être à l'état liquide.
- Une grande affinité pour le support polymérique.
- Pas de réaction avec le support polymérique (résine).
- Une bonne stabilité.
- Une bonne mobilité d'extractant dans la résine polymérique.

En même temps, il faut avoir une résine modifiée qui représente les caractéristiques suivantes [14, 15] :

- Une grande capacité d'extraction.
- Une grande stabilité mécanique, physique et chimique.
- Une sélectivité très importante.

Parmi les résines couramment utilisées pour la préparation des résines imprégnées destinées à l'extraction et à la séparation des métaux, on peut citer les résines Amberlite XAD, fabriquées par ROHM and HAAS, qui sont des polymères fortement réticulés, leurs surfaces élevées peuvent adsorbées ou désorbées une grande variété d'espèces chimiques [16- 18].

Le DEHPA est acide organophosphoré très disponible. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux, par extraction liquide – liquide ou par chromatographie, en tant que produit d'imprégnation de la phase stationnaire ou en tant que constituant des solvants d'élution [19- 22].

Le pouvoir d'extraction des métaux par le DEHPA augmente avec la charge des ions métalliques. Ainsi, l'extraction des cations tels le  $Ce^{4+}$  ou le  $Tb^{4+}$  par le DEHPA est favorisée par rapport à ceux des métaux alcalins monovalent. Le DEHPA engendre, par échanges de protons, l'accroissement de l'acidité de la solution aqueuse au cours de l'extraction [14-19, 22].

De nombreux procédés d'extraction utilisent le DEHPA, en le combinaison avec d'autres extractants. Ces systèmes sont souvent caractérisés par des rendements d'extraction plus supérieurs à ceux obtenus avec chacun des extractants utilisé seul. Ce phénomène appelé synergisme, qui est dû en général à la formation d'une entité extractible mixte à la quelle participe deux extractants simultanément dans la phase organique [18, 22].

## **I.2. Types et procédures d'imprégnation**

### **I. 2. 1 Types de résines**

Les résines imprégnées ont été développées avec l'idée de combiner deux techniques de séparation: l'extraction par solvant et par résine échangeuse d'ions [23 - 26]. Dans ces résines on trouve deux types :

a) Résines imprégnées : elles sont préparées, en mettant une quantité de résine en contact avec une solution d'extractant. L'imprégnation se fait par le procédé adsorption.

b) Résine LEVEXTREL: ce sont des copolymères styrène, di-vinylbenzène macroporeux contenant un extractant qui a été directement ajouté au mélange de monomère (styrène et Divinylbenzène), pendant leurs processus de polymérisation. Les conditions de polymérisations varient suivant les différentes propriétés des extractants (acidité, viscosité, leur solubilité dans l'eau ...).

Seulement quelques composés organiques comme les éthers phosphoriques liquides, les amines aliphatiques et les aromatiques ont des caractéristiques appropriées pour être utiliser dans la synthèse des résines LEVEXTREL [26].

### **I.2.2. Méthodes d'imprégnation**

Il existe quatre méthodes pour l'immobilisation d'un extractant dans la structure macroporeuse d'un support polymérique, qui sont :

#### **I. 2.2.1. La méthode sèche**

C'est la méthode la plus largement réponde, l'extractant est directement adsorbé par le support polymérique macro poreux, en mettant ce dernier en contact avec une solution de l'extractant. Le solvant organique est éliminé par l'évaporation. La résine imprégnée obtenue est système binaire (polymère –extractant).

Cette méthode est particulièrement convenue à l'imprégnation des extractants hydrophiles comme ; les amines, les cétones et les esters [11, 13, 24].

#### **I.2. 2. 2 La méthode humide**

Avant de mettre en contact le polymère avec l'extractant, ce dernier doit être dilué dans une quantité prédéterminée de diluants. Les diluants utilisés sont typiquement des solvants organiques tels que; l'hexane, l'éthanol et l'acétone. Le mélange de diluants + extractant est alors placé en contact avec le support polymérique jusqu'à ce que le polymère absorbe tout le liquide (phase organique).

La résine imprégnée obtenue est un système ternaire (polymère -extractant solvant organique) [5, 11, 23].

### **I .2. 2. 3. Méthode d'addition d 'un modificateur :**

Cette méthode est considérée comme un hybride de la méthode sèche et humide, où un modificateur, qui favorise la pénétration de l'eau dans le polymère, est ajouté. Le diluant est alors évaporé comme dans la méthode sèche. La résine imprégnée obtenue est système ternaire (polymère –extractant - agent modifiant).

Les deux dernières méthodes ont été proposées comme modification pour la méthode sèche à cause de la nature hydrophobe prise par les résines imprégnées.

Dans les deux cas, il est nécessaire d'ajouter un troisième constituant (un solvant dans la méthode humide ou un agent modifiant dans la méthode d'addition de modificateur) ou plusieurs constituants au système.

Pour rendre la résine plus hydrophile, sans être obligé d'ajouter un troisième constituant au système, une nouvelle méthode a été proposée. Cette dernière consiste à mettre le polymère en contact avec une solution d'extractant, constituée d'un mélange de solvant organique et de l'eau. A titre d'exemple; éthanol, acétone ou méthanol avec de l'eau, dans ce cas la résine imprégnée obtenue est un système ternaire (polymère - extractant – eau) et qui peut être binaire (polymère –extractant) [5, 22, 26].

### **I .2. 2. 4. Méthode dynamique sur colonne**

Le polymère est placé en contact avec le diluant jusqu'à ce qu'il devient entièrement gonflé, ensuite est introduit dans une colonne, puis un passage d'une solution organique contenant le diluant et un extractant jusqu'à ce que les concentrations de l'extractant à l'entrée et à la sortie soient identiques. La résine obtenue est alors lavée avec de l'eau.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et très efficace, elle est applicable non seulement à l'échelle de laboratoire mais aussi à l'échelle industrielle [5, 27].

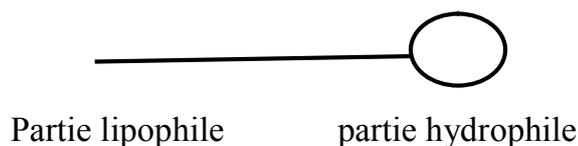
### I. 3. Les surfactants

#### I. 3. 1- Définition

Les surfactants ou les agents de surface sont des molécules organiques amphiphiles comportent deux parties bien distinctes : une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile) [28 – 34].

La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe comporte une ou plusieurs chaînes aliphatiques.

Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau/air, les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a pour conséquence de modifier l'énergie de l'interface [30 – 32]



**Schéma simplifié d'un surfactant**

#### I. 3. 2 Classification des surfactants

Du point de vue commercial, les surfactants sont classés suivant leurs applications, toute fois on constate que beaucoup de surfactants sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes [32– 36].

Ils sont classés en quatre grandes classes de surfactants: les anioniques, les non ioniques, les cationiques et les amphotères. Cette classification est faite d'après la structure de leurs molécules, exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau.

### **I. 3. 2. 1. Les surfactants anioniques**

Les surfactants anioniques se dissocient en un anion amphiphile ou un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Dans cette catégorie, on trouve les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussant comme le lauryl sulfate, ...etc. c'est les tensioactifs les plus utilisés industriellement.

### **I. 3. 2. 2. Les surfactants cationiques**

Les surfactants cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel amine ou d'ammonium quaternaire. On les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'absorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes, possédant une charge négative.

### **I. 3. 2. 3. Les surfactants zwitterioniques**

La combinaison dans une même molécule, de deux caractères anionique et cationique produit un surfactant appelé zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, les bétaines ou les phospholipides. Dans la plus part des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide.

### **I. 3. 2. 4. Les surfactants non ioniques**

En solution aqueuse, ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type : alcool, phénol, ester, éther ou même amide. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyle ou alkyl benzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable.

Ce type de surfactant est recherché pour leur bonne biodégradabilité et leur efficacité supérieure dans la formation d'émulsion.

### **I. 3. 3. Les propriétés des agents tensioactifs**

Les propriétés essentielles des surfactants qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes du mouillage, de dispersion de détergents et d'émulsification.
- L'auto association en solution qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro émulsification [34, 37].

#### **I. 3. 3. 1. Tension superficielle**

L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air. Au sein du liquide, toute molécule est soumise de la part des autres à des forces attractives dont la résultante est nulle [34, 39].

#### **I. 3. 3. 2. Adsorptions aux interfaces [34, 36]**

Les molécules des surfactants ont tendance à se concentrer et à s'orienter de façon à augmenter les interactions (partie hydrophile/ eau et partie lipophile / phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du surfactant provoque une diminution de la tension superficielle jusqu'à ce que l'interface soit saturée [38].

L'adsorption aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes:

- La dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible.
- Le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide-liquide.

### **I. 3. 3. 3. La micéllisation**

Un composé surfactant en solution aqueuse diluée s'absorbe préférentiellement à l'interface eau/ air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée pour des concentrations supérieures. Les molécules de surfactant en excès s'associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles [28, 33, 37- 41]. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont en contact avec l'eau [31, 32, 38].

On note la formation de micelles dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécules dissoutes dépasse un certain seuil, appelée concentration micellaire critique (CMC) [29, 37,38].

### **I. 3. 3. 4. La concentration micellaire critique (CMC)**

La CMC par définition, est la concentration en solution d'un surfactant au-dessus de laquelle une partie des molécules dispersées au sein de la solution s'associent pour former des micelles [28- 32].

La CMC peut également être définie comme étant la concentration pour laquelle la tension superficielle devient minimale (environ  $30 \text{ mN.m}^{-1}$  en solution aqueuse). Pour de nombreux surfactants, la tension superficielle minimale est à peu près identique, elle varie en fonction de leur structure, la température de la solution, la présence d'électrolytes ou de composés organiques [36- 39]. Les effets des électrolytes sur la CMC sont plus prononcés pour les surfactants ioniques. La variation de la taille de la région hydrophobe est un facteur important et en général, la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe du surfactant augmente [40- 42].

### **I. 3. 3. 5. La solubilité**

La solubilité des surfactants dans l'eau ou dans les hydrocarbures varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobes et hydrophiles [34- 36, 42].

En ce qui concerne la variation de la solubilité des surfactants dans l'eau avec la température, deux cas particuliers doivent être mentionnés :

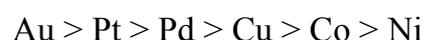
- La solubilité dans l'eau des surfactants ionique croit brusquement à partir d'une certaine température appelée point de kraft ou température critique de micéllisation. La connaissance du point de kraft est souvent nécessaire. Dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un surfactant dont le point de kraft est inférieur à la température d'utilisation [35, 42, 43].
- La solubilité dans l'eau des surfactants non ioniques polyéthoxylés diminue lorsque la température augmente. la température à la quelle, une solution de concentration donnée en surfactant polyéthoxylé dépose, est appelée point de trouble. La valeur du point de trouble croit avec le nombre de groupement éthoxylés. En règle générale, les surfactants non ioniques polyéthoxylés présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble [35, 42- 46].

### **I. 3. 4. L'Application des surfactants dans le processus d'extraction**

Le caractère micellaire des surfactants, amène les chercheurs à les utilisés dans le domaine de séparation et d'extraction.

V. Edwina et col [47] ont étudié l'extraction liquide- liquide du zinc (Zn) par un acide organophosphoré (DEHPA), en présence d'un surfactant sodium lauryl sulfate (NaLS). Ils ont constaté que le NaLS est un bon solvant pour le DEHPA, donc une augmentation du taux de transfert du Zn (II) de la phase aqueuse vers la phase organique (DEHPA+ NaLS) avec formation du complexe (Zn- DEHPA).

T.Saitoh et col [48] ont fait une imprégnation d'une résine Amberlite XAD4 par un surfactant ionique polythylene glycol (10), cela pour son utilisation dans la récupération et la séparation des ions métalliques; Palladium, cuivre, cobalt, nickel, or et platine dans des solutions aqueuses à faibles concentrations. Ils ont trouvé que le système (XAD4- polyéthylène glycol (10)) est sélectif selon cet ordre;



Une autre méthode d'introduction du surfactant dans l'extraction est étudiée par Jyh-herny Chem et col [38], dans le but d'augmenter la capacité d'absorption des

adsorbants. Pour cela, ils ont traité la surface de la résine Amberlite 200 avec un surfactant anionique (SDS), puis l'imprégner avec le DEHPA. Ils ont obtenu que, la quantité du DEHPA retenue par l'Amberlite 200 est d'ordre de 0.26g DEHPA /g de résine vierge. Le rendement d'extraction du (Ni) par ce système est plus important que celui obtenue par la résine imprégnée sans surfactant.

Comme les surfactants sont connus pour augmenter la solubilité des réactifs et amélioré la sensibilité et la sélectivité de la spectrophotométrie UV- visible, alors ils sont largement utilisés dans la complexation des ions métallique.

N. Aguersif [49] a utilisé trois surfactants SDS, CPC, Tween 80 pour la l'amélioration de compléxation des ions métalliques (calcium et magnésium) avec des legants.

#### **I. 4. Mécanisme d'adsorption sur résines XAD**

L'immobilisation ou l'imprégnation d'un extractant sur la surface d'une résine macroporeuse, non ionique se fait par le mécanisme d'adsorption [50– 53].

L'adsorption d'une molécule à la surface d'une résine XAD est en fonction des propriétés physico-chimiques de celle-ci. L'adsorption est physique en faisant intervenir les forces de Van Der Waals entre la surface du solide et les molécules proches de cette surface. L'adsorption physique peut être de type monocouche ou multicouche, mais elle est toujours de faible énergie. Selon Handley et coll [54] l'imprégnation se fait par:

- La forces d'attraction entre les chaînes d'alkyl et /ou les cycles benzéniques des extractants avec ceux de la résine.
- L'immobilisation physique de l'extractant à l'intérieur des pores de la résine.

La connaissance des paramètres cinétiques et du temps d'équilibre sont nécessaires pour la détermination des capacités d'adsorption d'une résine donnée.

L'adsorption sur les résines XAD peut être effectuée par l'intermédiaire des groupements hydrophobes et/ou hydrophiles selon la polarité du matériau.

Pour les résines non polaires (de type XAD 4) l'adsorption est essentiellement de type hydrophobe. Le phénomène d'adsorption est facilement réversible puisque étant relativement de faible force (5 à 10 kcal.mol<sup>-1</sup>). La désorption est effectuée par changement de pH de la solution [55].

Généralement les adsorbants non polaires sont efficaces pour adsorber les composés non polaires ou hydrophobes dissous dans l'eau et inversement. Certaines résines XAD (XAD 7 et XAD 8) bien qu'elles soient légèrement polaires sont toutefois les plus utilisées pour l'adsorption des grosses molécules notamment les substances humiques (considérées comme des substances hydrophobes) du fait de l'importance du diamètre de leurs pores [55].

Les paramètres modifiant l'adsorption concernent essentiellement la nature et la solubilité de l'adsorbât qui joue un rôle important au niveau de sa fixation sur la résine. Plus la solubilité est élevée, plus les forces reliant le soluté au solvant seront fortes et plus l'adsorption sera généralement faible. La capacité d'adsorption d'une résine XAD vis à vis d'un adsorbât donné dépend : de la surface spécifique de la résine (XAD 7: 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; XAD 4: 750 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>); de sa porosité (XAD 7: 8 nm; XAD 4: 5 nm); et de sa polarité (XAD 7: légèrement polaire; XAD 4 et XAD16: non polaire); du pH de la solution [56- 58].

L'utilisation des résines comme des supports polymériques a été élaborée pour deux différents objectifs :

1- L'imprégnation d'un extractant sur une matrice polymérique est la combinaison de deux phénomènes: le procédé d'adsorption de l'extractant sur le support et les interactions ioniques entre l'extractant et les sites actifs de la résine échangeuse d'ions.

2- L'imprégnation d'un extractant sur une résine échangeuse d'ions a été utilisée dans le but de complexation des ions, alors cette approche est prise pour différents objectifs tels que:

- L'augmentation de caractère hydrophilique des résines imprégnées par l'augmentation des interactions entre le groupement actif de la résine avec l'eau [59-62].

- La réaction de synergisme.

### I. 4.1. Equation des isothermes d'adsorption

De nombreuses équations ont été proposées, suivant l'interaction produite entre l'adsorbant et l'adsorbat, l'interaction intermoléculaire est représentée par les équations de Freundlich et Langmuir [63].

#### c) Equation de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est:

$$q_e = k_f C_e^n \quad (\text{I- 1})$$

Où

$q_e$ : la quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide.

$C_e$ : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

$n$  et  $k_f$ : constante expérimentales obtenues graphiquement, en traçant  $\text{Log}(q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ .

$$\text{Log } q_e = n \text{ Log } C_e + \text{Log } k_f \quad (\text{I- 2})$$

La constante «  $n$  » est toujours inférieur à 1, l'adsorption est d'autant plus forte quand «  $n$  » est faible.

En pratique aux concentrations plus élevées et souvent aussi aux basses concentrations, il se manifeste des écarts entre les valeurs expérimentales de  $q_e$  et celles prévues par les équations de Freundlich.

#### d) Equation de Langmuir

La théorie de Langmuir repose sur les hypothèses fondamentales [64, 66] :

- 1) La surface du solide présente un nombre fini de sites d'adsorption. A l'équilibre, une fraction des sites est occupée et une autre libre.
- 2) Une seule molécule peut être adsorbée sur chaque site.
- 3) les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, c'est à dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un site actif donné n'est conditionnée que par la nature du site et elle ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécule sur le sites voisins

4) L'enthalpie d'adsorption est la même pour tous les sites et ne dépend pas du degré de couverture de la surface.

L'équation de Langmuir représente l'équation d'état de l'isotherme de type I, elle est donnée par l'expression suivante :

$$q_m = \frac{q_m d C_e}{(1 + d C_e)} \quad (\text{I- 3})$$

Où

$q_m$  : constante représentant la capacité maximale d'adsorption, dépendant des conditions expérimentales.

$d$  : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant et des conditions expérimentales (l/mg).

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente ( $1/q_m$ ) et d'ordonner a l'origine ( $1/d$ ).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{d q_m} \quad (\text{I- 4})$$

## I. 5. Stabilité des résines imprégnées

La stabilité chimique, thermique et mécanique des résines imprégnées dépend généralement de [67, 68]:

- La structure du support.
- L'efficacité de la méthode d'imprégnation et de la nature de l'extractant.
- La réversibilité d'extraction du métal vers les espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse à traiter.
- La résistance des résines imprégnées dans les solutions diluées (acide minéral, solution basique ou/et d'autres agents complexes qui dépendent du système d'extraction du métal).

En effet il est important de connaître les conditions d'éluion ou de la désorption d'extractant de la résine vers la solution d'imprégnation et la séparation des ions métalliques.

La stabilité des résines imprégnées dépend principalement du type de solvant utilisé et de la nature d'extractant retenu par la résine Amberlite.

A fin d'étudier la capacité des résines imprégnées, D. Muraviev [69] a préparé un échantillon d'échangeur d'ions sulfoniques à des capacités variables en utilisant la méthode humide pour imprégner les grains du polymère DVB (amberlite XAD2). La solution d'imprégnation est constituée d'un acide HDNNS, comme extractant, dilué dans le toluène. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que, la capacité de rétention de l'extractant par cette résine est directement proportionnelle aux concentrations des solutions d'imprégnation [60, 61]. En outre, il a constaté que la perte absolue de capacité d'échange dépend du nombre de cycle d'utilisation.

Deux processus peuvent être appliqué pour la stabilité de la capacité d'échange :

- 1-la stabilité de la surface active de la couche imprégnée.
- 2- l'évaporation du solvant du copolymère (résine). Cette procédure mène à renforcer le lien entre la couche d'extractant formé après l'imprégnation et le polymère [40, 69]

## I. 6. Répartition d'extractant entre la résine et la phase aqueuse

Il est bien connu que certains extractants comme les acides organophosphoriques sont généralement sous forme dimère dans les solvants organiques non polaires ou faiblement polaires; cela est dû à une forte liaison intermoléculaire d'hydrogène. Dans les milieux aqueux, c'est la forme monomère qui prédomine, par ce que la liaison entre les molécules acides est détruite, en d'autre part il y a formation des liaisons d'hydrogène (extractant) avec l'eau [11, 60, 70, 71]

Pour étudier un système d'extraction, on utilise une résine imprégnée par un extractant de type acide organophosphoré; L'extractant doit passer par le système de réactions suivant :

- La distribution de l'extractant entre la résine et la phase aqueuse :



- Dissolution de l'extractant dans la phase aqueuse :



- Dimérisation de l'extractant dans la résine



L'indice (rés) Indique la phase solide (résine),  $K_a$ ,  $K_2$ ,  $K_D$  sont des constantes.

## **I.7. Extraction et séparation des ions métalliques par les résines imprégnées**

### **I.7. 1. Méthode d'extraction**

L'utilisation des résines macroporeuse imprégnées pour l'extraction a pour avantage la combinaison de deux techniques; l'extraction par solvant et la séparation par résine échangeuse d'ions.

L'extraction et la séparation des ions métalliques se fait soit sur le système batch, soit sur colonne.

#### **c) Système batch**

Cette méthode consiste à mettre une quantité d'une résine imprégnée avec une solution aqueuse (à un pH donné) contenant des ions métalliques à séparer ou à extraire dans un réacteur fermé, le mélange sera soumis à une agitation pendant un temps bien déterminer et à une température donner. L'évolution de la concentration de la phase aqueuse est suivie en fonction du temps. [18, 72- 77].

#### **d) sur colonne**

La résine imprégnée sera placée dans une colonne, sous forme d'un lit bien tassé, puis on fait écouler une solution aqueuse (à un pH donné) contenant des ions métalliques à

séparer ou à extraire à travers cette colonne pendant un temps bien déterminé et avec un débit donné. Des prélèvements successifs sont analysés jusqu'à obtention d'équilibre [72, 74, 78- 82].

## I.7.2. Grandeurs caractéristiques de l'extraction

### I.7.2.1. Coefficient de distribution

C'est le rapport de la concentration de toutes les espèces du soluté dans chaque phase :

$$D = \frac{[M(II)]_{res}}{[M(II)]} \quad (II- 8)$$

D : c'est le coefficient de distribution

$[M(II)]_{res}$  : la concentration totale du métal dans la résine en mol/l.

$[M(II)]$  : la concentration total du métal dans la phase aqueuse en mol/l.

Si  $D \gg 1$  ; une extraction importante (transfert de la majeure partie de la substance dans la phase solide).

Si  $D \ll 1$  ; une faible extraction.

