

I- Introduction

L'invention des résines date du XIX^e siècle après la découverte du procédé d'échange ionique, **Thompson** et **Way** remarquèrent que le sulfate d'ammonium se transforme en sulfate de calcium après percolation à travers un tube rempli de terre. En 1909, **Gans** adoucit l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium. En 1935, **Liebknecht** et **Smit** découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations **[37]**.

Aujourd'hui, la technologie de fabrication des résines atteints une certaine maturité, l'effort des fabricants porte d'avantage sur la stabilité des résines et sur leur distribution granulométriques que sur la recherche de nouveaux polymères.

II- Définition

Une résine est un composé macromoléculaire naturel ou synthétique, insoluble, utilisé dans la fabrication des matières plastiques, peintures et adhésifs **[37,38]**. Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses.

II-Propriétés générales des résines

Une résine est définie par les propriétés générales suivantes **[39]** :

a) Taux de réticulation : C'est le pourcentage du monomère réticulant dans une résine (exemple ; divinylbenzène). L'augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure (moins élastique). La réticulation renforce l'insolubilité de la résine, modifie ces propriétés mécaniques et réduit son gonflement,

b) Porosité du squelette : Indique l'existence de canaux et/ou de pores de tailles définies variables suivant leur type. La porosité d'une résine est équivalente au volume d'eau que peut contenir la résine (à l'intérieur du squelette),

c) Stabilité et longévité: Mesure la nature du squelette à rester stable durablement, en gardant sa capacité d'échange initiale en dépit de l'élévation de

température, exposition prolongée à la lumière, contact direct avec des acides et des bases et contre tout facteur extérieur agressif,

d) Granulométrie : Indique la taille (diamètre) moyenne des billes de résines,

e) Sélectivité : distingue les résines en fonction de leur disposition à fixer certains ions.

f) Capacité d'échange (CE) : C'est la quantité d'ions que peut fixer une masse ou un volume donné de résine. Pour un échangeur d'ions, la capacité d'échange est le nombre de groupements fonctionnels (sites acides ou basiques) fixes contenus par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en équivalents d'ions par kilogramme de résine (échangeur d'ions) sèche.

III-Différentes Type de résine

Suivant leurs activités chimiques, les résines sont divisées en deux grandes classes: résines inertes et résines fonctionnalisées [39].

III.1- Résines Inertes

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

III.1.1-Type de résines inertes

Parmi, les résines commerciales inertes, on distingue deux catégories, résines type gel et résines type macroporeux (macro-réticulées). Les deux formes possèdent une structure macromoléculaire obtenue par polymérisation ou copolymérisation, par exemple du styrène et/ou du divinylbenzene et ne peuvent être différenciées que par leurs porosités [37,40].

a) Résine type gel

Ce sont des résines avec une porosité naturelle issue de la polymérisation. Cette porosité est fonction uniquement des distances intermoléculaires (intermonomère). Ce sont des résines de type microporeuses [37,40].

b) Résine type macroporeux

Ce sont des résines qui comportent en plus de la porosité naturelle une porosité artificielle obtenue par l'addition d'une substance porogène pour créer dans la matrice un réseau de canaux de taille supérieure. Ce sont des résines de type macroporeuses [39].

III.2- Résine fonctionnalisée

Adams et **Holmes** ont synthétisé les premiers échangeurs d'ions artificiels. La première résine échangeuse d'ions à base de polystyrène fut trouvée en 1944 par **Alelio** [41]. Les résines échangeuses d'ions à squelette polyacrylique ne furent connues que dans les années 1970-1972. Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeuses d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeuses de cations (résines dites cationiques). Elles sont régénérables : c'est-à-dire qu'elles peuvent être remises sous leurs formes initiales par un lavage adéquat.

Actuellement, les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans le traitement des eaux industrielles et domestiques, la production d'eau ultra pure très demandée par l'industrie électronique et pharmaceutique. Des résines sont aussi utilisées comme catalyseurs dans plusieurs procédés industriels. Les résines échangeuses d'ions se présentent sous forme de petites billes.

a) Echangeur de cations fortement acide

Ce sont des échangeurs de cations sulfoniques ou carboxyliques fortement acides. Les billes chimiquement inertes de polystyrène sont traitées par l'acide sulfurique ou l'acide sulfochlorique concentré, d'où on obtient un sulfonate de polystyrène réticulé telles que [37] : Amberlie IR120, Dowex HCRS, DuoliteC20, Lewaitit S100 (voir figure 1).

