

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

pour l'obtention du diplôme de

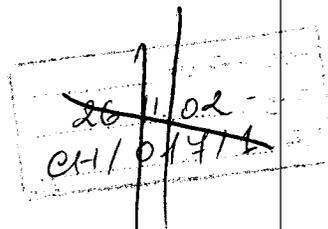
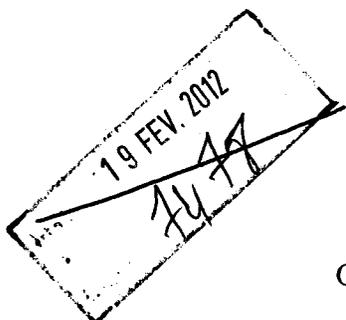
MAGISTER

Option: Catalyse & Environnement

Présenté par

M^{elle} ZAOUI FATIHA

Inscrit Sous le N°:
Date le: 26 MAI 2015
Code: 1321



EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE DU Zn (II) EN MILIEU
ACETATE PAR DES RESINES AMBERLITES TYPE XAD
IMPREGNEES D'EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES

Soutenu à Tlemcen, le 06/11/2002 devant le jury composé de:

Mr. A. CHOUKCHOU-BRAHAM	Président de jury	M.C.	U. Tlemcen
Mr. A. MANSRI	Examinateur	Professeur	U. Tlemcen
Mr. L. LARABI	Examinateur	C.C.	U. Tlemcen
Mr. Dr M. A. DIDI	Rapporteur	M.C.	U. Tlemcen
Mr. OMAK. ABDERRAHIM	Co-rapporteur	C.C.	U. Tlemcen



RESUME

L'extraction Solide-Liquide est largement utilisée dans le domaine de l'hydrométallurgie et dans le traitement des eaux contaminées, du fait de sa simplicité de mise en oeuvre, ainsi de la facilité de régénérer les résines.

Notre travail porte sur l'extraction du Zn(II) acétate par des résines de type Amberlite (XAD (XAD4 , XAD7 ,XAD1180)) imprégnées d'agents extractants organophosphorés comme l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique(D2EHPA) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO).

L'imprégnation est réalisée par l'adsorption directe sur nos résines de nos extractants préalablement dissous dans le chloroforme, suivi d'une évaporation de solvant.

Les interactions Extractant /Résine et Extractant /Résine/Zn sont déterminées par une analyse spectroscopique FTIR et RMN du solide.

Après l'évaluation du temps d'équilibre d'extraction par une étude cinétique, les effets des paramètres tels que le pH ,l'ion commun, la concentration de l'extractant, , la quantité de résine imprégnée et l'ajout du TOPO...etc. , nous ont permis de déterminer les conditions optimales d'extraction du zinc par les trois résines imprégnées.

Le rendement d'extraction diminue par l'ajout du TOPO.

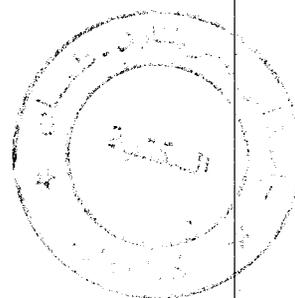
Mots Clés : Extraction liquide –solide , Résines XAD4 ,XAD7 , Extractants organophosphorés, Imprégnation , Acétate de Zinc

LISTES DES ABREVIATIONS

D2EHPA	: Acide di-(éthylhexyle) phosphorique
TOPO	: Oxyde de tri octyle phosphine
HR	: Extractant D2EHPA
S	: Extractant TOPO
[M]	: Concentration du métal dans la phase aqueuse
$\overline{[M]}$: Concentration du métal dans la phase solide (résine)
V_{aq}	: Volume de la phase aqueuse
m_r	: Masse de la résine
m_{ext}	: Masse d'extractant D2EHPA.
R	: Rendement d'extraction
D	: Coefficient de distribution
pH_e	: pH à l'équilibre
D/T	: Rapport D2EHPA / TOPO
EDTA	: Ethylène diamine tétra acétique dissodique
NET	: Noir d'erychrome
FTIR	: Spectrophotométrie infra-rouge avec transformé de fourrier
K_{mn}	: Constante d'équilibre
S.I.R	: Extraction par résine imprégnée (solvent impregnated résin)
HDM	: Modèle de diffusion homogène
SCM	: modèle de rétrécissement principal (Model of shrinking- core)
D_e	: La diffusibilité effective
K_a	: Constante d'acidité
K_p	: Coefficient de partition
K₂	: Constante de dimérisation
m	: Valence du métal
N	: Nombre de particules de résine
n	: Nombre de particules libres du D2EHPA