### I.7.2.2. Le rendement d'extraction

C'est une grandeur utile dans le plan pratique, elle est défini par :

$$R = \frac{\text{nombre de moles extraites}}{\text{nombre de moles totales}} \cdot 100 \quad (I- 9)$$

$$R = \frac{[M(II)]_{res}}{[M(II)]_t} \cdot 100 \quad (I- 10)$$

R: Le rendement de l'extraction, il est compris entre le 0 et le 100.

### I.7.2.3. Coefficient de sélectivité

Il est défini comme étant le rapport des coefficients de distribution de deux métaux à séparer :

$$\alpha_{M1/M2} = D_{M1}/D_{M2} \quad (I- 11.)$$

### I.7. 3. Travaux d'extraction effectués par les résines imprégnées

On représente dans le tableau suivant, les principaux travaux d'extraction effectués par les résines imprégnées.

**Tableau I-1:** Travaux d'extractions effectués par les résines imprégnées

Auteur référence	Système; résine - extractant	Méthode d'imprégnation	Métal et milieux d'extraction	Conclusion
Cortina et coll [84]	XAD2- TOPO-DEHPA	Méthode sèche	Zn(II), Cd(II), Cu(II)  nitrate	L'évolution de l'extraction des ions métalliques dans la solution par le système décroît avec l'ordre suivant: Zn (II) > Cd (II) > Cu (II)
N. Kabay et coll [16]	XAD2 – Cyanex302  XAD4– Cyanex302  XAD7 – Cyanex302  XAD8 – Cyanex302	Méthode sèche	Cd (II), Cu (II)  Acide phosphorique	Le taux d'extraction le plus élevé est obtenu par le système XAD7- Cyanex 302.
L. H.Reyes et coll [85]	XAD2– Cyanex301  XAD7 – cCanex301	Méthode sèche  Méthode sèche modifiée	Cd (II)  Acide phosphorique	L'imprégnation par la méthode sèche est meilleure pour l'adsorption du Cyanex 301 par la résine XAD7. L'imprégnation par la méthode sèche

				modifiée est meilleure pour l'adsorption du cyanex 301 par la résine XAD2. Le taux d'extraction par XAD7 – Cyanex301 est 6 à 7 fois supérieur a celui obtenu par XAD2 – Cyanex301.
J. L. Cortina et coll [86]	XAD2-DEHPA	Méthode Sèche modifiée	Zn(II), Cu(II), Cd(II)  Nitrate	L'habilité extractive du DEHPA, en fonction du pH, décroît dans l'ordre suivant Zn > Cu > Cd
J. L. Cortina et coll [87]	XAD2–Cyanex 272	Méthode sèche	Zn(II), Cu(II), Cd(II)  Nitrate Chlorure de sodium	Les ions de Zn (II) sont absorbés plus sélectivement que les ions Cu(II) et Cd (II), par le système XAD2– Cyanex 272
H. Mutsunaga et coll [78]	XAD2-PC-88A XAD4-PC-88A XAD16-PC-88A	Méthode sèche	La, Sm, Tb, Yb  Terre rare	Le remplissage des pores de la résines par les adsorbants, lors du processus de d'imprégnation, améliore d'une manière très significative la cinétique de l'extraction.
T. Belaid [53]	XAD7-DEHPA  XAD7-Ionquest 801  XAD7-Cyanex 272	Méthode sèche  Méthode sèche modifié	Zn (II)  Nitrate Chlorure sulfate	Une grande affinité de XAD7 vis-à-vis du DEHPA et Ionquest801. La méthode est plus efficace pour l'imprégnation de XAD7 par Ionquest 801. efficacité d'extraction = 99% est obtenue dans un milieu nitrate à pH= 6.

Y. Hasaini [68]	XAD7-DEHPA  XAD16-DEHPA	Méthode sèche	Cd (II)  sulfate	Capacité rétentionnaire de DEHPA par les deux résines XAD7 et XAD16 est respectivement d'ordre 1.77 et 2.2g/g RV Le solvant d'imprégnation n'a pas d'influence sur l'extraction des ions de Cd (II). Le taux d'extraction est proportionnel à la teneur du DEHPA imprégnée dans le support polymérique.
Z. Bouariche [57]	XAD4-DEHPA (Ionquest801, Cyanex272)  XAD7-DEHPA (Ionquest 801, Cyanex 272)	Méthode sèche	Pd (II)  Nitrate	La sorption du métal augmente avec l'augmentation du pH initial de la phase aqueuse, la meilleure efficacité de sorption a été obtenue pour le système XAD7-DEHPA dans le domaine du pH [3.5-6] et pour le XAD4-DEHPA dans [5- 6].
M.T. Draa et coll [55]	XAD7-DEHPA  XAD7-ionquest 801. XAD7-Cyanex272	Méthode sèche	Pb (II)  nitrate	L'extractant est absorbé sur la résine sous forme monomère. La meilleure extraction du Pb est obtenue par le système XAD7-DEHPA. L'extraction du Pd (II) augmente avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse.

B. Saha et coll [63]	XAD7- Aliquat336	Méthode sèche	Cr (VI)  NaOH + NaCl	L'extraction augmente avec le taux d'imprégnation. La meilleure extraction est obtenue à pH= 6.
N kabay arda [70]	XAD4- Aliquat336	Méthode sèche	Cr (VI)  NaOH + NaCl	La stabilité d'extraction par le système commence à partir du pH= 4.
E. Keshavarz Alamdari et coll [62]	XAD4- MEHPA- DEHPA	Méthode sèche	Zn (II) Cd (II)	L'extraction par le système XAD4-MEHPA- DEHPA donne une meilleure extraction pour le Cd (II) que pour le Zn (II). Le DEHPA pur donne une meilleure purification du zinc et le cadmium et la séparation plus facile

### I. 8. Modélisation de la cinétique de l'extraction

Dans le cadre de l'étude de la cinétique, l'extraction par résines imprégnées fait intervenir à la fois des processus réactionnels et des processus de transfert de matière. Le mécanisme réactionnel impliqué dans les réactions d'extraction des métaux par des résines imprégnées, peut être expliqué par quelque processus séquentiels qui déterminent la cinétique de la réaction. L'accomplissement de cette dernière entraîne plusieurs étapes placées en série.

- Diffusion des ions métalliques à travers le film liquide qui entoure les particules de la résine.
- Diffusion au sein de la matrice polymérique poreuse ainsi que dans l'extractant (transfert interne).
- La réaction chimique entre les ions métalliques et les groupements fonctionnels de l'extractant adsorbé par la résine.

L'étape limitante imposera la vitesse de la réaction. Dans la plupart des cas la réaction d'échange d'ions n'est pas le processus limitatif dans ces procédés d'extraction.

Quand la convection dans la solution est faible et / ou le degré de réticulation est bas, il est probable que la résistance principale à la diffusion peut se trouver dans la phase liquide. Par contre, quand le degré de réticulation est élevé, les résines sont plus compactes, donc le transfert massique à l'intérieur des particules est plus difficile. Dans de nombreux cas, la cinétique d'échange dans ce type de résine est limitée par le transfert interne.

### I.8.1. HDM (homogenous diffusion model)

Ce modèle est basé sur le mécanisme de diffusion, soit la diffusion des ions métalliques ( $M^{n+}$ ) de la solution aqueuse vers le liquide qui entoure les particules de la résine, soit la diffusion au sein du grains [14, 53, 72, 88- 91].

- Dans le cas où la diffusion au sein des particules sphérique de la résine est l'étape limitante, le mécanisme est décrit par l'équation suivante

$$-\ln(1-X^2)=2kt \quad (\text{I- 12})$$

Avec :

$$k = \frac{D_r \pi^2}{r^2_0} \quad (\text{I- 13})$$

X : le taux de conversion à l'équilibre.

t : temps (s).

- Le cas où la diffusion à travers le film liquide contrôle la cinétique, l'équation suivante pourra être utilisée :

$$-\ln(1-X)=K_{Li}t \quad (\text{I-14})$$

Où

$$K_{Li} = \frac{3D_f C}{r_0 \delta C_{r0}} \quad (\text{I- 15})$$

Avec :

$D_r$  : coefficient de diffusion dans la phase solide (résine) ( $m^2/s$ ).

$D_f$  : coefficient de diffusion dans la phase aqueuse (solution) ( $m^2/s$ ).

$r_0$  : rayon moyen des particules de la résine (m).

$\delta$  : épaisseur du film liquide entourant la particule (m).

### I. 8. 2. SCM (Shrinking core model)

Lorsque la porosité du polymère est faible celui ci devient imperméable par la solution aqueuse, ce qui veut dire que la réaction d'échange aura lieu à la surface de contact de la résine avec cette solution aqueuse [88, 91- 93].

Ce modèle propose trois étapes limitantes, qui peuvent contrôler la cinétique d'extraction [80, 82].

- Le film liquide contrôle la cinétique :

$$t = \frac{ar_0 C_{s0}}{3C_{A0} K_{mA}} X \quad (I- 16)$$

- La diffusion à travers la couche réactante :

$$t = \frac{br_0 C_{s0}}{6D_{e,r} C_{A0}} [3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X] \quad (I- 17)$$

- La réaction chimique :

$$t = \frac{r_0}{k_s C_{A0}} [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (I- 18)$$

Avec : **b** : coefficient stoechiométrique de l'extractant.

$C_{A0}$  : concentration de l'espèce A au sein de la solution aqueuse (mol/l).

$K_{mA}$  : coefficient de transfert de masse de l'espèce A à travers le film liquide (m/s).

$D_{e,r}$  : coefficient de diffusion dans la couche réactante (extractant) ( $m^2/s$ ) .

$K_s$  : coefficient de transfert de masse de l'espèce A à travers le film liquide (m/s).

Cortina et coll [91, 94] ont appliqué les modèles mathématiques (HDM et SCM) sur les résultats d'extraction sur colonne de trois ions métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ), en milieu nitrate, par différentes résines imprégnées contenant comme extractant D2EHPA, Cyanex272 et un acide organophosphoré bi-fonctionnel (HL) et par des résines livéxtrels, possédant comme agent extractif le DEHPA et le DTMPPA. Les paramètres cinétiques obtenus par cette approche mathématique, ont révélé l'existence d'une différence significative de la diffusion de ces ions métalliques, que ce soit dans le film liquide ou au sein de la matrice polymérique, pour les différentes résines utilisées. Ils ont constaté que pour des fortes teneurs en ions métalliques ( $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  M) la pénétration dans la couche réactante constitue la phase limitante par contre pour des faibles concentrations ( $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  M) le film liquide entourant les particules de la résine contrôle la cinétique d'extraction.

## I. 9. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude sur les résines imprégnées a été présentée, l'agent extractant et les surfactants étudiés présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés donnent un pouvoir d'extraction aux résines imprégnées, par des agents extractants.

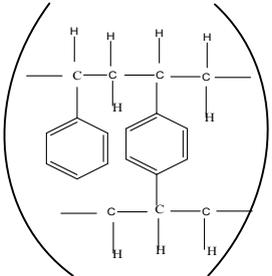
**Chapitre II****Procédures expérimentales et méthodes d'analyses**

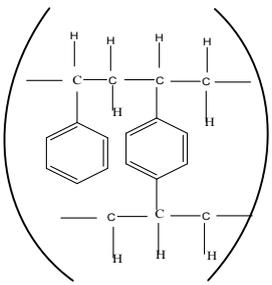
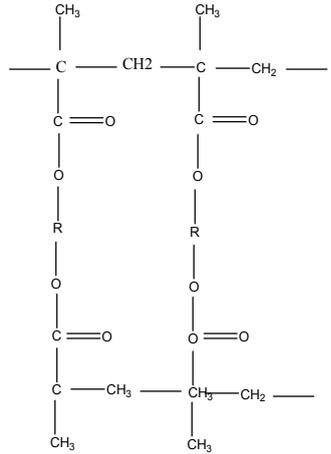
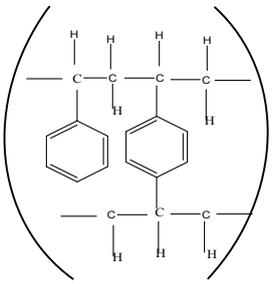
Dans ce chapitre nous représentons les différents dispositifs expérimentaux, les procédures mises en œuvre et les techniques d'analyses.

**II.1. Appareillages et réactifs****II.1.1. Structure des résines Amberlite XAD**

C'est des adsorbants polymériques non ioniques, hydrophobiques avec une grande surface spécifique, elles sont commercialisées par Rohm and Haas. Le diamètre des particules des polymères Amberlite (XAD4, XAD7, XAD16 et XAD1180) est compris entre 0.3 et 0.9 mm [95- 96], leurs structures et leurs propriétés sont données dans le tableau (II-1).

**Tableau II-1:** Propriétés des résines Amberlite XAD4, XAD7, XAD16 et XAD1180

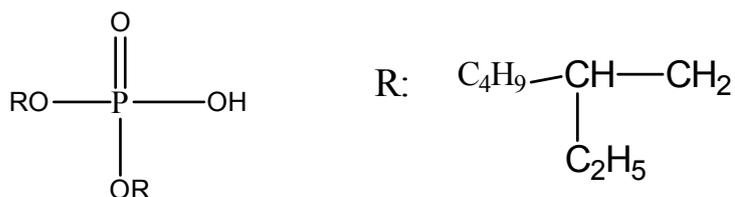
Résines Amberlite	Formule chimique	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Porosité (Cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Diamètre moyen des pores Nm	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>XAD4</b> [11, 82, 95, 96]		<b>0.974</b>	<b>0.5</b>	<b>5</b>	<b>750</b>

<b>XAD16</b> <b>[11,</b> <b>78,92]</b>	 <p style="text-align: right;">n</p>	<b>1.404</b>	<b>0.55</b>	<b>9</b>	<b>860</b>
<b>XAD7</b> <b>[11,</b> <b>52,74]</b>		<b>1.14</b>	<b>0.55</b>	<b>6</b>	<b>450</b>
<b>XAD1180</b> <b>[11, 85]</b>	 <p style="text-align: right;">n</p>	<b>0.974</b>	<b>0.6</b>	<b>5</b>	<b>500</b>

### II .1.2. L'extractant utilisé

Dans notre travail, Nous avons utilisé comme extractant un acide organophosphorique; acide di (2-ethylhexyl) phosphorique DEHPA, dont ces caractéristiques sont les suivantes :

La structure chimique :



Masse moléculaire (g/mol)  $M=322.4$  g/mol.

Densité à 15°C  $d= 0.974$ .

### II .1.3. Les surfactants utilisés

Nous avons utilisé trois types de surfactant :

Surfactant anionique: Sodium DodecylSulfate (SDS)

Surfactant cationique : Cetyl Pyridinium Chlorure (CPC).

Surfactant non ionique : Polyoxythelene (20) Sorbitol mono-oleate (Tween80).

### II.1.3. Les solvants organiques:

Méthanol:	(CH <sub>3</sub> OH)	M=32g/mol	99.5%	PROLABO
Ethanol:	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	M=46g/mol	95%	PROLABO
Acetone:	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	M=58g/mol	99%	PROLABO
Heptane:	(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	M=114g/mol	99%	PROLABO

### II.1.4. Les acides minéraux

HCl	M=36.47g/mol	d=1.19	37.6 %	CHEMINOVA
HNO <sub>3</sub>	M=63.01 g/mol	d=1.33	52.5%	PROLABO

### II.1.5. Les sels minéraux

NaNO <sub>3</sub>	M=84.99 g/mol	99.5%	LABOSI
Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	M=297.49 g/mol	98%	LABOSI

## **II.2. Lavage et Imprégnation des résines Amberlite XAD**

### **II.2.1. Lavage des résines**

Dans le but de laver la résine Amberlite, on a préparé une solution de lavage avec un mélange ; méthanol /eau avec un rapport de 2/1, contenant une quantité d'acide Chlorhydrique (HCl) à 4M [98, 99]. La solution est mise en contact avec une quantité de 5 g de résine XAD pendant 24 heures, afin d'éliminer les impuretés organique et inorganiques. En dernier lieu le mélange sera filtré et séché dans une étuve à 50°C.

### **II.2.2. Imprégnation des résines**

L'imprégnation est faite par trois méthodes différentes ;

- La première méthode consiste à mettre en contact pendant 24 heures une quantité de 0.5g de la résine XAD16 avec une solution de 10 ml d'un solvant organique (Ethanol, Acétone, Heptane) contenant une concentration bien déterminée d'extractant d'imprégnation [100- 102]. Le solvant organique est éliminé par évaporation dans une étuve à 50°C pendant une heure.
- La deuxième consiste à imprégner la résine avec un surfactant pendant 24 heures. La résine obtenue après filtration et séchage est imprégnée une deuxième fois avec une solution qui contient un extractant (DEHPA).
- La troisième méthode consiste à imprégner la résine avec une solution qui contient à la fois le surfactant et l'extractant. Avec les rapport extractant (g)/ surfactant (ml) égale à (0.1/10, 0.25/10, 0.5/10, 0.75/10, 1/10, 1.5/10, 2/10, 2.5/10).

### **II.2.3. La quantification de la quantité d'extractant adsorbée par la résine**

La quantité d'extractant retenue par le polymère XAD16 est évaluée par gravimétrie et par titrage.

a) La gravimétrie: consiste à prendre la différence de poids final et initial de la résine Amberlite XAD16.

b) La méthode titrage: consiste à mettre une quantité de 0.1g de chaque échantillon de résine imprégnée (0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2 et 0.25g/ml) en contact avec

5ml d'éthanol pendant une heure, on prend 1ml de chaque échantillon puis le titrer avec une solution de NaOH (0.1M) en présence d'un indicateur coloré (la phénophtaléine).

### **II.3. Procédure expérimentale d'extraction du Zn (II) par XAD16 imprégnée**

Toutes les expériences de l'extraction ont été effectuées dans un système batch (cellule électrochimique ) ou des échantillons de 0.2g de résine sont mis en contact avec des solutions métalliques de 50 ml de volume [103-105], à un pH donné, le mélange est soumis à une agitation mécanique et des prélèvements de la phase aqueuse sont effectués en fonction du temps pour la détermination du coefficient de distribution (D) ainsi que le rendement d'extraction (E). Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH- mètre digital.

Dans le but d'améliorer le rendement d'extraction, les paramètres suivants ont été optimisés :

- La méthode d'imprégnation.
- La concentration de l'extractant
- le pH de la solution d'extraction
- la vitesse d'agitation.
- La température de la solution d'extraction.

### **II.4. Méthodes de caractérisation des échantillons**

#### **II.4.1.Spectroscopie Infrarouge**

C'est une méthode d'analyse qualitative, elle est très utilisée en chimie organique dans le but d'identifier les groupements caractéristiques d'une substance donnée [106, 108]. Nos analyses ont été effectuées avec spectrophotomètre de marque Shimatzu de type DR-800Z, piloté par un micro ordinateur.

Nos échantillons sont à l'état solide (résine, résines imprégnée) et liquide (DEHPA). Pour procéder à l'analyse, on a utilisé la méthode de pastillage avec le bromure de potassium.

Pastillage avec le bromure de potassium : c'est la technique la plus utilisée pour les solides, son avantage consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas de bande IR additionnelles. Elle consiste à mélanger intimement la substance solide avec une quantité de bromure de potassium, dans un mortier et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente (pastille). Cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux

#### **II.4.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse basée sur le principe des interactions électrons- matière [108]. Cette nouvelle technologie a permis du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électron.

Le MEB utilisé dans notre étude, est de type S440 de LEICA avec filament en tungstène composé d'une colonne à électrons, d'un circuit de vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur.

### II.4.3. Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des résines imprégnées est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une Température voisine de son point d'ébullition (-196 °C) [108, 109]. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, UMR 5802, Bordeaux. La texture des matériaux préparés a été étudiée par mesures d'adsorption d'azote à 77K. Les données ont été collectées par des mesures volumétriques statiques en utilisant un prosimètre ASAP 2010 de Micromeritics. Avant l'analyse, les matériaux mésoporeux résine XAD16, (environ 15 mg) ont été dégazés à 40°C sous vide pendant 15 heures. La taille des pores (2 à 50 nm) a été estimée en utilisant la méthode Barerett, JoynerHalenda (BJH) appliquée à la branche de désorption de l'isotherme. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel fourni à cet effet par la société Micromeritics en utilisant l'équation d'Harkins et Jura pour l'épaisseur de la multicouche.

## II. 5. Méthodes d'analyse

### Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

La SAA est une méthode d'analyse quantitative, elle a été réalisée par Walshen 1955[110]. Elle est utilisée pour doser les métaux présents en solution, elle permet de détecter des éléments à l'état de trace même dans le cas de présence d'autre élément en forte concentration.

Nos analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre de marque SCHIMADZU de type AA6500 piloté par un micro ordinateur. On a utilisé la lampe à cathode creuse du zinc pour l'analyse de nos échantillons. Avant chaque analyse, on procède à l'étalonnage de l'appareil, avec des solutions étalons du zinc, les solutions étalons sont préparées à partir des solutions mères (1000 ppm).

### **Chapitre III**

#### **Etude de l'imprégnation**

#### **Et caractérisation des résines imprégnées**

*Dans cette partie, en premier lieu, on fait une discussion des résultats obtenus dans l'imprégnation de la résine XAD16 par un acide organo phosphorique (DEHPA) en présence d'un surfactant, en deuxième lieu c'est une caractérisation des résines imprégnées.*

### **III. Etude de l'imprégnation des résines**

L'opération d'imprégnation a été effectuée suivant la méthode sèche, dans laquelle des échantillons de 0.5g de résine XAD16 sont mis en contact avec une solution d'imprégnation contenant une quantité d'extractant. Dans cette partie on se concentre sur l'étude des paramètres suivants :

- effet du solvant.
- Effet de l'ajout de surfactant.
- Effet de la concentration du surfactant.
- Effet de la nature du surfactant.
- Effet du volume du surfactant.