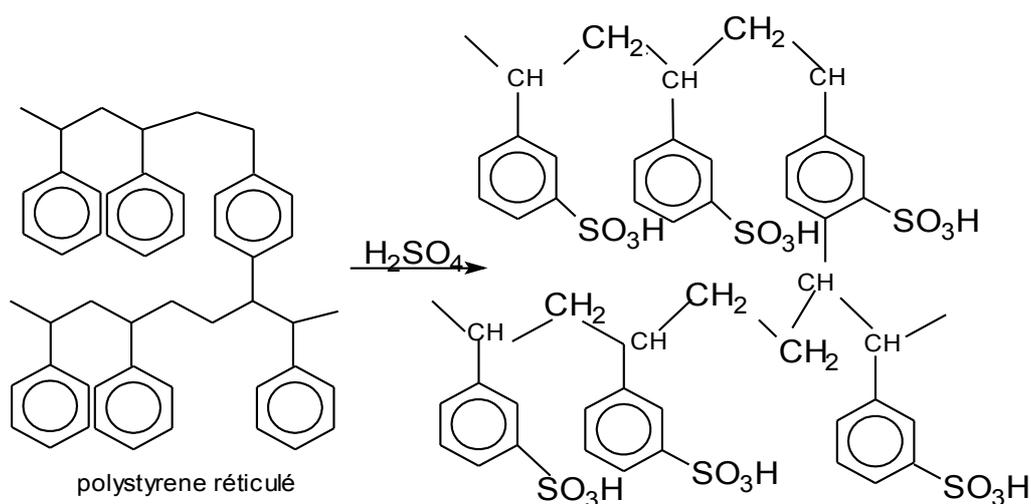


Figure 1. Structure de la sulfonates de polystyrène réticulé

b) Echangeur de cation faiblement acide

Ceux-ci sont pratiquement toujours obtenus à partir d'un squelette polyacrylique que l'on hydrolyse. On peut partir de polyacrylate de méthyle ou de polyacrylonitrile (voir figure 2) [37]. Exemple : Amberlite IRC86, Lewaitit CNP80, Relite CC, ...etc.

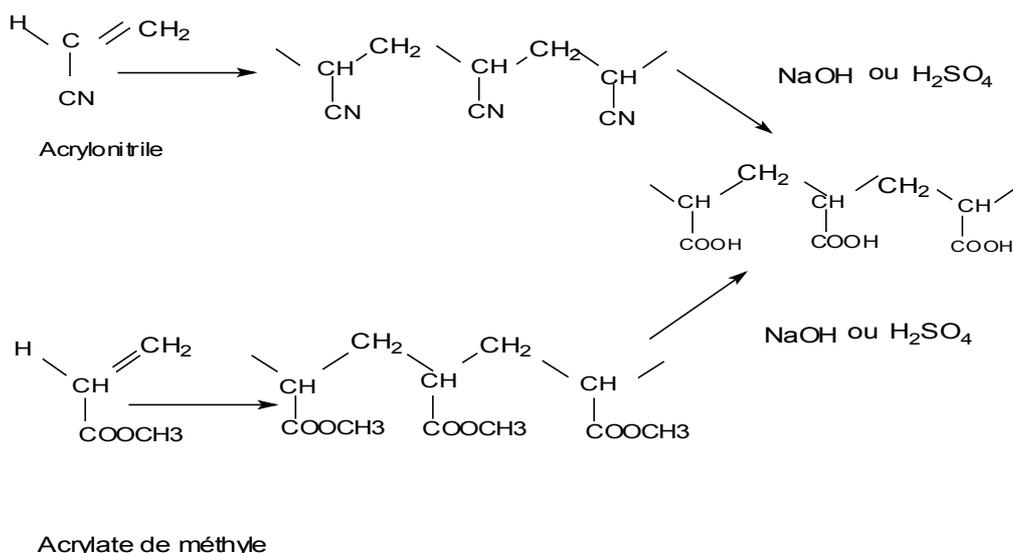


Figure 2. Préparation d'un échangeur de cations carboxylique

c) Echangeurs d'anions

Ce sont des échangeurs basiques classés en deux catégories :

i) Echangeurs d'anions polystyreniques obtenues par le traitement de polystyrène réticulé avec l'éther chlorométhyle-méthyle ($\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$) en milieu anhydre et en présence du catalyseur AlCl_3 (voir figure 3) [37]. On peut remplacer le chlore du groupe chlorométhyle par une amine. On obtient, donc, un échangeur d'anions plus ou moins fortement basique selon le réactif aminé choisi.