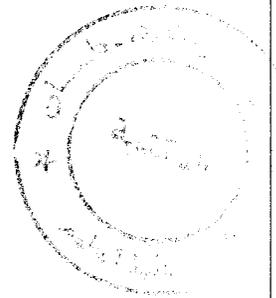
SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE THEORIQUE	2
CHAPITRE I : ASPECT THEORIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	3
I. Introduction	4
II. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	4
III. CARACTERISATION DU SYSTEME D'EXTRACTION	4
IV. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	4
V. MECANISME DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	5
VI. CHOIX DE LA PHASE SOLIDE	5
VI-1. Séparation par adsorption	5
VI-2. Séparation par partage	6
VI-3. Séparation par échange d'ions	6
VI-4. Séparation par complexation	6
VII. ETAPES PRINCIPALES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	6
VIII. CONCLUSION	7
CHAPITRE II : ASPECTS THOERIQUES SUR LES RESINES	8
I. Introduction	9
II. DEFINITION	9
III. PROPRIETES GENERALES DES RESINES	9
IV. TYPES DE RESINES	10
IV-1. Résines gel	11
IV-2. Résines macro poreuses	11
IV-2-1. résines adsorbantes	11
IV-2-2. résines fonctionnalisées	11
IV-2-3 .résines inerte	13
V. PROPRIETES PHYSIQUES DES RESINES MACROPOREUSE	13
AMBERLITE XAD	
VI. APERCU SUR LES APPLICATIONS DES RESINES AMBERLITE XAD	13
VI-1. Résine Amberlite XAD-7	15
VI-2. Résine Amberlite XAD-4	15
VI-3. Résine Amberlite XAD-2	15
VI-4. Résine Amberlite XAD-1180	16
CHAPITRE III : APERCU SUR LES EXTRACTANT ORGANOPHOSPHORES ET LE ZINC	17
A- APERCU SUR LES EXTRACTANT ORGANOPHOSPHORES	



I. Introduction	18
II. CLASSIFICATION DES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES	18
III. APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE D2EHPA	20
III-1. Propriétés physico-chimiques du D2EHPA	20
III-2. Méthodes de synthèse du D2EHPA	21
III-3. Méthodes de purification des alkylphosphates	22
III-4. Techniques d'analyses	22
IV. APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE TOPO	22
IV-1. Généralités	22
IV-2. Propriétés physico-chimiques du TOPO	23
IV-3. Méthodes de synthèse du TOPO	24
IV-4. Le TOPO et ses applications	25
B- ASPECTS THEORIQUES SUR LE ZINC	
1. GENERALITES	27
II. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	28
III. PROPRIETES BIOCHIMIQUES	29
IV. UTILISATIONS	30
V. IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT	31
CHAPITRE IV: IMPREGNATION ET PROCEDE D'EXTRACTION S.I.R	
I. INTRODUCTION	33
II. DEFINITION	33
III. METHODES D' IMPREGNATION	33
III-1. méthode par voie sèche	33
III-2. méthode par voie humide	33
III-3. méthode par addition d'un modificateur	33
III-4. méthode utilisant une colonne dynamique	34
IV. PROPRIETES DU PROCEDE S.I.R.	34
IV-1. Mécanisme d'imprégnation	34
IV-2. La distribution d'extractant entre la phase liquide et solide	34
V. EQUATIONS D'EQUILIBRE DANS LE PROCEDE S.I.R	35
V-1. La stoechiométrie d'équation d'équilibre d'extraction	35
A. Méthode graphique	35
B. Analyse numérique des résultats de distribution	36
V-2. Cinétique d'extraction par résines imprégnées	36
A. Modèle de diffusion	37
B. L'équation d'ELOVICH	38

VI. CONDITIONS DE FIABILITES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	39
VII. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'APPLICATION DES RESINES IMPREGNEES	40
PARTIE EXPERIMENTALE	44
I. INTRODUCTION	45
II. PREPARATION DES RESINES IMPREGNEES ET SOLUTIONS	45
II-1. Réactifs utilisés	45
II-2. Appareils et instruments de mesures	46
II-3. Préparation des résines imprégnées par le D2EHPA	46
II-4. Préparation de la résine XAD-1180 imprégnée par le mélange D2EHPA + TOPO	46
II-5. Préparation des solutions	47
II-6. Standardisation de l'EDTA	47
II-7. Dosage de la solution d'Acétate de zinc	47
III. PROCEDE D'EXTRACTION	48
III-1. Etude cinétique	50
III-2. Etude paramétrique	50
III-2-1. Etude de l'effet de pH	50
III-2-2. Etude de l'effet de la quantité d'extractant	50
III-2-3. Etude de l'effet de la quantité de résine imprégnée	51
III-2-4. Etude de l'effet de l'ajout d'un ion commun	51
IV. ETUDE DES INTERACTIONS RESINE / EXTRACTANT / METAL	51
IV-1. Etude des interactions par analyses FTIR	51
IV-2. Etude des interactions par analyses RMN	51
IV-2-1. Etude des interactions par RMN du proton (^1H)	52
IV-2-2. Etude des interaction par RMN du phosphore (^{31}P)	52
IV-2-3. Etude des interaction par RMN du carbone (^{13}C)	52