#### **III. 1. Paramètres qui influencent la rétention**

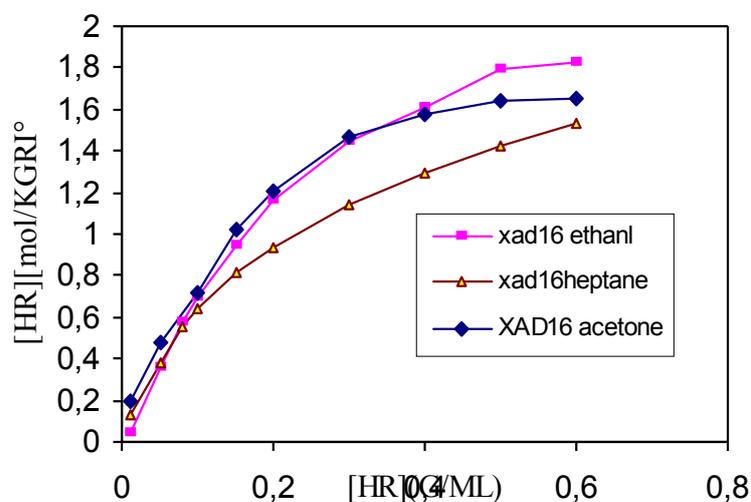
##### **III. 1. 1. Effet du solvant d'imprégnation**

Des quantités de 0.5g résine XAD16 sont mises en contact avec 10 ml de solvant organique: Ethanol, Acétone et l'Heptane.

Pour chaque solvant on a fait varier la concentration d'extractant DEHPA dans la solution d'imprégnation. D'après la figure (III- 1), la quantité maximale de DEHPA retenue par la résine XAD16 est donnée dans l'ordre croissant suivant; Heptane, Acétone puis Ethanol, cela est dû à la polarité du solvant utilisé.

Dans le cas d'utilisation d'un solvant polaire; Ethanol la résine Amberlite montre un caractère non polaire c'est-à-dire hydrophobique, sachant que le DEHPA a le même comportement (hydrophobe) que la résine XAD16, donc l'affinité de l'extractant sera plus importante vers le polymère que vers le solvant d'imprégnation.

Le même phénomène est observé pour l'Acétone, par contre l'Heptane qui est un solvant non polaire donc, le DEHPA a plus d'affinité pour le solvant que pour la résine XAD16.



**Figure ( III- 1 ) :** Variation de la quantité d'extractant DEHPA retenue par le polymère Amberlite XAD16 en fonction des concentrations initiales d'extractant dans la solution d'imprégnation à différents solvants d'imprégnation.

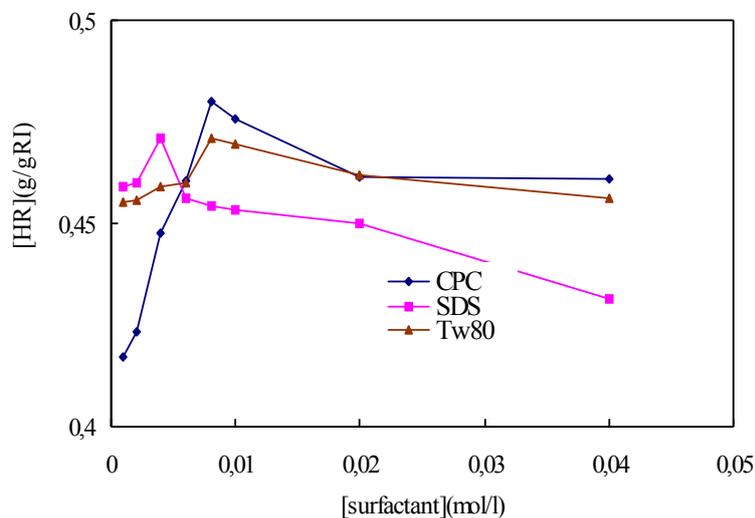
### III. 1. 2. Influence de la concentration du surfactant

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration du surfactant, on a utilisé trois types de surfactants anionique, cationique et neutre. Pour chaque type de surfactant, on a varié sa concentration dans la solution d'imprégnation.

La solution d'imprégnation contient; 5ml d'éthanol, 5ml d'une solution de surfactant à une concentration donnée et une concentration de 0.05g/ml de DEHPA.

L'influence de la concentration du surfactant sur l'imprégnation est reportée sur la figure (III - 3). Ces courbes montre que la meilleure rétention est obtenue pour une concentration micellaire critique (CMC).

Pour	SDS	CMC= $4.10^{-3}$ mol/l.
	CPC	CMC= $8.10^{-3}$ mol/l.
	Tween80	CMC= $8.10^{-3}$ mol/l.



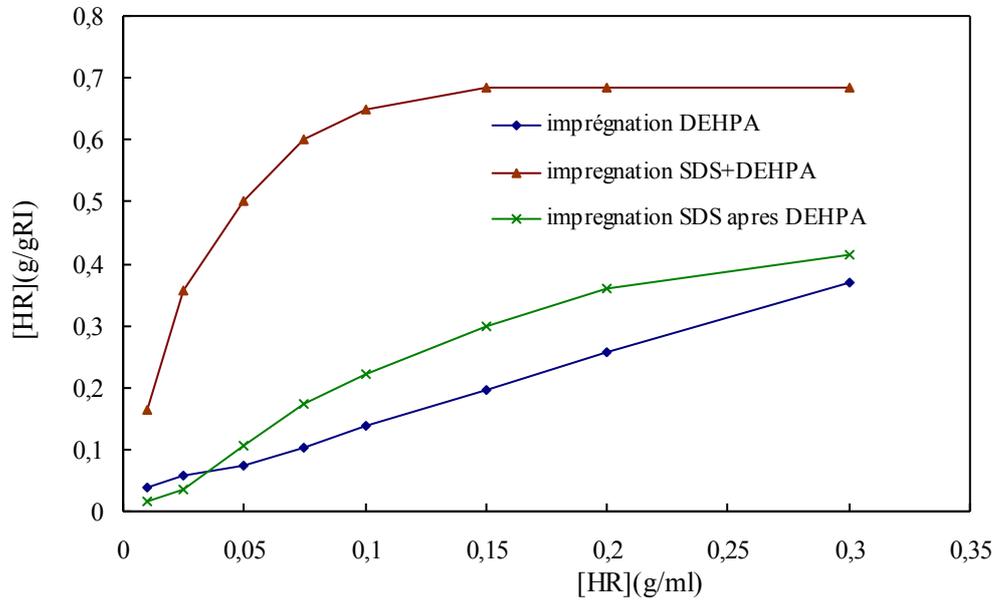
**Figure (III- 2) :** La variation de la quantité de DEHPA retenue par la résine en fonction de la concentration à différents surfactants

### III. 1.3. Effet de l'ordre des ajouts

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III- 3). À partir des courbes de cette dernière, on voit que la meilleure rétention est obtenue par la troisième méthode (imprégnation de la résine avec une solution qui contient à la fois le surfactant et l'extractant). Ce résultat est expliqué par l'effet du surfactant sur la tension superficielle.

Les trois courbes de la figure (III- 3) montrent que la quantité l'extractant retenue par la résine n'évolue pas de la même manière pour les trois procédures étudiées; on remarque une évolution linéaire le cas d'imprégnation sans surfactant jusqu'à la concentration de 0.3g/ml de DEHPA. Dans le cas d'imprégnation de XAD16 par le surfactant puis extractant, on a une forme pseudo parabolique est une légère amélioration de la rétention de l'extractant par rapport au premier cas d'imprégnation. Le troisième cas où l'imprégnation est faite en mélangeant l'extractant avec le surfactant, on remarque une évolution rapide jusqu'à la concentration 0.1g/ml puis un palier de saturation jusqu'à la concentration de 0.3g/ml.

Cette évolution rapide de la rétention de l'extractant est expliquée par la diminution de la tension superficielle de l'extractant par le surfactant donc une augmentation de surface de contact entre l'extractant et la résine XAD16; alors une meilleure rétention de l'extractant DEHPA par le support polymérique XAD16.



**Figure (III- 3)** : Effet de l'ajout du surfactant sur la variation de la rétention de l'extractant par la résine Amberlite XAD16 en fonction de la concentration du DEHPA.  $[\text{SDS}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

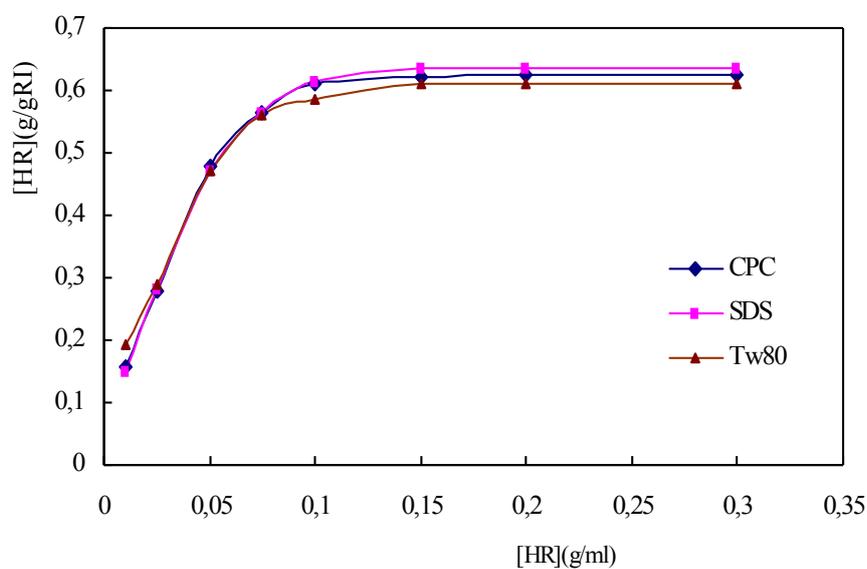
### III. 1. 4. Effet de la nature du surfactant

La figure (III- 4) représente l'influence de la nature du surfactant sur la capacité rétentionnaire de la résine XAD16. Les courbes représentées dans cette figure montrent que, la nature du surfactant n'a pas d'influence sur l'évolution de la quantité d'extractant retenue par la résine XAD16. La quantité du DEHPA adsorbé par le support polymérique avec les trois surfactants utilisés, évolue de la même manière pour atteindre une saturation aux quantités:

SDS [HR] = 0.634 g/gRI

CPC [HR] = 0.625 g/gRI

Tween80 [HR] = 0.617 g/gRI



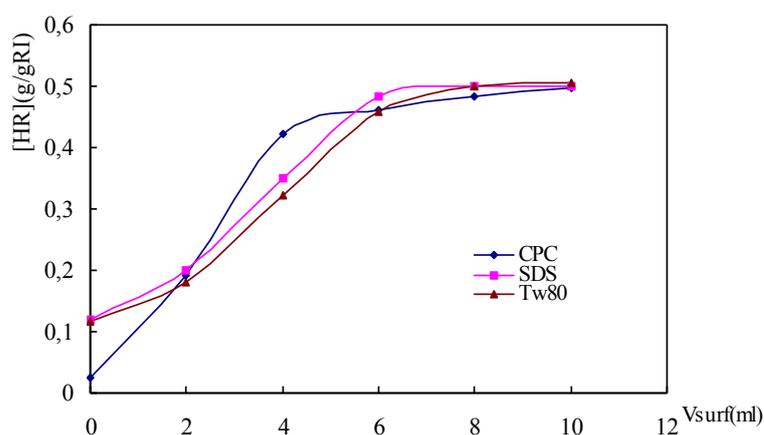
**Figure (III- 4) :** Variation de la quantité d'extractant DEHPA retenue par la résine Amberlite XAD16 en fonction de la concentration initiale d'extractant dans la solution d'imprégnation à différentes natures de surfactant.

### III. 1.5. Influence du volume du surfactant

Dans cette partie; l'imprégnation est faite en faisant varier le rapport des volumes Surfactant /éthanol tout en gardant le volume totale égale à 10ml, de la manière suivante :

Volume surfactant (ml)	0	2	4	5	6	8	10
Volume éthanol (ml)	10	8	6	5	4	2	0

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III- 5), cette dernière montre que la rétention augmente avec la l'augmentation du rapport volumique surfactant/éthanol jusqu'à atteindre une valeur qui se stabilise à partir du rapport supérieur ou égale à (2/8). Ce fait est expliqué par l'abaissement de la tension superficielle et l'augmentation de la surface de contact résine – DEHPA.



**Figure (III- 5) :** Variation de la quantité d'extractant DEHPA retenue par la résine Amberlite XAD16 en fonction du volume du surfactant, [HR]= 0.05g/ml, 0.5 g de la résine Amberlite (XAD16)  $V_t = 10$ ml.

## III. 2. Isotherme d'adsorption

### III. 2. 1. Isotherme de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux obtenus par l'isotherme de Langmuir est exploitée sous sa forme linéaire  $C_e/q_e = f(C_e)$  qui est représentée dans la figure (III- 6). A partir de cette droite on peut déterminer la quantité maximale du DEHPA ( $q_m$ ) qui pourra être adsorbé par la résine XAD16. D'après l'allure des courbes de la figure (III- 2), on voit que seul le cas d'imprégnation avec une solution contenant un mélange (éthanol- DEHPA- surfactant) qu'a l'allure qui correspond au critère de l'isotherme Langmuir.

La courbe (III- 6) montre la modélisation par l'isotherme de Langmuir de l'imprégnation de DEHPA dans le support XAD16.

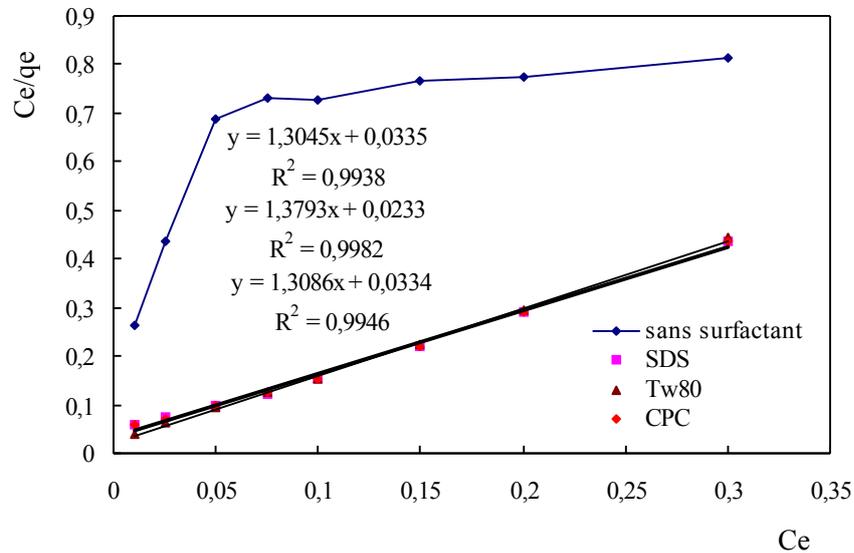
Les valeurs numériques obtenues avec les trois surfactants sont données dans le tableau (III- 1).

**Tableau (III-1):** Les valeurs de la quantité maximale du DEHPA retenue par XAD16 à différent surfactant

Type de surfactant	R <sup>2</sup>	penste	q <sub>m</sub> (g /gRI)
SDS	0.9938	1.3045	0.7665
CPC	0.9946	1.3086	0.7641
Tween80	0.9982	1.3793	0.7250

Les valeurs de la quantité maximale du DEHPA retenus par la résine XAD16 confirment les résultats obtenus dans la figure (III - 4).

Type de surfactant	Q <sub>m</sub> obtenu expérimental (g /gRI)	q <sub>m</sub> obtenu par Langmuir (g /gRI)
SDS	0.634	0.7665
CPC	0.625	0.7641
Tween80	0.617	0.7250

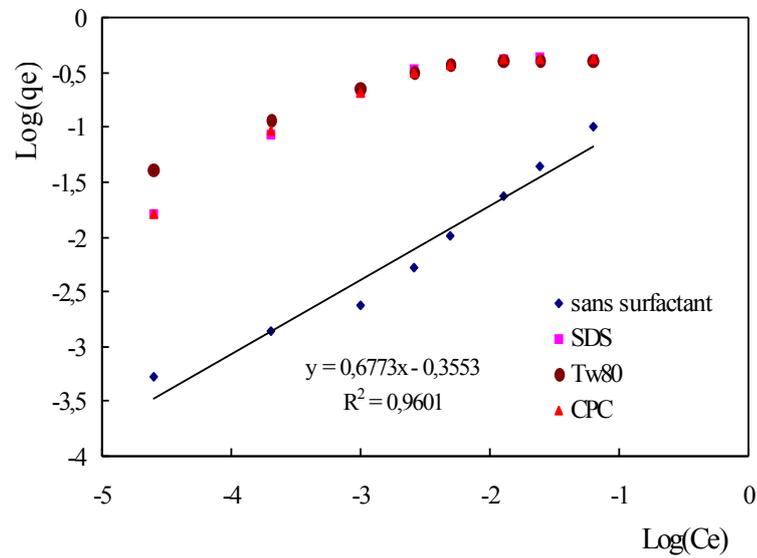


**Figure (III - 6) :** Modélisation par isotherme de Langmuir de l'imprégnation de DEHPA dans le support XAD16; imprégnation avec et sans surfactant

### III. 2. 2. Isotherme de Freundlich

La modélisation de la cinétique d'imprégnation par le modèle de Freundlich est représentée dans la figure (III- 7) ( $\text{Log}(q_e) = f(\text{Log}(C_e))$ ).

Ce modèle est applicable que dans le cas d'imprégnation sans surfactant. La pente ( $n$ ) de cette droite est d'ordre de 0,67, elle est supérieure à 0,5 ce qui explique que l'adsorption est faible [68, 109].



**Figure (III- 7)** : Modélisation par isotherme de Freundlich de l'imprégnation de DEHPA dans le support XAD16; imprégnation avec et sans surfactant

### III. 3. Caractérisation de la résine XAD16 modifié

Pour mettre en évidence les modifications de la résine XAD16 après l'imprégnation, on a effectué les caractérisations suivantes:

#### III. 3. 1. Spectroscopie Infrarouge

Cette analyse est faite dans le but de montrer les modifications des caractéristiques de la résine XAD16 par l'extractant et le surfactant après imprégnation.

Les spectres des échantillons des résines imprégnées et ceux du SDS et du DEHPA sont donnés dans les figures (III- 8 - 13).

##### d) XAD16-DEHPA

Les fréquences d'adsorption IR attribuées pour l'extractant DEHPA tableau (III- 2) montrent que les spectres associés avec l'atome de (P) est une caractéristique de la forme dimère des acides organophosphorés [107]. Le spectre comporte trois bandes dans la région  $2700-1600\text{cm}^{-1}$ , elles sont attribués au mode d'allongement des liaisons P-OH; les bandes d'allongement des liaisons O-P=O et P-O-C à  $1200-1030\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Dans le spectre de la résine XAD16 imprégnée par le DEHPA, il y a absence de la bande d'allongement de la liaison ( P-OH) dans la région  $2700 -1600\text{ cm}^{-1}$  ce qui veut dire que l'extractant est adsorbé par la résine Amberlite sous forme monomère.

**Tableau (III-2):** Bande d'absorption du DEHPA

XAD16	DEHPA	XAD16- DEHPA	Groupe ment
3447.1	-	3448.4	Allongement de (C-H) du groupement CH <sub>3</sub>
2927.0	2961.9	2960.3	Allongement de (C-H) aliphatique.
-	2867.9	2860.6	Allongement de (P-OH)
-	2780	-	Allongement de (P-OH)
1602.8	-	1602.9	Allongement de (C-H) aliphatique.
1487.1	1463.3	1458.7	Déformation de la liaison (C-H).
1363.6	1382.6	1395.5	Déformation de (C-H) du groupement CH <sub>3</sub>
-	1225.6	1230.2	Allongement de (P=O) (O-P=O).
-	1027.8	1033.4	Vibration de déformation de (P-O-C).
904.0	884.6	885	Vibration de déformation de (P-O-C).

### e) XAD16- SDS

A partir du tableau (III-3) qui est tiré du spectre de la résine immergée dans le SDS pendant 24h, on remarque l'absence de la bande d'allongement de la liaison (R-SO<sub>2</sub>-OR) dans la région 1200 -1145cm<sup>-1</sup> et 1420-1330cm<sup>-1</sup> ce qui veut dire que le surfactant adsorbe par la résine n'est pas intégré dans sa structure chimique.

**Tableau (III- 3) : Bande d'absorption du XAD16-SDS**

XAD16	SDS	XAD16- SDS	Groupement
2927.0	2956.9	2929.0	Allongement de (C-H) du groupement CH <sub>3</sub>
1654.0	1666.4	1654	Allongement de (C-H) aliphatique.
1487.1	1470.2	1458.4	Déformation de la liaison (C-H).
-	1384.4	1382.0	Allongement de la liaison (R-SO <sub>2</sub> -OR)
1220.2	1221.5	1229	Vibration de la liaison de (C-C).
988.9	1082.5	1033.9	Vibration de déformation de (C-O)
904.0	919.4	904	Vibration de la liaison de (C-H).
835.5	834.9	835.9	Vibration de déformation de (C-O)

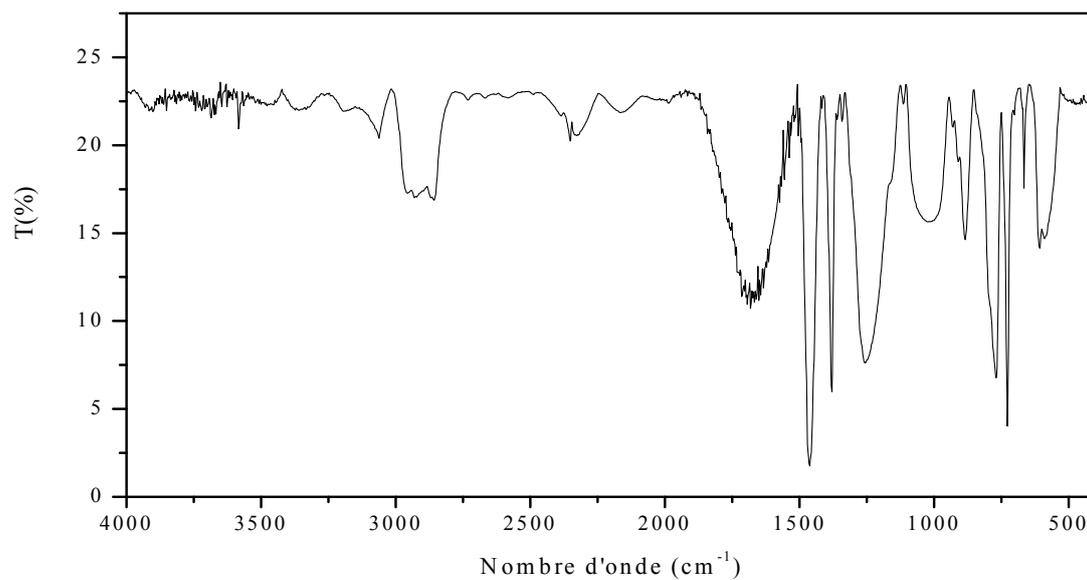
### f) XAD16- DEHPA- SDS

Les principales bandes d'absorption d'infra rouge tirées du spectre de la résine XAD16 imprégnée par le DEHPA et le SDS sont données dans le tableau (III- 4). Ce dernier nous montre qu'il y a :

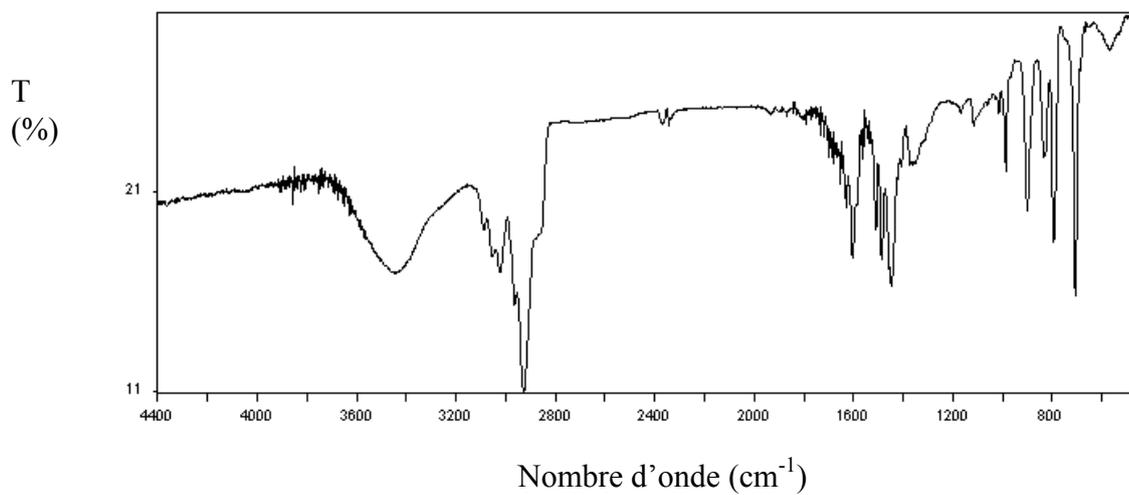
- Absence de la bande d'allongement de la liaison ( P-OH) dans la région 2700 - 1600cm<sup>-1</sup> ce qui veut dire que l'extractant est adsorbé par la résine Amberlite sous forme monomère [104, 105].
- Absence de la bande d'allongement de la liaison (R-SO<sub>2</sub>-OR) dans la région 1200 - 1145cm<sup>-1</sup> et 1420-1330cm<sup>-1</sup> ce qui veut dire que le surfactant adsorbe par la résine n'a pas modifié sa structure chimique.