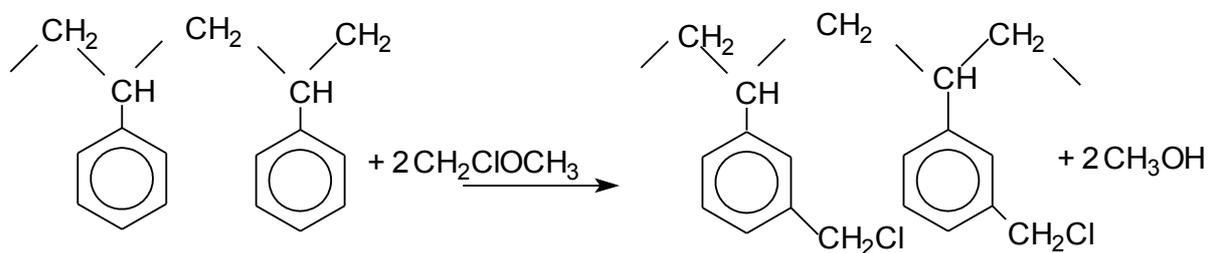


Figure 3. Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé

ii) Echangeurs d'anions polyacryliques préparés à partir d'un ester acrylique et de divinylbenzène copolymérisés en suspension avec un catalyseur d'activation par radical libre.

IV-Propriétés physiques des résines Amberlite XAD

Les résines Amberlite XAD sont des résines macroporeuses qui peuvent avoir des structures rigides et tridimensionnelles en fonction des monomères de synthèse. Elles sont les plus convenables pour incorporer de grandes quantités d'extractant à cause de leurs grandes surfaces spécifiques, haute résistance mécanique, meilleure réticulation et faible gonflement durant l'imprégnation [40]. En général, elles ont des surfaces spécifiques situées entre 150 - 900 m²/g et présentent une porosité de 0,4 à 0,6, un diamètre moyen des pores situé entre 4 et 9 nm et un volume poreux de 0,6 à 1,1 cm³/g [39,40,42]. Les résines Amberlite XAD sont classées en trois catégories.

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

Figure 4. Structure de la résine XAD-4

IV.2- Résine aliphatique obtenue par la polymérisation du monomère acrylate de méthyle (AM)

C'est une résine peu hydrophile, telles que la XAD-7 et la XAD-8 (Figure5).

Figure 5. Structure de la résine XAD-7

IV.3- Résine aromatique réticulée, obtenue par la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène

C'est une résine hydrophobe, telles que l'IR-120 et l'Amberlite 200 (figure 6).

Les plus importantes propriétés physiques de ces résines sont regroupées dans le tableau 1.

Figure 6. Structure de la résine IR-120

Tableau 1. Propriétés physiques des résines Amberlite XAD-4, XAD-7 et XAD-1180.

Squelette de la résine	Polari té	Porosit é en % (volume)	Surface spécifique (m²/g)	Diamètr e moyen (Å)	Utilisations
1-Styrène -XAD-4	Non polaire	50	750	50	Récupération de phénols, détergents et purifications des aminoacides
-XAD-1180	Non	60	>500	-	Séparation des solutés organiques (Protéines) à partir de solvants

	polaire				polaires- séparation des métaux
2- Acrylate de méthyle XAD-7	Peu polaire	55	450	80	Récupération des composés relativement polaires à partir de solutions aqueuses.