**Tableau (III-4) :** Bande d'absorption du XAD16 imprégnée par DEHPA et SDS

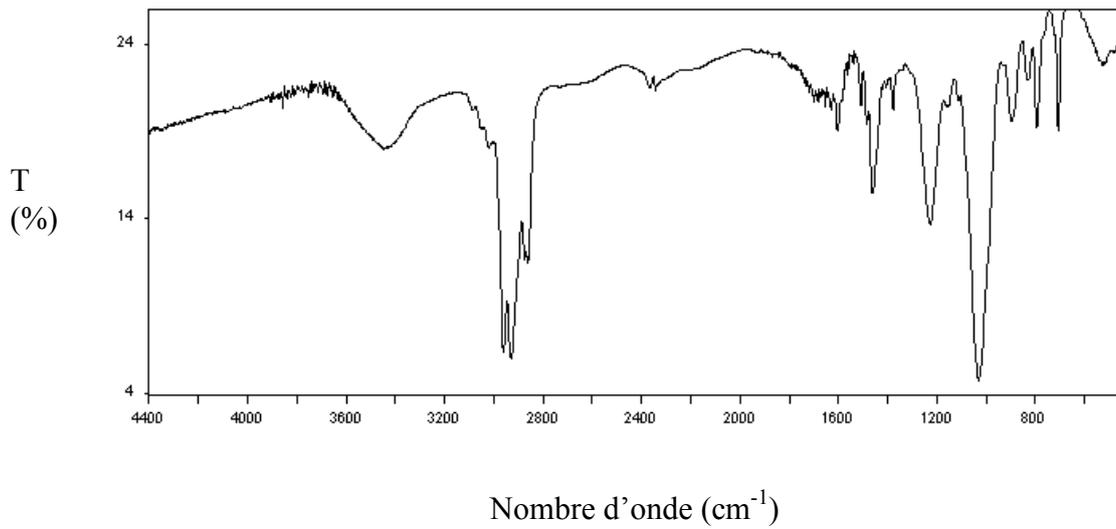
XAD16	DEHPA	XAD16- DEHPA-SDS	Groupement
3447.1	-	3448.4	Allongement de (C-H) du groupement CH <sub>3</sub>
2927.0	2961.9	2960.5	Allongement de (C-H) aliphatique.
-	2867.9	2860.6	Allongement de (C-H) aliphatique
-	2780	-	Allongement de (P-OH)
1602.8	-	1602.9	Allongement de (C-H) aliphatique
1487.1	1463.3	1465.1	Déformation de la liaison (C-H)
1220.2	1225.6	1231.1	Vibration de la liaison de (C-C).
988.9	1027.8	1033.9	Vibration de déformation de (C-O).
904.0	884.6	901.0	Vibration de déformation de (C-H)



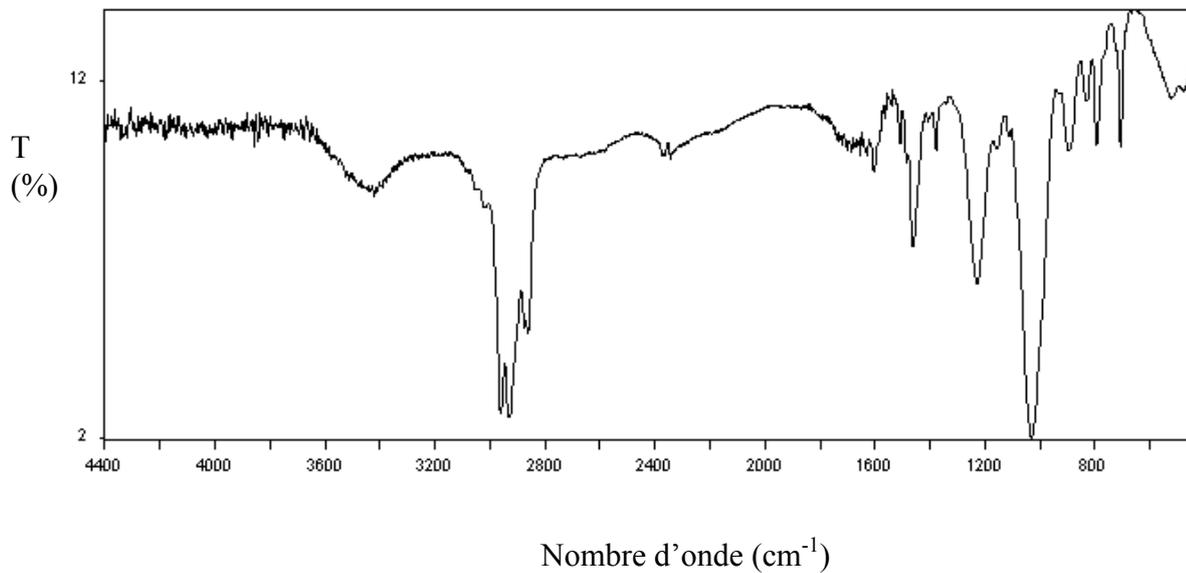
**Figure (III- 8) :** Spectre infrarouge du DEHPA



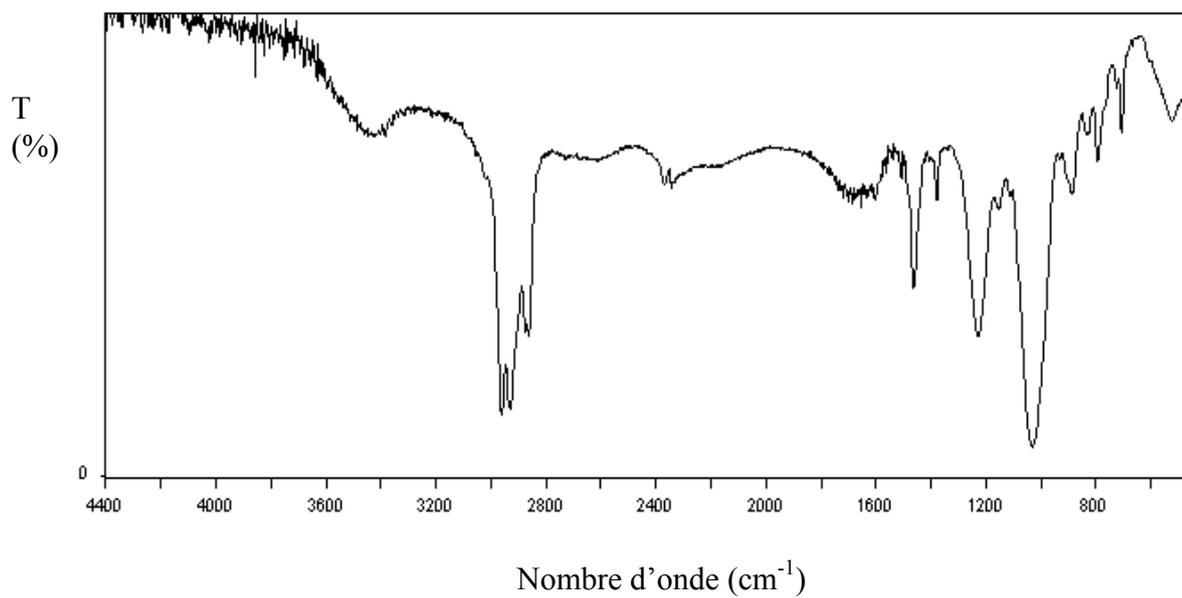
**Figure (III-9):** Spectre IR de la résine vierge



**Figure (III-10):** Spectre IR d'une résine imprégnée par un extractant DEHPA. à 0.25g :ml



**Figure (III-11):** Spectre de XAD16 imprégnée par le SDS à  $4 \cdot 10^{-3}$  M.



**Figure (III-12):** Spectre d'une résine XAD16 imprégné par le DEHPA en présence d'un surfactant SDS

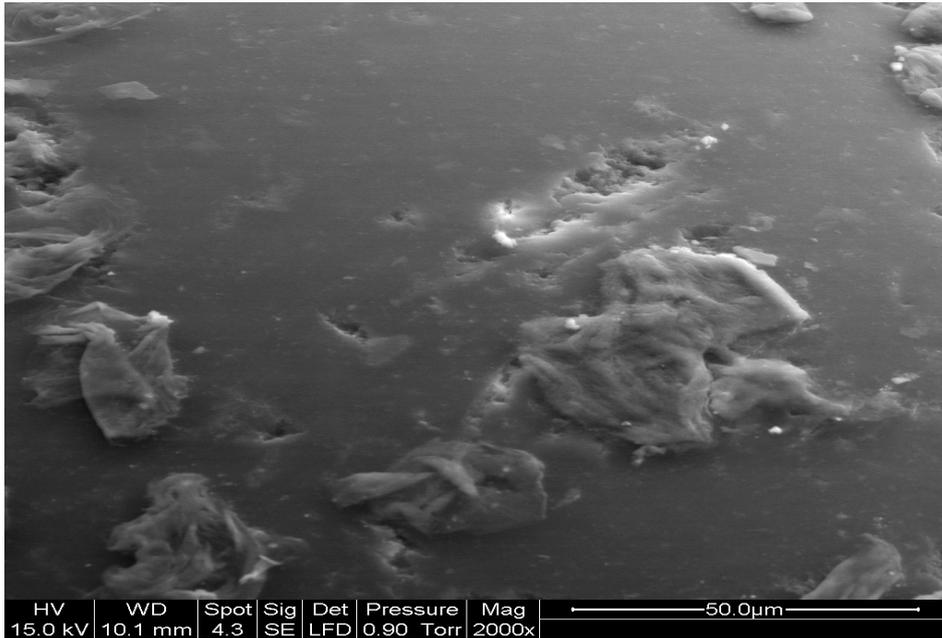
### III. 3. 2. Caractérisation par le microscope a balayage électronique (MEB)

L'image MEB de la résine XAD16 vierge donnée dans la figure (III- 13), nous montre que l'état de surface de XAD16 comporte des zones lisses et d'autres poreuses. Les pores constituant cette zone sont de formes et tailles différentes.

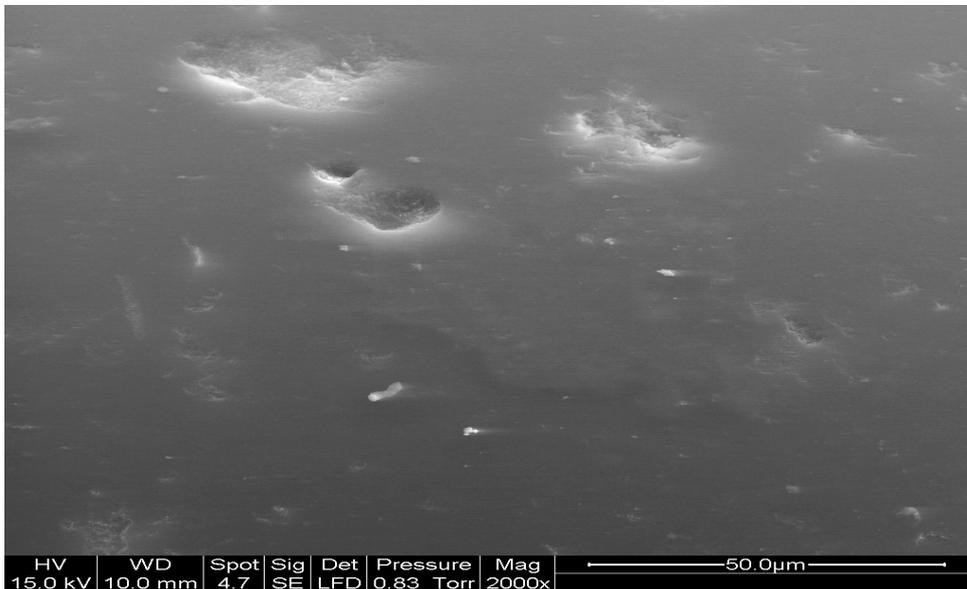
La figure (III-14), montre une image MEB d'une résine XAD16 imprégnée par le DEHPA. Dans cette dernière on observe quelques zones nuageuses et des taches blanches, on remarque aussi que le reste de la surface devient lisse.

La figure (III-15), nous indique que, le SDS est introduit dans la résine XAD16 se dépose sous forme de baguettes fines sur la surface et sous forme de point dans les pores de la résine Amberlite XAD16.

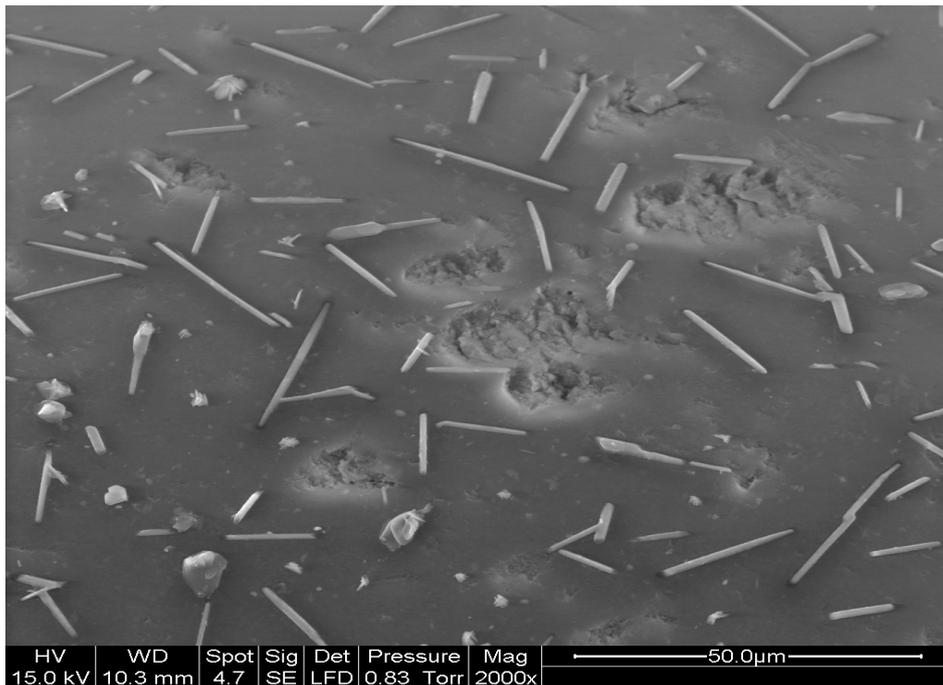
L'image représentative de XAD16 imprégnée avec le DEHPA en présence d'une solution d'imprégnation contenant un surfactant nous montre que, la déposition du DEHPA est sous forme de baguette mais de volume plus grand par rapport à ceux déposé par le SDS seule, ceci peut être expliquer par l'abaissement de la tension superficielle du DEHPA par le surfactant SDS donc étalement du DEHPA sur la zone tracer par le SDS, en plus de cette observation il y a l'absence des pores vus dans le cas d'une résine vierge. Donc le DEHPA occupe une surface importante du polymère comparant au cas d'imprégnation de la résine en absence du surfactant, alors une amélioration de l'imprégnation.



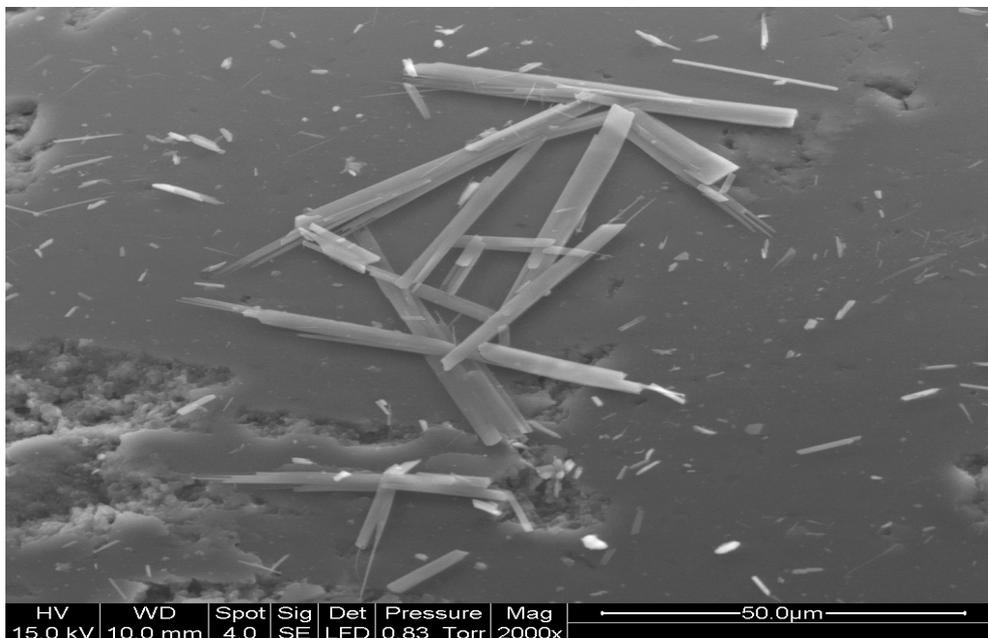
**Figure (III- 13) :** Image MEB d'une résine XAD16 vierge



**Figure (III- 14) :** Image MEB d'une résine XAD16 imprégnée par l'extractant DEHPA, [HR]=0.25g/ml



**Figure (III-15) :** Image MEB d'une résine XAD16 immergée dans le SDS à  $4 \times 10^{-3}$  M.



**Figure (III-16) :** Image MEB d'une résine XAD16 modifiée par extractant DEHPA  $[HR] = 0.25$  g/ml et le  $[SDS] = 4 \times 10^{-3}$  M.

### III. 3. 3. Mesures texturales (méthode BET)

**Tableau III- 5** : résultats de l'analyse BET des échantillons des résines imprégnée

échantillon	surface spécifique en m <sup>2</sup> /g	diamètre des pores en A (+ ou - 10%)	Observation
XAD16	779	90 A	mésoporosité Porosité dispersée
XAD16-SDS	40	300 A	pas de microporosité mais des gros pores à la limite de la BET
XAD16-CPC	709	90 A	mésoporosité
XAD16-Tween80	560	90A	Un peu de microporosité
XAD16-DEHPA	72	80 A	mésoporosité
XAD16- SDS-DEHPA	pas de surface	-	non poreux
XAD16-CPC-DEHPA	pas de surface	-	non poreux
XAD16-T80-DEHPA	pas de surface	-	non poreux

La modification de la résine par des surfactants influe sur la surface spécifique de la résine XAD16 tel que le CPC et le Tween 80 provoque une légère diminution, avec le SDS une diminution très importante de la surface, elle atteint une surface de 40 m<sup>2</sup>/g. si on regarde du côté du diamètre des pores on voit que seul le SDS l'a fait augmenter (de 90A jusqu'à 300A) le support résine devient non micro poreux.

L'imprégnation de la résine XAD16 par le DEHPA a fait diminuer la surface spécifique jusqu'à 72m<sup>2</sup>/g et augmenter le diamètre des pores (80A) et le support reste toujours microporeux.

Dans le cas de l'imprégnation avec l'extractant et le surfactant, la surface spécifique de la résine s'annule et les pores sont disparus. Cela est expliqué par le remplissage des pores et le recouvrement de la surface de la résine par l'extractant.

### III. 4. Conclusion

L'étude du phénomène d'imprégnation de la résine XAD16 nous a permis d'aboutir à la conclusion suivante :

- L'utilisation d'un solvant polaire (Ethanol) améliore la capacité rétentionnaire de la résine XAD16 en extractant DEHPA.
- L'introduction d'un surfactant dans la solution d'imprégnation afin d'augmenter la rétention de l'extractant par la résine.
- Le volume de surfactant dans la solution d'imprégnation améliore la rétention de l'extractant par le support polymérique XAD16

Dans le but de vérifier la fiabilité et l'efficacité de la résine XAD16 obtenue, nous l'avons utilisé dans l'extraction du zinc dans un milieu nitrate à force ionique constante, pour cela plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir; le pH et la température de la solution aqueuse, la vitesse d'agitation et la méthode d'imprégnation.

**Chapitre IV**  
**Etudes de l'extraction**  
**et la cinétique d'extraction par XAD16 modifiée**

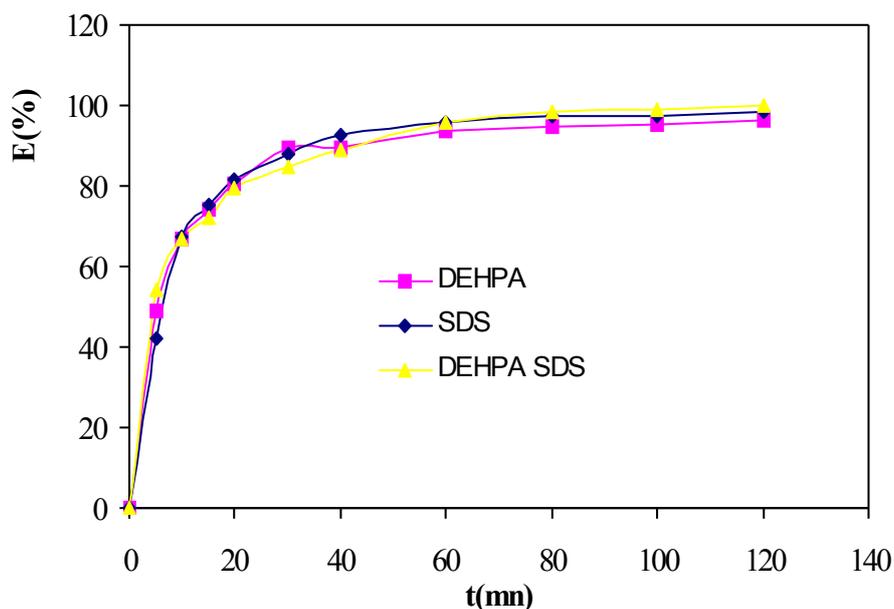
*Dans ce dernier chapitre on se limite à l'étude de l'extraction des ions métallique Zn(II) dans des solutions aqueuses par la résine XAD16 modifiée et l'étude de la cinétique de cette extraction.*

**IV. Etude de l'extraction**

Après avoir imprégné la résine XAD16 par le DEHPA, nous sommes engagés à l'étude de l'extraction du zinc par le support imprégné.

**IV .1.1. Le choix de la méthode d'imprégnation**

L'extraction est effectuée en système batch, en utilisant les systèmes; XAD16-DEHPA, XAD16-surfactant et XAD16- DEHPA- surfactant. Sur la figure (IV-1) nous rapporterons l'évolution du rendement d'extraction du zinc en fonction du temps pour les différents systèmes. Cette figure montre que, le taux d'extraction croissants obtenus pour les différents systèmes tendent à se stabiliser à partir de  $t = 40$  mn d'agitation. Les trois systèmes donnent des rendements d'extraction supérieurs à 96% mais le meilleur est obtenu, on utilisant le système XAD16- SDS- DEHPA ( $E = 99.89\%$ ), cette valeur est expliquée par le phénomène du synergisme c'est-à-dire que les deux agents participent à l'extraction en même temps.



**Figure (IV-1) :** Variation du rendement d'extraction du Zinc en fonction du temps. A différents systèmes ; XAD16-DEHPA, XAD16- SDS et XAD16- SDS-DEHPA.

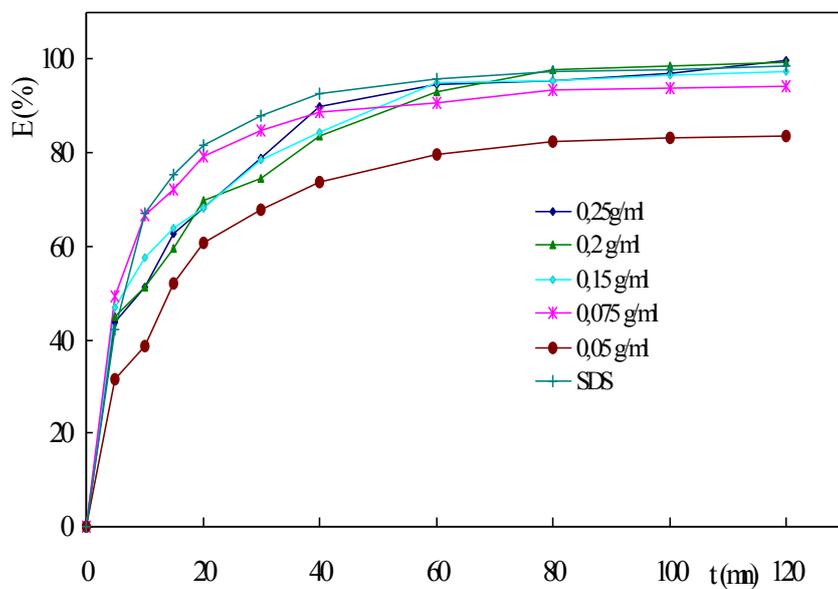
#### IV.1. 2. Influence de la concentration de l'extractant

L'étude de ce paramètre consiste à faire varier la concentration de l'extractant dans la solution d'imprégnation et d'étudier le processus l'extraction du Zinc (II) dans une solution aqueuse à un  $\text{pH}_{\text{init}}=6$ .

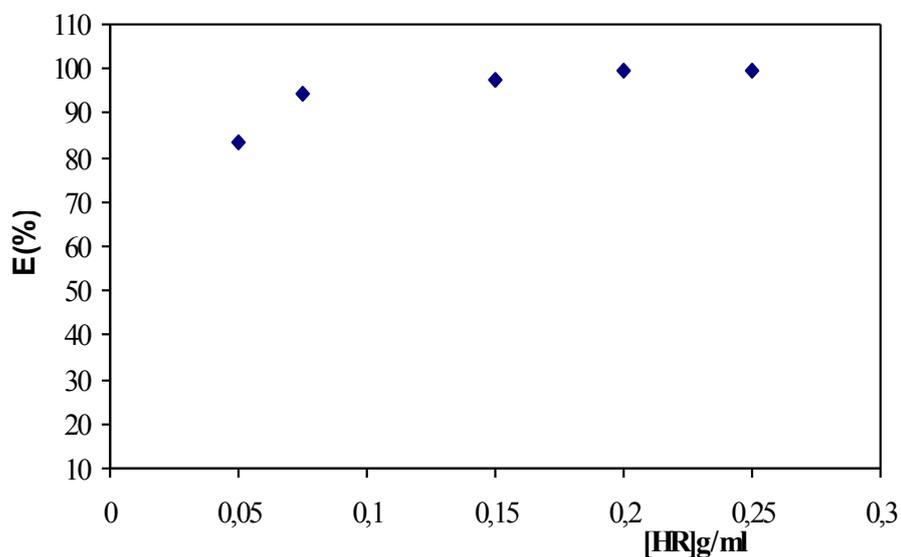
Sur les figures (IV- 2, 3), nous avons constaté que le taux d'extraction du Zinc augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant dans la solution d'imprégnation puis commence à se stabiliser pour une concentration initial supérieur ou égale à 0.15g/ml.

La résine imprégnée avec le SDS seul extrait à 98.65%, cette extraction est réalisée par l'échange cationique entre le  $\text{Na}^+$  du SDS et le  $\text{Zn}^{++}$  de la solution d'extraction.

:



**Figure (IV-2) :** Variation du rendement d'extraction du Zinc en fonction du temps. A différentes concentrations de DEHPA, pH=6, [Zn]= 10ppm et une vitesse d'agitation de 200t/mn.

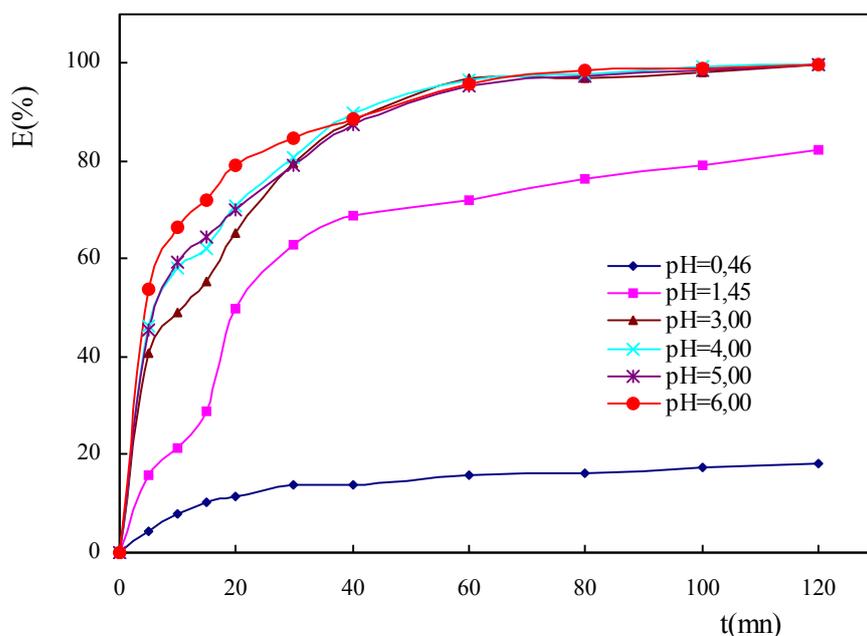


**Figure (IV-3) :** Variation du pourcentage d'extraction en fonction de la concentration du DEHPA dans la solution d'imprégnation.

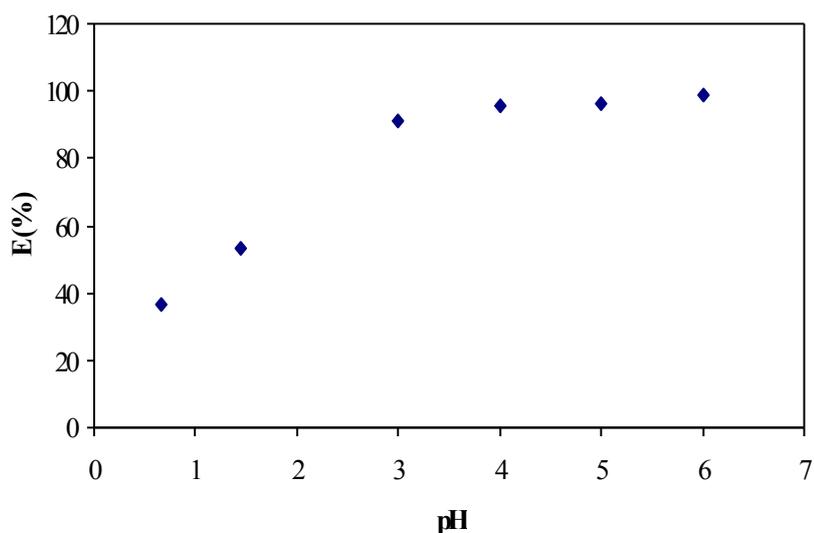
### IV. 1. 3. Influence du pH de la solution d'extraction

L'évolution des pourcentages d'extraction des ions du Zinc avec le pH initial de la solution aqueuse est reportée sur les figures (IV- 4, 5).

Ces figures montrent que, les pourcentages d'extraction augmentent puis tendent à se stabiliser à partir du  $\text{pH}_i = 4$ . Par ailleurs en mesurant les pH finaux des solutions aqueuses après chaque extraction, nous avons constaté que la concentration des protons ( $\text{H}^+$ ) libérés augmente en fonction des pH initiaux de ces solutions [50, 65]. Ceci suggère que l'extraction du Zinc se fait par échange cationique avec l'extractant acide DEHPA.



**Figure (IV-4) :** Variation du rendement d'extraction en fonction du temps. En utilisant le système XAD16-SDS-DEHPA à différent  $\text{pH}_i$  de la solution aqueuse.

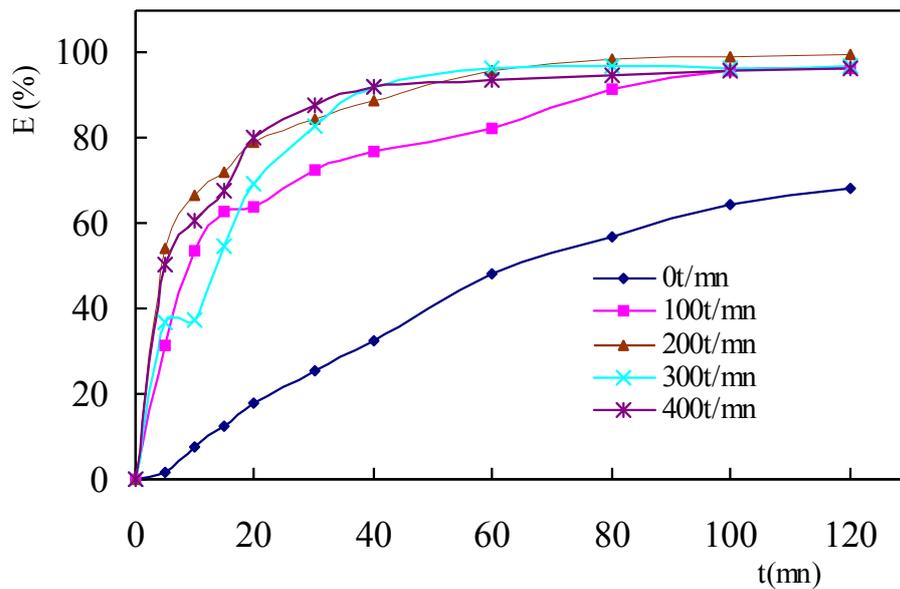


**Figure (IV-5) :** Variation du pourcentage d'extraction en fonction du pH de la solution aqueuse.

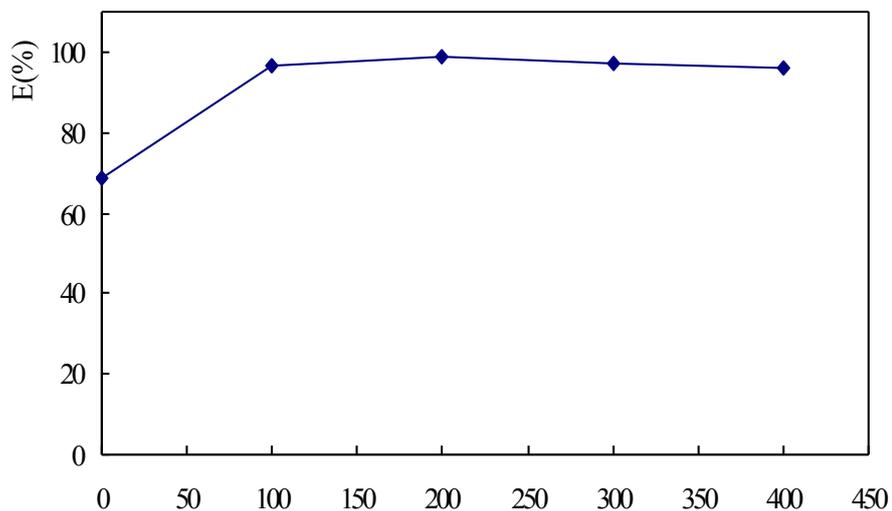
#### IV. 1. 4. Influence de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié dans l'intervalle de [0 – 400t/mn] avec une concentration en ions métallique de 10ppm.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (V- 6, 7), à vitesse nulle le rendement d'extraction ne dépasse pas 70%, en augmentant cette dernière le rendement augmente pour atteindre le maximum à 200t/mn puis une légère diminution après 300t/mn ce qui est dû probablement à la dégradation des propriétés de la résine en dépassant une certaine vitesse d'agitation.



**Figure (IV-6) :** Variation du rendement d'extraction en fonction du temps. En utilisant le système XAD16-SDS-DEHPA à différentes vitesses d'agitation.

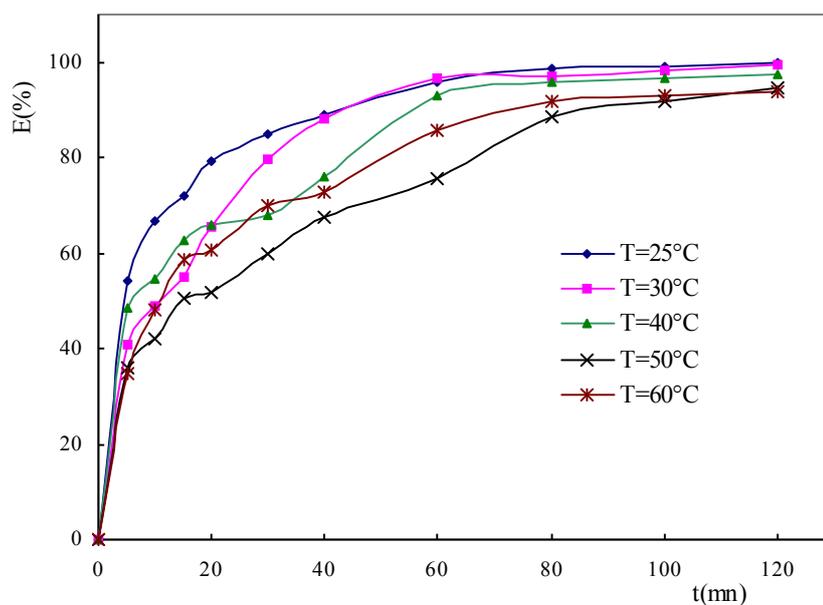


**Figure (IV-7) :** Variation du pourcentage d'extraction en fonction de la vitesse d'agitation de la solution aqueuse.

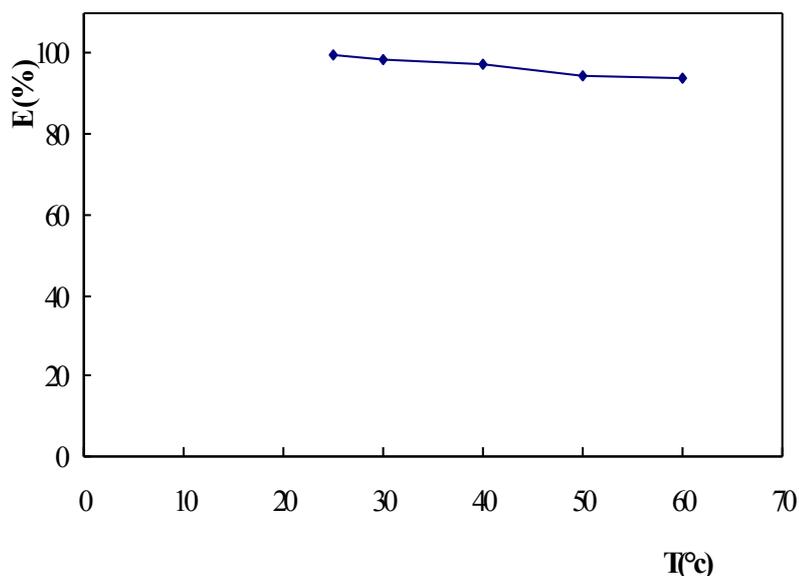
#### IV. 1. 5. Influence de la température du milieu d'extraction

Dans cette étude des échantillons de 0.1g de résine XAD16 imprégnée par 0.25g/ml de DEHPA sont mis en contact avec des solutions de 10 mg/l en ions métallique à  $\text{pH}_i = 6$ , à différentes températures.

Les figures (IV- 8, 9) illustrent l'évolution du rendement d'extraction du zinc (II) en fonction du temps et de la température. Ces courbes montrent que, l'efficacité d'extraction reste constant (99.86%) dans l'intervalle [20- 30°C] puis diminue à partir de 40°C pour atteindre un rendement de 93.96% à 60°C cette diminution revient à la diminution de la viscosité de l'extractant DEHPA sachant que la température de dégradation de cet extractant est de 60°C [18].



**Figure (IV-8) :** Variation du rendement d'extraction en fonction du temps. En utilisant le système XAD16-SDS-DEHPA à différentes températures.

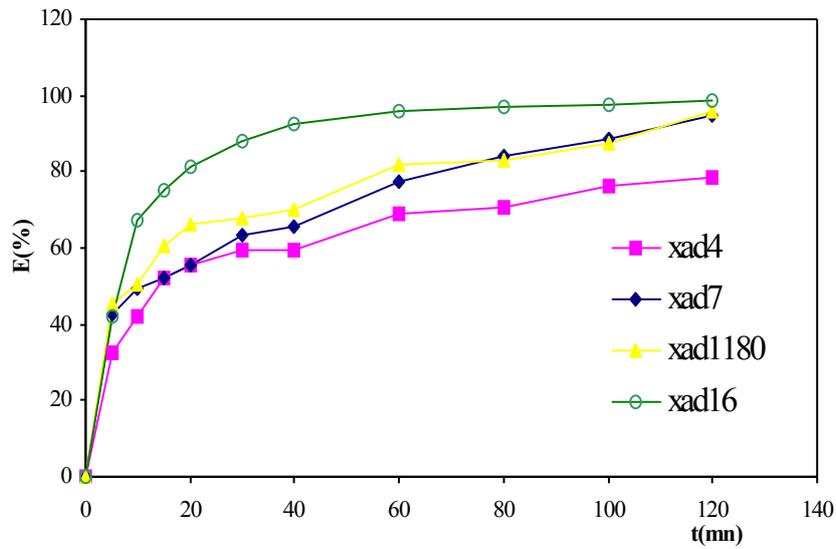


**Figure (V-9) :** Variation du pourcentage d'extraction en fonction de la température de la solution aqueuse.

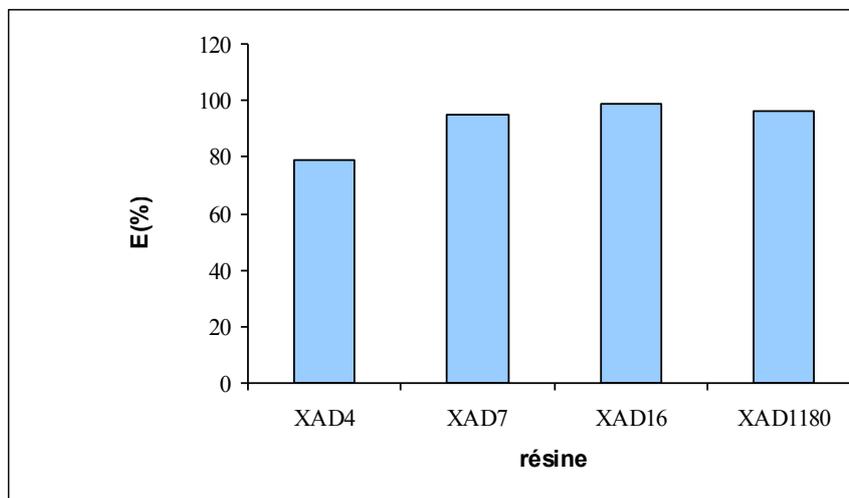
#### IV. 1. 6. Influence de la nature de la résine

Après avoir conditionner tous les paramètres de l'extraction par la résine XAD16 imprégnée, une étude comparative a été faite en utilisant les résines Amberlite XAD4, XAD7 et XAD1180. Les résultats obtenus sont portés sur les courbes des figures (IV-10, 11). Ces dernières montrent que le meilleur rendement est obtenu pour XAD16, le taux d'extraction de ces quatre résines est classé dans l'ordre croissant suivant:  $E_{XAD16} > E_{XAD1180} > E_{XAD7} > E_{XAD4}$ .