V- Fonctionnalisation des Résine

Ces dernières décennies, la mise sur le marché d'un très grand nombre de polymères organiques et minéraux, fonctionnalisés ou inertes est en raison du besoin croissant d'élaboration de nouvelles techniques d'analyses des métaux en trace. Un grand nombre de chercheurs tente de trouver de nouveaux champs d'applications pour ces polymères afin de mieux les valoriser [43-48]. L'un des domaines d'utilisation le plus convoité est la dépollution des déchets industriels riches en métaux nocifs à l'environnement. Ces polymères sont utilisés dans des extractions liquide-solide comme extractants après être soit imprégnés par un extractant adéquat ou avoir subi une fonctionnalisation par des groupements échangeurs d'ions (acide, basique ou solvatant).

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

L'imprégnation des résines (fonctionnalisation physique) par des extractants organophosphorés présente un grand intérêt dans le domaine d'extraction appliquée dans l'hydrométallurgie et le traitement des eaux usées [39]. Cette nouvelle technique connue sous le nom de RIS (résine imprégnée par solvant), a fait l'objet de plusieurs travaux scientifiques [49,50] du fait de sa simplicité et la diversité des résines qui peuvent être utilisées comme supports d'extractants.

V.1- Imprégnation des résines

La technique de résine imprégnée (RIS) peut être assimilée au modèle d'un agent complexant liquide homogènement dispersé dans un polymère solide [51].

L'agent imprégné devrait se comporter comme dans son état liquide mais en présentant une forte affinité pour la matrice. Pour obtenir un matériau avec une grande ressemblance au modèle précité, l'extractant, le support polymère et la méthode d'imprégnation doivent vérifier les conditions suivantes [51] :

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

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

- Une bonne mobilité de l'extractant dans la phase résine, et du métal entre la phase aqueuse et la phase résine;
- Une haute capacité de fixation;
- Un facteur de sélectivité élevée ;
- Une bonne stabilité physico-chimique et une perte minimale d'extractant dans la phase liquide.

V.2- Méthodes d'imprégnation

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

V.2.1- Imprégnation au cours de la polymérisation

L'imprégnation suivant cette technique est réalisée en mélangeant l'extractant avec les monomères suivis d'une polymérisation. Le polymère obtenu doit être sous forme de billes pour permettre l'emprisonnement de l'extractant à l'intérieur. Les premières résines imprégnées de cette manière ont été commercialisées par la société Bayer AG sous le nom de résines Levextrel [52,53].

V.2.2- Imprégnation après polymérisation

L'imprégnation après polymérisation est la technique la plus étudiée vu sa simplicité, et peut être effectuée suivant quatre méthodes [42].

a) **Méthode Sèche**

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

b) **Méthode humide**

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

c) Méthode par addition d'un modificateur

Cette méthode lie les deux méthodes déjà citées. Il s'agit d'ajouter un modificateur comme le dibutylpolypropylène glycol afin d'activer la circulation d'eau dans la résine. Le diluant est ensuite évaporé comme dans le cas de la méthode par voie sèche [54].

d) **Méthode dynamique avec colonne**

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

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

V.2.3- Mécanisme d'imprégnation

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

Plusieurs études qualitatives d'imprégnation ont été menées par des chercheurs et ont montré que le phénomène est très complexe **[34,42,55-57]**. Si on prend, comme exemple, la résine XAD-2 imprégnée de D2EHPA (acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique), la quantité de D2EHPA transférée de la phase organique à la résine est plus de 99,5% en utilisant la méthode sèche d'imprégnation. La résine imprégnée, après séchage, devient adhésive quand la concentration de D2EHPA dans la phase résine dépasse 2,17 mol/kg.

V.3- Application des résines Amberlites XAD-4, XAD-7 et XAD-1180

Les résines Amberlites XAD-4, 7 et 1180 sont parmi les polymères inertes adsorbants les plus utilisés dans des domaines très variés. Utilisées seules, elles se comportent comme de bons adsorbants pour beaucoup de produits organiques polaires (aminoacides, colorants, détergents, phénol, composés biologiquement actifs,...etc.) **[57-58]**. Elles sont utilisées aussi, comme supports d'adsorption d'extractants tels que D2EHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272, Aliquat 336, acide chromotrope, pyrocatechol, acide thiosalicylique, xylénol orange,...etc. Les résines ainsi imprégnées sont utilisées dans la préconcentration et la récupération de cations métalliques en solutions **[44,45,48,59-62]**, comme support pour la réalisation de réactions chimiques et/ou biochimiques **[62-64]**, supports pour l'adsorption de bactéries **[57,59, 62]**.