Cela est expliqué par la différence de la surface spécifique et du volume des pores des grains de ces résines.



**Figure (IV- 10) :** Variation du rendement d'extraction en fonction du temps pour différentes résines; XAD4, XAD7, XAD16 et XAD1180.



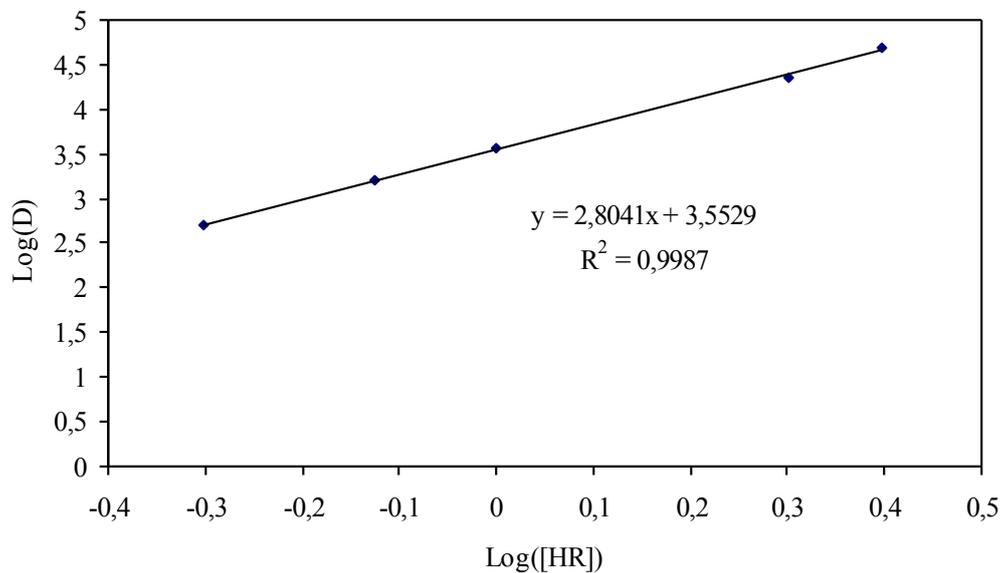
**Figure (IV- 11) :** Comparaison du pouvoir extractif des résines : XAD4, XAD7, XAD16, XAD1180,  $[Zn^{++}] = 10\text{ppm}$ ,  $\text{pH}=6$  vitesse d'agitation de  $200\text{t/mn}$  et  $T= 25^{\circ}\text{C}$ .

## IV. 2. Détermination de la forme du complexe

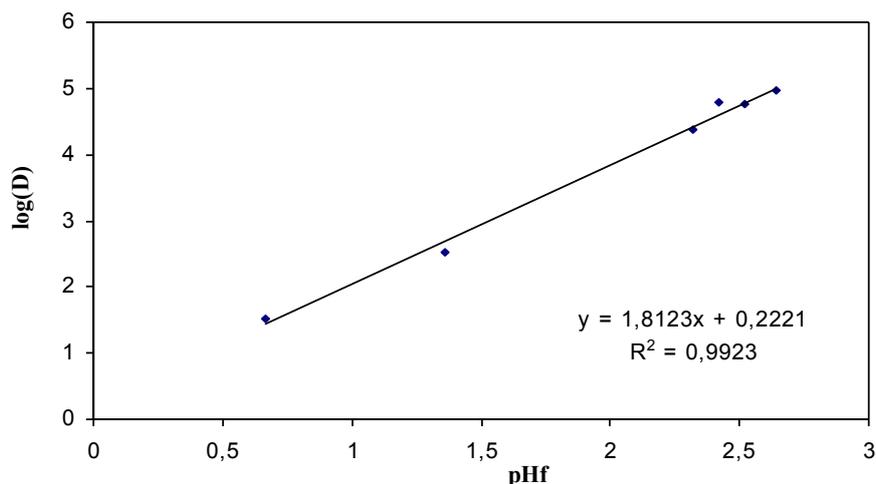
Les courbes  $\text{Log } D = f(\text{pH}_f)$  et  $\text{Log } D = f([\text{HR}])$ , nous renseignent sur la composition des complexes formés et leurs constantes d'extraction.

D'après les courbes (figures IV- 12, 13), on constate que l'augmentation du  $\text{pH}_f$  de la phase aqueuse fait croître le coefficient de distribution du Zinc, les courbes sont des droites de forme [111, 112]:

$$\text{Log } D = m \text{pH}_f + (m + n) \text{Log} [(\text{HR})_{\text{rés.}}] + \text{Log } K_{mn}$$

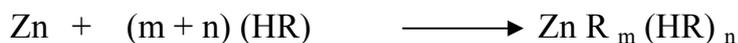


**Figure (IV-12) :** Variation du coefficient de distribution en fonction de la concentration de l'extractant.



**Figure (IV-13) :** Variation du coefficient de distribution en fonction du  $\text{pH}_f$  de la solution.

A partir des pentes des courbes  $\text{Log } D = f(\text{pH}_f)$  et  $\text{Log} ([\text{HR}]_{\text{rés}})$ , on peut déterminer directement la stoechiométrie des complexes formés et le constante d'extraction du Zinc (II), ce qui nous a permis d'écrire l'équation suivante :



Avec  $m = 1.812 = 2$  et  $n = 1$ .

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que le Zinc est extrait par la résine XAD16-SDS-DEHPA sous forme de **Zn R<sub>2</sub> (HR)** [49].

### IV. 3. Modélisation de la cinétique d'extraction du zinc par XAD16-DEHPA -SDS

Dans cette présente étude nous nous sommes intéressé à la modélisation de la cinétique d'extraction du zinc avec la résine XAD16.

Le processus d'extraction est le résultat des trois phénomènes :

- La diffusion de l'ion métallique à travers le film liquide.
- La diffusion de l'ion métallique à l'intérieur des pores de la résine.
- La réaction chimique entre l'ion et l'extractant adsorbé par la résine.

L'une des trois étapes peut être l'étape limitante, donc elle caractérise la vitesse du procédé d'extraction du zinc (II). Plusieurs paramètres interviennent dans la détermination de cette étape à savoir:

- La concentration de l'extractant.
- La température du milieu.
- Le pH de la solution.
- La vitesse d'agitation.

La modélisation est basée sur deux modèles mathématiques à savoir ; HDM (Homogeneous Diffusion Model) et SCM (Shrinking Core Model).

### IV. 3. 1. Effet de la concentration de l'extractant

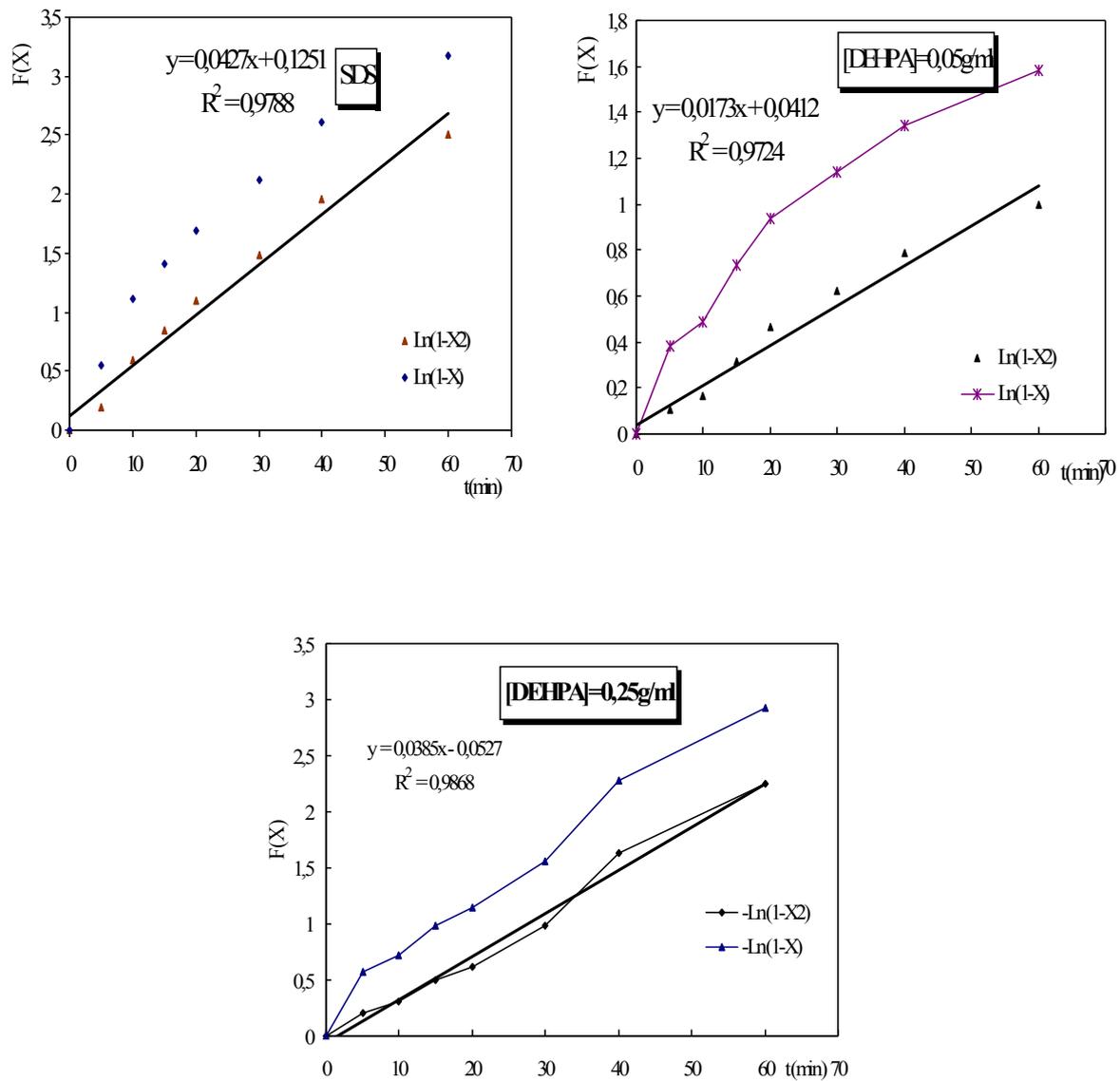
Pour étudier cet effet sur la cinétique On s'est limité de prendre trois résines imprégnées; l'une avec SDS à  $10^{-4}$  M et les deux autres avec des concentrations 0.05 et 0.25g/ml du DEHPA.

Les résultats sont donnés dans les figures (V- 14,15).

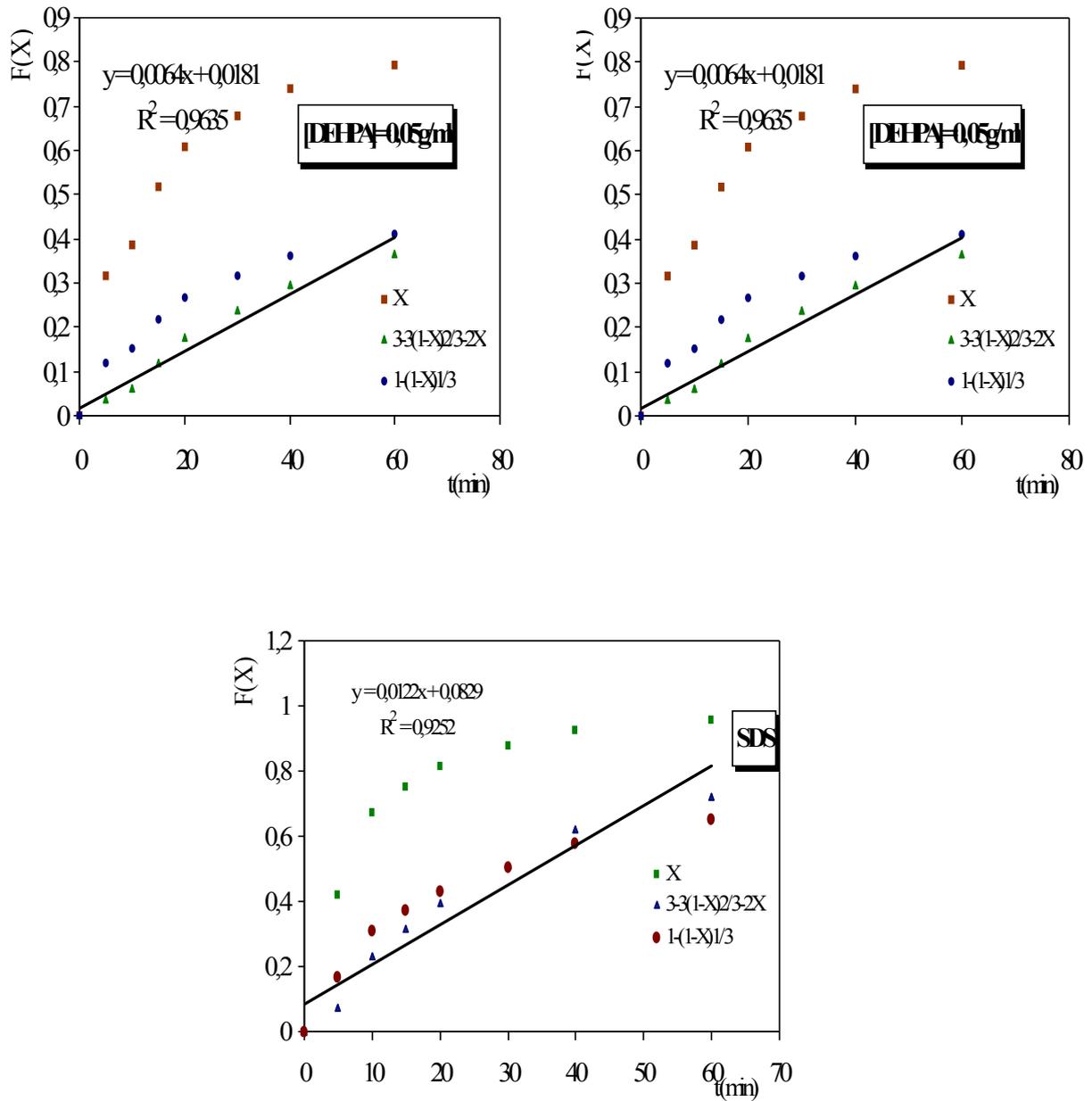
**Tableau (V- 1) :** Influence de la concentration de l'extractant sur les coefficients de diffusion  $D_r$  et  $D_{e,r}$ ,  $[Zn]=10ppm$ ,  $pH_i=6$ ,  $T=25^\circ C$  et une vitesse d'agitation de 200t/min.

Model	HDM ( $-\ln(1-x^2)$ )	SCM ( $3-3(1-x)^{2/3}-2x$ )
concentration	$D_r$ ( $m^2/s$ )	$D_{e,r}$ ( $m^2/s$ )
SDS à $10^{-4}M$	$1.95 \cdot 10^{-11}$	$2.19 \cdot 10^{-11}$
0.05g/ml DEHPA	$7.44 \cdot 10^{-11}$	$4.08 \cdot 10^{-8}$
0.25g/ml DEHPA	$1.76 \cdot 10^{-10}$	$3.73 \cdot 10^{-8}$

A partir de ce tableau on remarque que, Les valeurs des coefficients  $D_r$  et  $D_{e,r}$  pour le SDS à la CMC sont du même ordre de grandeur ( $2 \cdot 10^{-11} m^2/s$ ) et que l'ajout du DEHPA dans la solution d'imprégnation fait augmenter les deux coefficients de diffusion.



**Figure (IV-14)** : Cinétiques d'extraction du zinc (II), le model mathématique proposé pour HDM dans la résine XAD16 imprégnée par DEHPA. A différentes concentrations du DEHPA à  $\text{pH}_i = 6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et vitesse d'agitation de 200t/ min.



**Figure (IV-15) :** Cinétiques d'extraction du zinc (II), le model mathématique propose pour SCM dans la résine XAD16 imprégnée par DEHPA. A différente concentration du DEHPA pH= 6, et T= 25°C et vitesse d'agitation de 200t/ min.

Comme on peut le constater sur ces deux figures les deux modèles convergent à affirmer que la diffusion des ions du Zinc dans la résine XAD16 constitue l'étape limitante de ce processus.

Les résultats de la régression linéaire faite par les équations ;  $-\ln(1-x^2)$  et  $3-3(1-x)^{2/3}-2x$  sont donnés dans le tableau (IV- 1). Les coefficients de diffusion  $D_r$  et  $D_{e,r}$  varient proportionnellement avec le taux d'imprégnation de la résine, on constate également que le coefficient de diffusion des ions du Zinc à travers la couche réactante (DEHPA) est nettement supérieur au coefficient du diffusion au sein de la résine XAD16. Dans le cas d'imprégnation de la résine avec SDS le  $D_r$  est égale à  $D_{e,r}$ .

### IV. 3. 2. Effet du pH du milieu

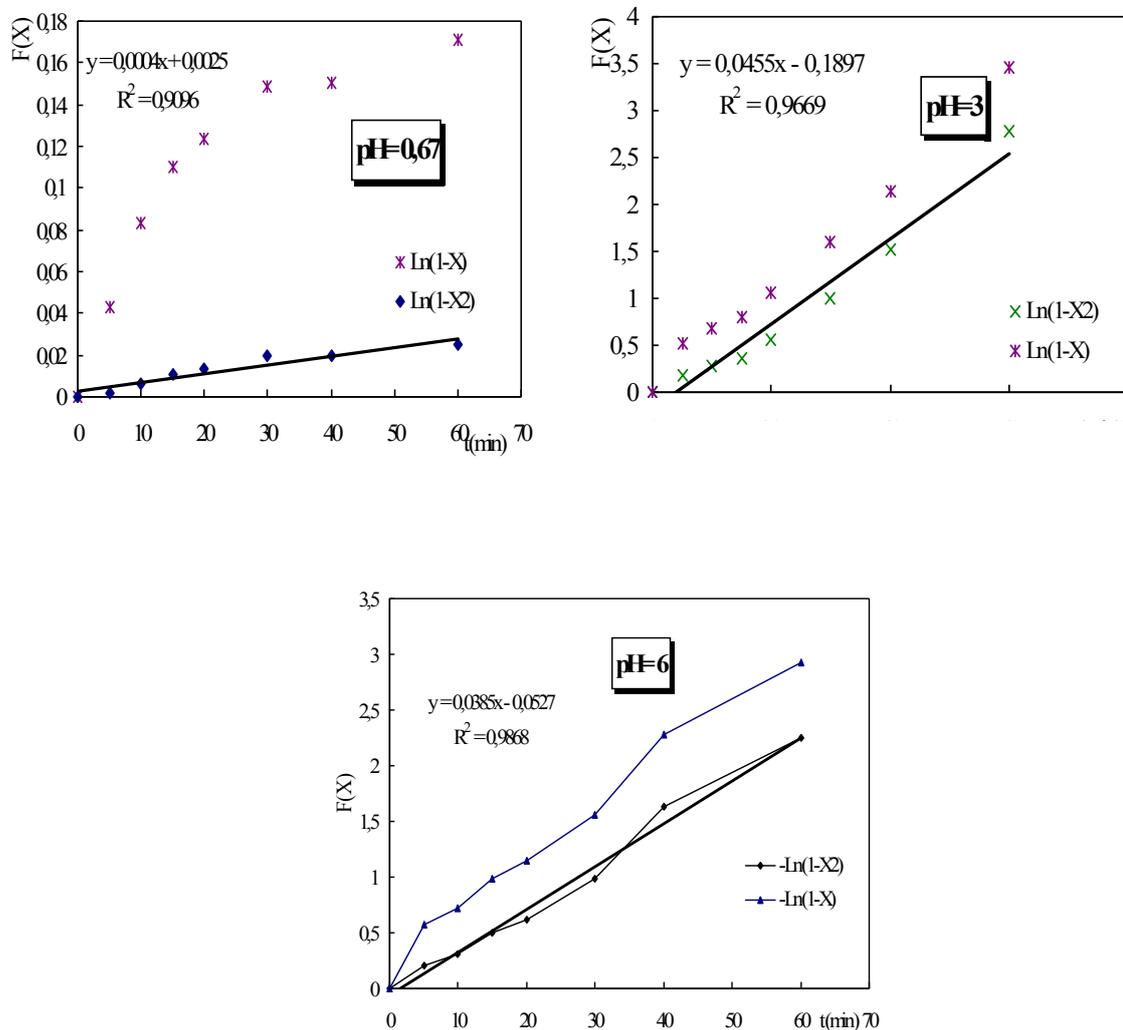
Trois pH initiaux de la phase aqueuse ont été choisi pour l'étude de ce paramètre, pH=0.67, pH=3 et pH=6.

La résine XAD16 est imprégnée avec une concentration de 0.25g/ml du DEHPA. L'extraction est effectuée à une vitesse de 200t/ min et à la température ambiante environ 25°C

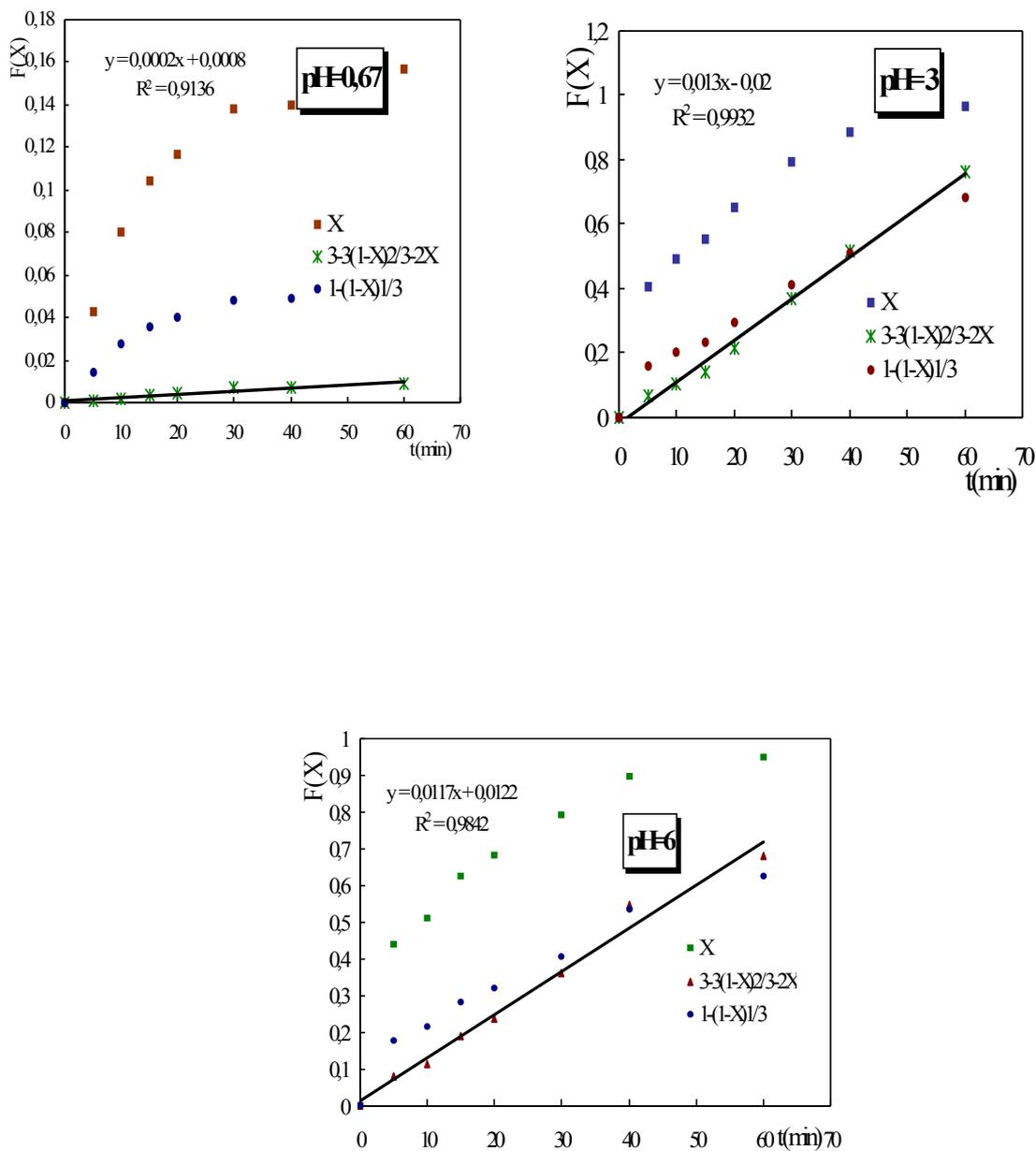
**Tableau (V- 2) :** Influence du  $pH_i$  de la solution sur les coefficients de diffusion  $D_r$  et  $D_{e,r}$ . [zn]=10ppm, [HR]= 0.25g/ml, T=25°C et une vitesse d'agitation de 200t/min.

Model	HDM ( $-\ln(1-x^2)$ )	SCM ( $3-3(1-x)^{2/3}-2x$ )
pH	$D_r$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{e,r}$ (m <sup>2</sup> /s)
0.67	$1.82 \cdot 10^{-12}$	$6.975 \cdot 10^{-10}$
3	$2.07 \cdot 10^{-10}$	$4.53 \cdot 10^{-9}$
6	$1.76 \cdot 10^{-10}$	$3.94 \cdot 10^{-8}$

D'après les courbes des figures (IV- 16, 17), nous constatons que les coefficients de diffusion que ce soit au sein des grains de le résines XAD16 ou à travers la couche réactante diminuent lorsque l'acidité de la solution d'étude augmente.



**Figure (IV- 16) :** Cinétiques d'extraction du zinc (II), le model mathématique propose pour HDM dans la résine XAD16 imprégnée. A différent pH du milieu; [HR]= 0.25g/ml, T= 25°C et vitesse d'agitation de 200t/ min.



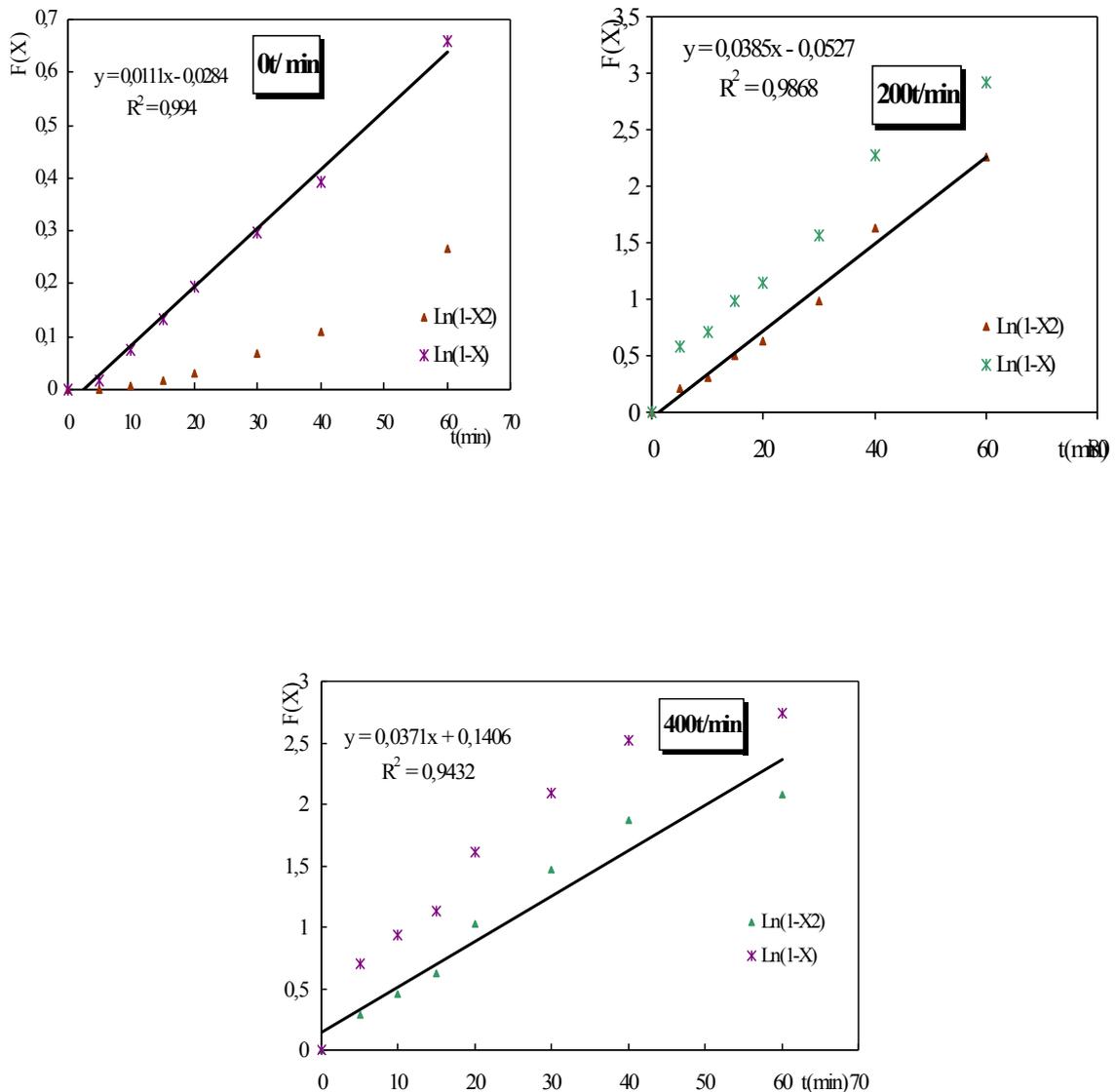
**Figure (IV- 17) :** Cinétiques d'extraction du zinc (II), le model mathématique propose pour SCM dans la résine XAD16 imprégnée. A différent pH du milieu ;  $[HR]=0.25g/ml$ ,  $T= 25^{\circ}C$  et vitesse d'agitation de 200t/ min.

### IV. 3. 3. Effet de la vitesse d'agitation

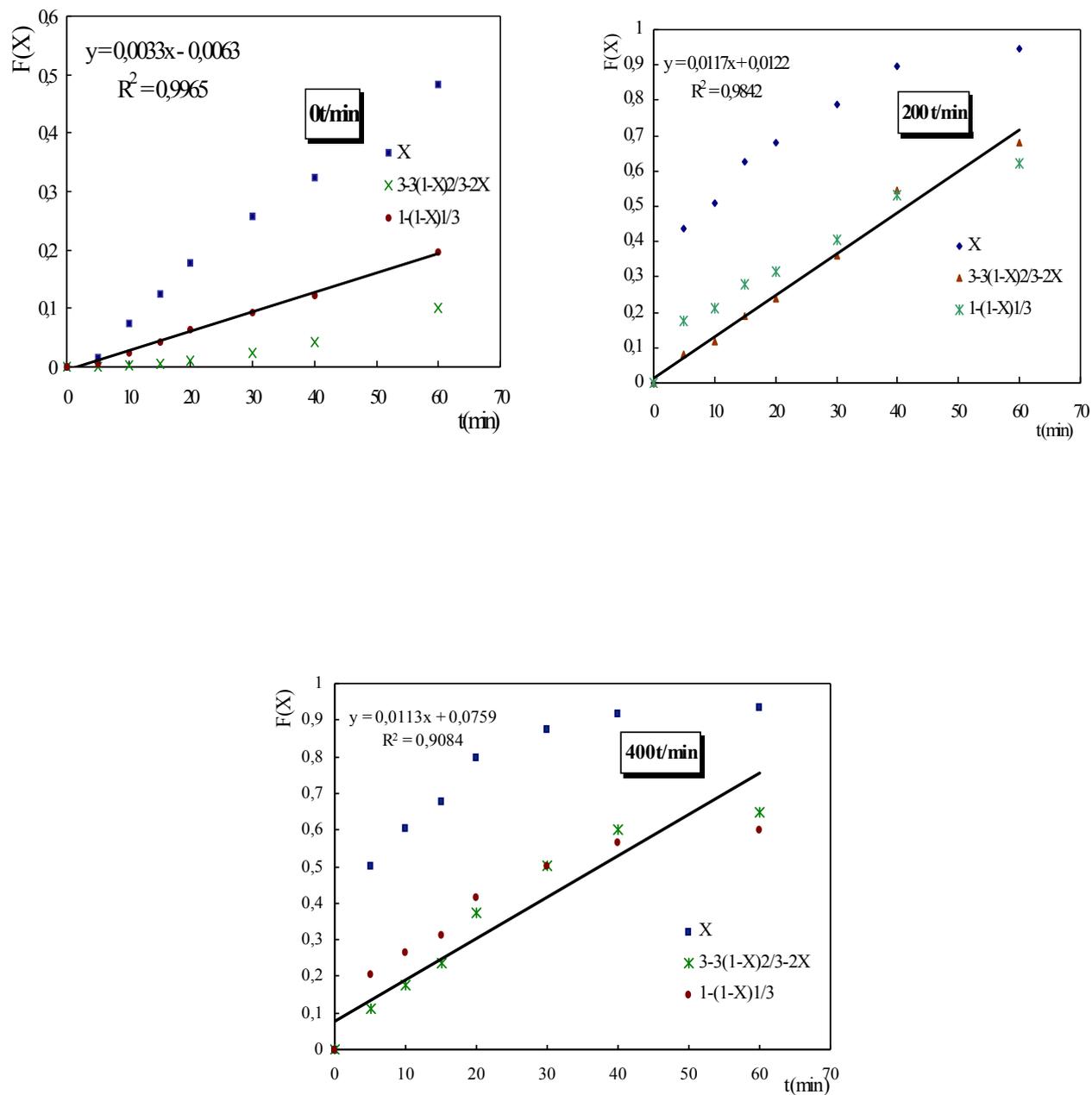
D'après les résultats du tableau (IV-3), on remarque que, pour des vitesses d'agitation supérieures à 200t/mn les deux coefficients de diffusion  $D_r$  et  $D_{e,r}$  augmentent avec l'augmentation de cette dernière, mais au delà de 200t/mn les deux coefficients restent constant.

**Tableau (V- 3) :** Influence de la vitesse d'agitation sur les coefficients de diffusion  $D_r$  et  $D_{e,r}$ . [Zn]=10ppm [HR]= 0.25g/ml, T=25°C et pH=6.

Model	HDM (-Ln (1-x <sup>2</sup> ))	SCM (3-3(1-x) <sup>2/3</sup> -2x)
Vitesse agitation	$D_r$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{e,r}$ (m <sup>2</sup> /s)
0t/mn	$5.066.10^{-11}$	$1.15.10^{-8}$
200t/mn	$1.76.10^{-10}$	$3.73.10^{-8}$
400t/mn	$1.78.10^{-10}$	$3.94.10^{-8}$



**Figure (IV- 18) :** Cinétiques d'extraction du zinc (II), le model mathématique propose pour HDM dans la résine XAD16 imprégnée. A différentes vitesses d'agitations,  $[HR] = 0.25\text{g/ml}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .



**Figure (IV- 19) :** Cinétiques d'extraction du zinc (II), le model mathématique propose pour SCM dans la résine XAD16 imprégnée. A différentes vitesses d'agitations,  $[HR] = 0.25\text{g/ml}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ .

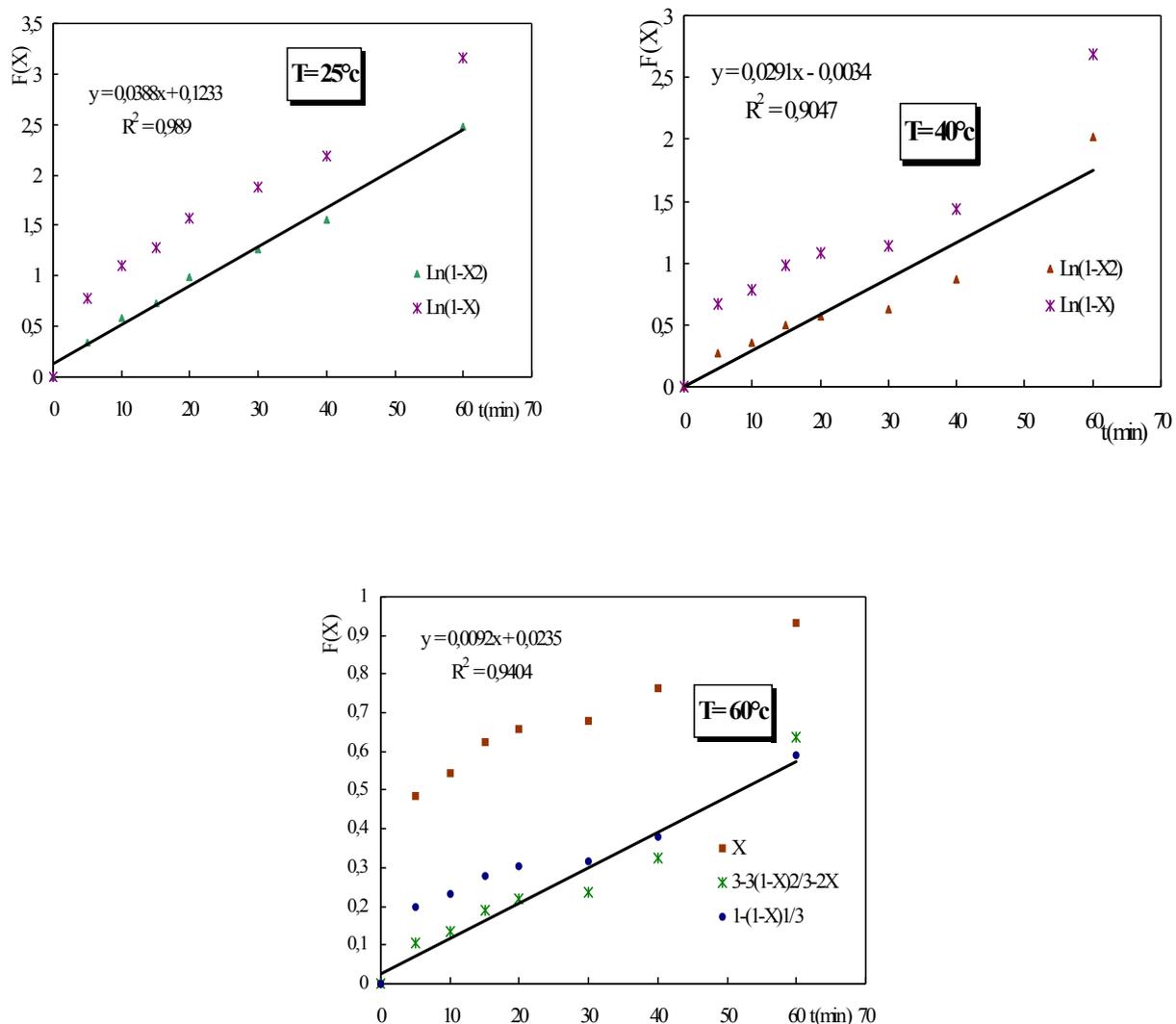
#### IV. 3. 4. Effet de la température du milieu

D'après le tableau (IV- 4), on constate que les coefficients  $D_r$  et  $D_{e,r}$  diminuent en augmentant la température. Ceci est dû probablement à la diminution de la viscosité de l'extractant.

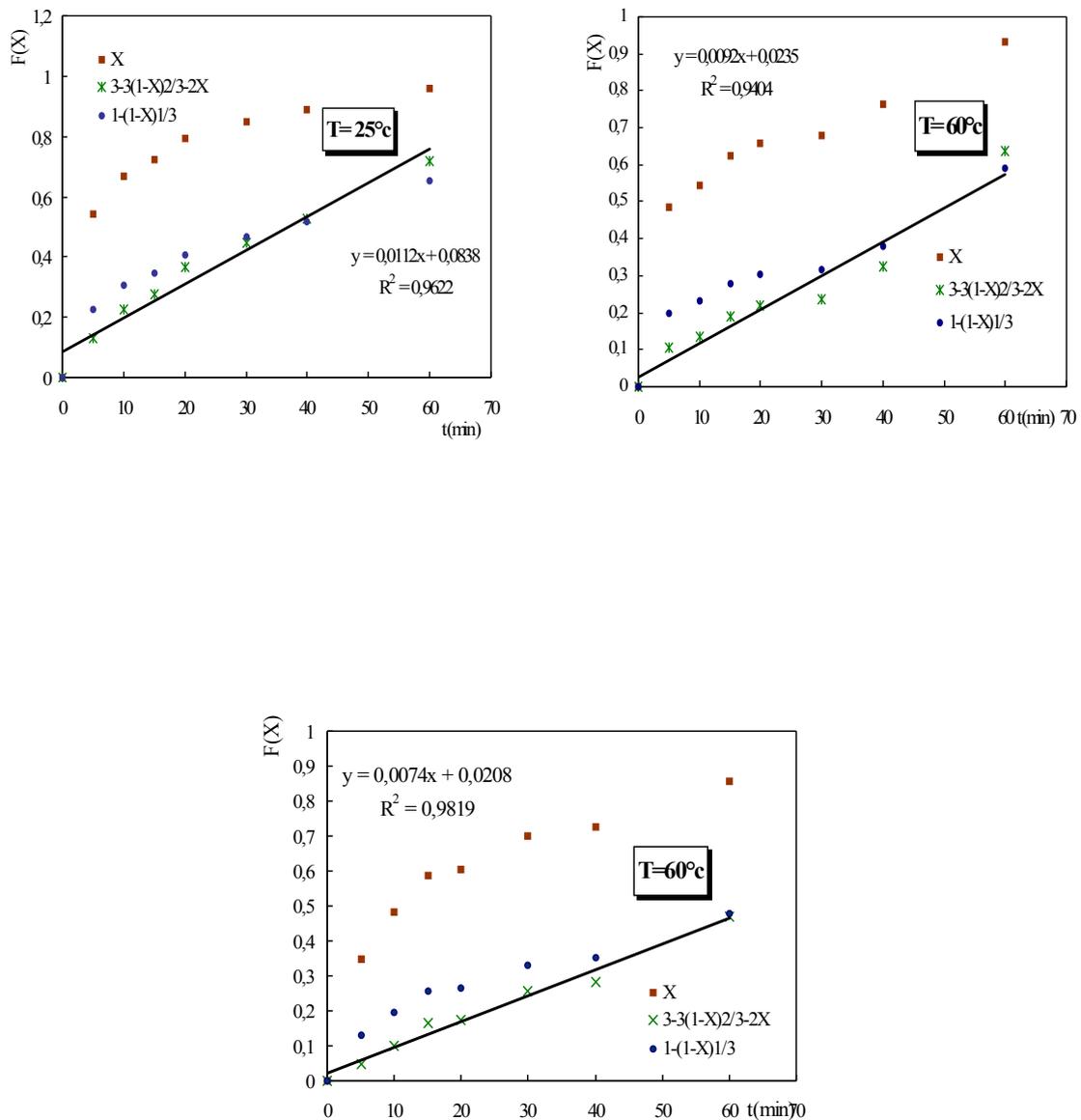
On remarque aussi que les ( $D_r$ ) sont nettement inférieurs à ceux obtenue dans la couches réactante ( $D_{e,r}$ ), ceci nous permet de suggérer que la couche de diffusion au voisinage de l'interface solution/ extractant, au sien des pores de la résine contrôle la cinétique d'extraction de ce métal.

**Tableau (IV- 4) :** Influence de la température du milieu sur les coefficients de diffusion  $D_r$  et  $D_{e,r}$ , [Zn]=10ppm, [HR]= 0.25g/ml, T=25°C et  $Ph_i=6$ .

Model	HDM ( $-\ln(1-x^2)$ )	SCM ( $3-3(1-x)^{2/3}-2x$ )
température	$D_r$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{e,r}$ (m <sup>2</sup> /s)
25°C	$1.76 \cdot 10^{-10}$	$3.73 \cdot 10^{-8}$
40°C	$1.33 \cdot 10^{-10}$	$3.2 \cdot 10^{-8}$
60°C	$9.54 \cdot 10^{-11}$	$2.58 \cdot 10^{-8}$



**Figure (IV-20) :** Cinétiques d'extraction du zinc (II), le model mathématique propose pour HDM dans la résine XAD16 imprégnée. A différentes températures,  $[HR]= 0.25$  g/ml et une vitesse d'agitation de 200t/min



**Figure (IV- 21) :** Cinétiques d'extraction du zinc (II), le model mathématique propose pour SCM dans la résine XAD16 imprégnée. A différentes températures,  $HR]=0.25\text{g/ml}$  et une vitesse d'agitation de  $200\text{t/min}$ .

## **CONCLUSION GENERALE**

Ce présent travail a permis d'améliorer d'une part l'imprégnation de la résine Amberlite XAD16 par un acide organophosphorique (DEHPA) et un agent tensioactif et d'autre part l'étude de l'extraction des ions métalliques Zn(II) dans une solutions aqueuse diluées et la cinétique de l'extraction par ces résines modifiées.

L'étude de l'imprégnation nous a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'utilisation d'un solvant polaire (éthanol) améliore la capacité rétentionnaire de la résine XAD16 en extractant DEHPA.
- L'introduction d'un surfactant dans la solution d'imprégnation afin d'augmenter la rétention de l'extractant par la résine.
- La concentration du surfactant qu'on doit introduire dans la solution d'imprégnation est une caractéristique qui dépend de chaque type de surfactant et qu'on appelle la CMC; Concentration Micellaire Critique.
- La nature du surfactant utilisé l'hors de l'imprégnation n'as pas d'influence sur la capacité rétentionnaire de la résine XAD16.
- Le volume de surfactant dans la solution d'imprégnation améliore la rétention de l'extractant par le support polymérique XAD16.

La modélisation par L'isotherme de Langmuir des résultats obtenus par l'imprégnation en présence d'un surfactant nous a permis de déterminer la constante représentant la quantité maximale du DEHPA retenue par la résine XAD16 qui est  $q_m = 0.7665 \text{g/gRI}$ .

L'isotherme de Freundlich appliqué à l'imprégnation de XAD16 par le DEHPA seul nous montre que l'adsorption est faible.

L'analyse infra rouge des échantillons de la résine Amberlite XAD16, nous montre que l'extractant est adsorbé par la résine Amberlite sous forme monomère et que le SDS n'est pas imprégné sur le support.

A partir de l'analyse par le microscope à balayage électronique (MEB), on confirme l'amélioration de l'imprégnation par l'ajout d'un surfactant.

L'immobilisation d'un extractant organophosphoré DEHPA en présence d'un surfactant anionique (SDS) sur un support polymérique macro poreux (XAD16) produit une résine hautement efficace pour l'extraction des ions métallique divalent du zinc, plusieurs paramètres influencent sur la performance d'extraction à savoir :

- Le choix de la méthode d'imprégnation.
- La concentration de l'extractant (DEHPA).
- Le pH du milieu aqueux.
- La vitesse d'agitation de la solution d'extraction.
- La température du milieu.

A fin d'avoir une efficacité d'extraction du Zinc (II) supérieur à 99%, il suffit d'utiliser :

- Une résine imprégnée avec un extractant DEHPA en présence du surfactant SDS.
- Une concentration du DEHPA de l'ordre 0.14g/mol.
- un pH du milieu supérieur ou égale à 4.
- Une vitesse d'agitation de 200t/min.
- Une température du milieu entre 25 et 30°C.

La comparaison de la résine XAD16 avec XAD4, XAD7 et XAD1180, en utilisant les conditions optimales déterminées, nous montre un meilleur rendement dans le cas de XAD16.

En utilisant la méthode des pentes, nous avons prouvé que le zinc est extrait sous forme de  $Zn^{++}$ . Dans le cas général, le complexe formé est de type  $ZnR_2$  (HR).

La modélisation de la cinétique d'extraction du zinc par les models HDM et SCM montre que la diffusion des ions de  $Zn^{++}$  au sein de la résine constitue la phase

limitative de l'extraction. Il a été déduit que les coefficients internes ( $D_r$ ) sont nettement inférieurs à ceux obtenue dans la couches réactante ( $D_{e,r}$ ). Ceci nous permet de suggérer que la couche de diffusion au voisinage de l'interface solution/extractant, au sein des pores de la résine contrôle la cinétique d'extraction de ce métal.

En terme de perspective nous proposant :

- La recherche d'un mélange d'extractant pouvant donner un synergisme qui permettrait une extraction du zinc à des pH très acide.
- Etude de la structure des complexes formes par diffraction X qui permet de terminer le mécanisme réactionnel.
- Procéder à une étude approfondie sur la morphologie de la résine imprégnée pour une meilleure compréhension de la distribution et la texture interne de l'extractant avant et après extraction, au sein des pores de ces résines macroporeuses.
- Greffage de la résine par un complexant cationique.

## **Références bibliographiques**

- [1] **J. Guillon, J.M Leger, P. Sonnet, S. Massip, C Jarry**, B Soc Pharma Bordeaux, 144 (2005) 97-116.
- [2] **B. MORTGAT**, Environ Sci Technol, 180 (1998) 81-84.
- [3] **A. Warshawsky**, J Radiat Res , Trans. Inst. Min. metal, 83(1974)101.
- [4] **M. Hutton**, Ecotox Environ, 7(1983) 9.
- [5] **K. Yoshizuulka, Y. Sakomoto, Y. Baba, R.Kalir**, Hydrometallurgy, 11 (1983) 207.
- [6] **S. Gonzeleg-luque, M. Streat**, Hydrometallurgy, 11 (1983) 207.
- [7] **A. C. Muscatello, D. J. Navratil**, J Radioan Nucl Ch., 128(1988) 463.
- [8] **V.Porta, E. Mentasti, C. Sarsanini, M.C. Gennaro**, Talanta, 35 (1988) 167.
- [9] **R. E. Louis, G. Duykaerts**, J Radioan Nucl Ch, 90(1985) 105.
- [10] **H. Koskinma**, Anl. Sci, 2(1986) 255.
- [11] **R. E. Louis, G.Duyckaents**, J Radioan Nucl Ch, 90 (1985)105.
- [12] **D. Muraviev, L.Ghantous, M.Valient**, React Funct Polym, 38, (1998) 259- 268.
- [13] **R. Navarro Mendoza, T.I. Saucedo Medina, A. Vera, M. Avila Rodrigu**, Solvent Extr Ion Exc, 18(2) (2000) 319-343.
- [14] **Ruey, Shin Juang**, Proc Nach. Sci. Conc. ROA, 23, (1999).353.
- [15] **James S. Fritz**, Analytical solid - phase extraction (1999).
- [16] **N.Kabay, M.Demircioglu, A.Ikinci, M.Yuksel, MSaglam, M.Streat, M.Akçay** Ind Eng chem, (34) 6 (1998) 2541- 2547.
- [17] **J.T. Casey, P.K. Walsh, D.G. O.Shea**, Sep Purif Technol, (2006).
- [18] **M .A. Didi, A. Elias, L. Rodeleuser, A .Azzouz, M attou**, Science et technologie des agent extractant organophosphores, (2004) 29- 69.
- [19] **E. Paatero, J. Sjoblom**, Hydrometallurgy, 25 (1990) 231-256.
- [20] **G.MRitay, A.W Ashbook**, Solvent Extr Ion Exc, Ed Elsevier scientific publishing company, Amesterdam, 90, 1(1984).
- [21] **G.MRitay, A.W Ashbook**, Solvent Extr Ion Exc, Ed Elsevier scientific publishing company, Amesterdam,167,2 ( 1970).
- [22] **A. Elias, L. Rodeleuser, A .Azzouz, M attou**, Hydrometallurgy, 40 (1996)12.

- [23] **K. Takeshita, K. Watanabe, Y. Nakano, M. Watanabe**, *Hydrometallurgy*, 70 (2003) 63–71.
- [24] **A.M.I. Ali, I.M. Ahmad, J.A. Daoud**, *Sep Purif Technol*, 47 (2006) 135–140.
- [25] **H. Matsumiya, Sh. Yasuno, N. Iki, S. Miyano**, *J Chromato*, 1090 (2005) 197–200.
- [26] **J.A Marinsky, Y .Marcus**, *Ion Exch and Solv d'extraction*, New York, 13 (1997)195.
- [27] **Guan, Y, X.Y. Wu**, *the Theory and Application of Solvent Impregnated Resins, Ion Exch and Absorption*, 6 (1990) 60- 67.
- [28] **F. Tharwat, Tadros**, *Encyclopedia of physical science and technology; imperial chemical industries*, (2004) 423 – 438.
- [29] **J. L. SALDER**, *Surfactif type et usage*, Merida Enézuella, 2 (2002).
- [30] **J. Tarday, E.Deshavec**, *DSM les fluocarbone et leurs applications*, (2000).
- [31] **Sohie GABET**, thèse doctorat, Remobilisation d'hydrocarbures aromatique polycyclique (HAP) presente dans les sols contaminate à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique, université de limoges (2004).
- [32] **R. Capridence**, *Pollutions des eaux par détergents*, Gautier Villar paris (1976) 37-43.
- [33] **B. G Thoumelin**, *Les tensioactifs dans l'eaux douces et marines*, université de science et technologie de Lille (1995).
- [34] **T. D. Silva De Salles Katia**, Thèse doctorat, Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction a deux phases aqueuses à l'aide de tensioactif non ionique, UFRN Brésil (2004).
- [35] **C. Larpent**, *Technique de l'ingénieur*, K342-1 – 342-13.
- [36] **Tommy Nylander, Yulia Samoshina, Björn Lindman**, *Adv Colloid Interfac*, 123-126 (2006) 105–123.
- [37] **Mi-Ryung Kim, Won-Chul Kim, Do-Youn Lee, Chan-Wha Kim**, *J Food Eng*, 78 (2005) 27–32.
- [38] **Jyh-Herng Chen, Wen-Ru Chen, Ying-Yun Gau, Chia-Hung Lin**, *React Funct Polym*, 56 (2003) 175–188.
- [39] **P Miler, PWestra** , *Herbicide surfactant and adjuvant*, (1998).

- [40] **Parra J L, J. Guinea, M A Manressa, M. E. Mellabe, F. Comelles, MP Bosa**, Chemical characterisation and physicochemical behaviour of surfactant, 66(1) (1989) 141-145.
- [41] **C West, J. H Hardwell**, Surfactant and subsurface remediation, Environ Eng Sci, 36 (12) (1992) 2324-2330.
- [42] **Boch, stocke**, Surfactant in the handbook of environment chemistry anthropogenic compound, (1982) 193- 199.
- [43] **T Nylander, Y Samochina**, Formation of polyelectrolyte surfactant complexes on surface, Adv Colloid Interfac (2006).
- [44] **A. M. Abdullah, E. A. Nass**, Adv Colloid Interfac, (1996) 125-131.
- [44] **B Abismail, J. P Conselier, Wilham, A. M. Delmas, H. C Condenc**, Emulsification processus on line study by multiple light scattering measurements, 7 (2000), 187- 192.
- [46] **S. D. Hagt**, A reviews of the interaction of surfactants with organic contaminate in sol. The science of total environments, 185- 170.
- [47] **V. Edwina, Ebredjza, S. prerez de Ortiz**, Physicochem Eng Aspects, 167 (2000) 263-274.
- [48] **T.Saitoh, S.Suzuki, M.Hiraide**, J Chromatogr, 1097(2005) 179- 182.
- [49] **N. Aguersif**, étude de la complexation en milieu micellaire et la détermination simultanée du calcium et magnésium par spectrophotométrie dérivée, université de Bejaia (2001).
- [50] **P. Somasundaran, L. Zhang**, J Petrol Technol, 52 (2006) 198–212.
- [51] **H.Hommel, A.P.Leg**, React Polym., (1983) 267.
- [52] **I. Villaescusa, S.Salvado, J.Depablo.M.Alente, Angular**, React .Polym, 1. (1992) 69.
- [53] **T. Belaid**, Mémoire de Magister, Extraction du zinc (II) par la résine imprégnée XAD7 par différents extractants. Etude et Application, université de Bejaia (2002).
- [54] **H, W.Handley, P.Miralle, M. Aguilard, N.W. Barnet**, Anal Proc, 29. (1991).37.
- [55] **M.T. Draa, T. Belaid, M. Benamor**, Sep Purif Technol, 40 (2004) 77–86.
- [56] **P. Amid. Khodadoust, Krishna R. Reddy, K. Maturi**, J Hazard Mater, 117 (2005) 15–24.

- [57] **Z. Bouariche**, Mémoire magister; séparation et récupération du plomb à partir des solutions aqueuses par deux résines Amberlite XAD4 et XAD7 imprégnées, université de Bejaia (2003).
- [58] **Wei Ben Yang, Aimin Li, Jun Fan, Licheng Yang, Quanxing Zhang**, Chemosphere, 64 (2006) 984–990.
- [59] **J. Dyelle. Cecile Gautier**, Thèse doctorat, Contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré dans des solutions De sols forestiers. Influence de la quantité et de la nature de la matière organique, (2002).
- [60] **J.L. Cortina, A. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pesavento**, React. Polym, 21. (1993) 89.
- [61] **M. Amara, Hacene Kerdjoudj**, Talanta , 60 (2003) 991- 1001.
- [62] **E. Keshavarz Alamdari, D. Moradkhani, D. Darvishi, M. Askari, D. Behnian**, Miner Eng, 17 (2004) 89–92.
- [63] **B. Saha, R.J. Gill, D.G. Bailey, N. Kabay, M. Arda**, React Funct Polym, 60 (2004) 223–244.
- [64] **M. Mufazzal Saeed, Abdul Ghaffar**, Adsorption syntax of Au (III) on unloaded polyurethane foam Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry, 232,12 (1998) 171- 177.
- [65] **G. Yang, D. Wang, Z. Li, S. Zhou, Y. Chen**, Chromatographia, 58 (2003), 53–58.
- [66] **M. Sinan Bilgili**, J Hazard Mater, 137 (2006) 157–164.
- [67] **D. Muraviev**, Chem scripta, 29; 9(1989).
- [68] **I. HASSAINI**, Mémoire de magister, extraction du cadmium par les résines XAD7 et XAD16 imprégnées. Etude ET application, université de Bejaia (2003).
- [69] **D. Muraviev, L. Ghantous, M. Valiente**, React & Funct Polym, 38 (1998) 259–268.
- [70] **N. Kabay, M. Arda, A. Trochimczuk, M. Streat**, React & Funct Polym, 59 (2004)9–14.
- [71] **R. Sheha, H. Someda**, Chem Eng J, 114 (2005) 105–113.
- [72] **Junmei Zhao, Xiaobo Sun, Wei Li, Shulan Meng, Deqian Li**, J Colloid Interf Sci, 294 (2006) 429–435.
- [73] **J.L. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguillar, A. Profument**, Solvent Extr Ion Ex, 12 (1994)199.
- [74] **T. Saitoh, S. Suzuki, M. Hiraid**, J CHROMATOGR, 1097 (2005) 179–182.

- [75] **D. Mongeet Kumar, P. Strathmore, Ajati K.Singh**, *Talanta*, 51 (2000)1187.
- [76] **G. Venkatesh Ajai K. Singh**, *Talanta*, 67 (2005) 187–194.
- [77] **J. Serarol, J. Poch, I. Villaescus**, *React & Funct Polym* , 48 (2001) 53–63.
- [78] **H. Matsunaga, A.A. Ismail, Yoshito Wakui, Toshiro Okayama**, *React. Funct. Polym*, 49 (2001)49.
- [79] **N Kobay. M. Ddemerioglu, H.Yukksel.M. S treats**, *React. Funct .Polym*, 38 (1998).
- [80] **R. Saxena, A.K.Singh**, *Anal Chim Acta*, 340 (1997) 285.
- [81] **V. S. Ramachandran , J. Beaudoin**, *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*, (1999).
- [82] **N. Kabay,O.Solak , M.Arda , U. Topal ,M. Yuksel , A.Trochimczuk , M. treat**, *React & Funct Polym* , 64 (2005) 75–82.
- [83] **F. Helffererich**, *Ion Exchange*, New York, (1962).
- [84] **J.L. Cortina, N. Miralles**, *Solvent exc. Ion Exch*, 15(1997) 1076.
- [85]**L.H.Reyes, L.S Medina, R.N.Mendoza, J.R.Vazquez, E.Guibal**, *Industrial Engineering Chemistry. Research*, 40 (2001) 1422-1433.
- [86] **J.L, Cortina, N.Miralle.M.Angular**, *react. Funct .polym*, (1994) 371-391.
- [87] **J.L. Cortina, R.M. Kautzmann, R. Gliese, C.H. Sampaio**, *React & Funct Polym* , 60 (2004) 97–107.
- [88] **L. Liberti, R. Passino**, *Ion Exch solvent exc*, 7 (1977).
- [89] **R.S.Juang, M.L. Chen**, *Ind. Eng. Chem. Res*, 36(1997) 813.
- [90] **J.L. Cortina, A. Warshawsky, N. Kahana, V. Kampel, C.H. Sampaio**  
C R.M. Kautzmann *React & Funct Polym*, 54 (2003) 25–35.
- [91] **J Cortina, R.ArabYellin. N.Miralle, A.M.Sastre,.A.Warskawasky**, *React Funct and .Plym.*, 38 (1998) 269.
- [92] **G.Cchmuckler, S.Golstein**, *Solvent Exc*, 7 (1977).
- [93] **J.L.Cortina, N.Miralle**, *React Funct Polym*, 38 (1997) 1067.
- [94] **M.Rovira, J.L.Cortina, J.Arnaldo ET A.M.Sastre**, *Solvent Extr Ion Exc*, 17(2) 351-36.
- [95] **N.Kabay, M.Demirircioglu, A.Ikinci, M.Yuksel, M. Saglam, M. Streat**, *React Funct Polym*, 38(1998) 219-226.
- [96] **I. Narin, M. Tuzen, M. Soylak**, *Talanta*, 63 (2004) 411– 418.

- [97] **M. SOYLAK, Asl\_han Uzun KARATEPE**, Turk J Chemical, 27 (2003), 235- 242.
- [98] **G.Ritcey, V.W. Ash brook**, Solvent extraction. Elsevier (1979).
- [99] **M.Cox, D.S. Flett**, chemical .Industrial, (1987)188.
- [100] **Y.Marcus, A.S.Kertes**, ion exch and solv extract, Wily Inter .Science New York (1969).
- [101] **Rueyshinjuans, Muh-Lian Chen**, Separ Sci Technol, 32(5) 1017-1035.
- [102] **R.S.Juang.J.Y.Su**, Ind Eng .Chem res, 31 (1992) 2774.
- [103] **J.L. Cortina, A. Miralles, A. MSastre, M. Aguillar**, Solvent extraction (1992).159.
- [104] **R.Navarrova Mendoza, T.I.SancedoMendina, A.Vera et M. Rodriguez**, Solvent extr Ion Exch,18 (2000) 319.
- [105] **Young-Sang Kima,, Gyo In, Cheol-Woo Han, Jong-Moon Choi**, Microchem J, 80 (2005) 151– 157.
- [106] **M. Pinta**, Spectrophotométrie d'absorption atomique, application a l'analyse chimique Ed Masson, (1980).
- [107] **.M. Hamon, F .Pellerin, M .Guernet, G.Mahuzier**, Méthodes spectrales et analyse organique Ed. Masson, (1998).
- [108] **V. S. Ramachandran, James J. Beaudoin**, Handbook of analytical technique in concrete science and technology (2001).
- [109] **S- E, Chibour**, Chimie des surfaces introduction à la catalyse, 2<sup>ème</sup> édition (1981).
- [110] **S.J.Hawel**, Atomic absorption spectrometry. Theory, design and application Ed Elseveier, (1991).
- [111] **L. C .Tomas**, Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compound. Ed Com Heyden.london (1974).
- [112] **Arthur E. Martell**, Metals complexes in aqueous solution. New York (1996).

## Résumé

Les rejets industriels de métaux lourds constituent un grave problème d'environnement lié, en particulier, à la toxicité de certains éléments chimiques. A cet effet plusieurs méthodes de purification ont été proposées pour des raisons économiques et écologiques (la récupération des métaux lourds à titre d'exemple).

Une technique innovatrice permettant ces performances a été introduite par warchawsky en 1970; appelée résines imprégnées son intérêt d'allier certains avantages de l'extraction liquide –liquide à ceux que présente la mise en œuvre d'une phase stationnaire solide.

L'objectif essentiel de notre travail est l'amélioration des propriétés extractives de la résine Amberlite XAD16 par l'introduction d'un tensioactif (surfactant) dans la solution d'imprégnation. La résine obtenue est hautement efficace pour l'extraction des ions divalents du zinc à partir des solutions aqueuses. Plusieurs techniques de caractérisation de surface ont utilisées pour mettre en évidence les modifications de la morphologie de la résine.

**Mot clef :** résine, XAD16, imprégnation, extractant, DEHPA, surfactant, extraction, Zinc(II).

### ملخص

إن النفايات الصناعية التي تحتوي على المعادن الثقيلة تمثل مشكل بيئي جدي، مرتبط أساساً بسمية بعض الأجزاء الكيميائية، هذا ما أدى إلى اقتراح عدة تقنيات التطهير لأهداف اقتصادية وبيئية ومثلاً استعادة المعادن الثقيلة.

استعملت طريقة حديثة من طرف warchawsky سنة 1970، سميت متعدد السلاسل المنقعة فائدتها الجمع بين إيجابيات طريقة الاستخلاص سائل- سائل والموجودة في تطبيق الحالة الساكنة.

الهدف الأساسي من هذا العمل يتمثل في التحسيس خصائص الاستخلاص بمتعدد السلاسل (Amberlite XAD16) بإضافة حافظ التوتر (Surfactant) إلى محلول التنقيح.

متعدد السلاسل (Résine) الناتج ذات فعالية عالية لاستخلاص أيونات ثنائي التكافؤ الزنك (Zn) في محاليل مائية مخففة، استعملت تقنيات عديدة لتميز السطحي، لهدف إظهار التغيرات الشكلية لـ XAD16.

## Summary

The industrial heavy metal wastes constitute a serious problem of bound environment, in particular, with the toxicity of certain chemical elements. For this purpose several methods of purification were proposed for economic and ecological reasons (the recovery of heavy metals as example). An innovating technique allowing these performances were introduced by warchawsky in 1970; called impregnated resins its interest to combine certain advantages of the liquid extraction - liquid with those which the implementation of a solid stationary phase presents. The essential objective of our work is the improvement of the extractive properties of the resin Amberlite XAD16 by the introduction of surface-active (surfactant) into the solution of impregnation. The resin obtained is highly effective for the extraction of the divalent ions of zinc starting from the aqueous solutions. Several techniques of characterization of surface used to highlight the modifications of the morphology of the resin.

**Key word :** Resine, XAD16, Impregnation, Extractant, DEHPA, Surfactant, Extraction, Zinc (II).