I. INTRODUCTION	54
II. IMPREGNATION	55
III. ETUDE DES INTERACTIONS RESINE / EXTRACTANT PAR ANALYSES FTIR	55
III-1. Etude des interactions de la résine XAD-7 avec le D2 EHPA par analyses FTIR	55
III-2. Etude des interactions de la résine XAD-4 avec le D2EHPA par analyses FTIR	57
III-3. Etude des interactions de la résine XAD-1180 avec leD2EHPA par analyses FTIR	58
IV. ETUDE PAR RMN DU SOLIDE DE L'INTERACTION XAD-1180 / D2EHPA	59
IV-1. Etude du D2EHPA par RMN du proton ¹ H	59
IV-2. Etude des interactions de la résine XAD-1180 avec le D2EHPA par RMN du ¹³ C	60
IV-3. Etude des interactions XAD-1180 avec le D2EHPA par RMN du carbone ³¹ P	62
V. ETUDE D'EXTRACTION DU Zn(II) PAR LA RESINE XAD-7 IMPREGNEE DE D2EHPA	63
IV-1. Etude cinétique	63
IV-2. Etude de l'effet de pH	64
IV-3. Etude de l'effet de la quantité d'extractant	66
IV-4. Etude de l'effet de la quantité de résine imprégnée	68
IV-5. Etude de l'effet de l'ajout d'un ion commun	68
V. ETUDE D'EXTRACTION DU Zn(II) PAR LA RESINE XAD-4	69
IMPREGNEE DE D2EHPA	
V-1. Etude cinétique	69
V-2. Etude de l'effet de pH	70
V-3- Etude de l'effet de la quantité d'extractant	73
V-4. Etude de l'effet de la quantité de résine imprégnée	74
V-5. Etude de l'effet de l'ajout d'un ion commun	75
VI. ETUDE D'EXTRACTION DU Zn(II) PAR LA RESINE XAD-1180	75
IMPREGNEE DE D2EHPA	
VI-1. Etude cinétique	76
VI-2. Etude de l'effet de pH	76
VI-3- Etude de l'effet de la quantité d'extractant	79
VI-4. Etude de l'effet de la quantité de résine imprégnée	80
VI-5. Etude de l'effet de l'ajout d'un ion commun	81
VII.ETUDE DE L'EXTRACTION DE Zn(II) PAR LA RESINE XAD-1180 IMPREGNEE PAR LE MELANGE D'EXTRACTANTS D2EHPA +TOPO	82

VII-1. Introduction	
VII-2. Effet du rapport TOPO/D2EHPA	82
VII-3. Effet de PH	82
VII. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES TROIS RESINES	83
VII-1. Etude cinétique	85
VII-2.. Etude de l'effet de la quantité de résine imprégnée	85
VII-3. Etude de l'effet de l'ajout d'un ion commun	85
VII-4. Etude de l'effet de pH	86
VII-5. Etude de l'effet de la quantité d'extractant.	87
VII-6. Etude de l'effet de la porosité des résines	88
VII-5. Etude de l'effet de la surface spécifique des résines	89
	90
CONCLUSION GENERALE	92
CONCLUSIONS	
BIBLIOGRAPHIE	93
ANNEXE	95

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds ainsi que l'extraction sélective des métaux stratégiques, tel que l'uranium de leur minerais [1,2] est un domaine de recherche d'actualité.

Les échangeurs d'ions permettent de débarrasser une solution d'ions indésirables ou inversement, d'enrichir une solution en ions[3,4].

Le nombre très élevé de résines qui ne cessent d'être mis sur le marché est dû au fait que leurs applications sont liées au problème de l'eau, donc à l'environnement [4].

Dans ce contexte, l'extraction Liquide-solide est une méthode de séparation physico-chimique qui connaît un développement important car elle permet en effet d'éliminer d'une solution des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique à l'échelle de micros traces[5,6].

La synthèse de nouveaux extractants pouvant former avec les espèces métalliques des complexes très stables reste à l'ordre du jour. C'est ainsi que la chimie du phosphore s'est constituée, tout au long de ces deux dernières décennies, une place de choix dans ce domaine d'application. Grâce à leur affinité très importante vis-à-vis des métaux, les ligands phosphoré figurent parmi les complexes nouvellement découverts et sont actuellement les plus nombreux [6,7].

L'effet combiné d'extractants a connu un développement spectaculaire durant cette dernière décennie car il a permis d'améliorer par effet synergique les rendement des procédés d'extraction liquide-solide [7].

Les principaux objectifs de ce mémoire se situent dans ce cadre. Nous nous proposons de tester un extractant organophosphoré de type acide phosphorique imprégné sur des résines synthétiques de type XAD dans l'extraction de Zn (II).

Nous réaliserons également l'extraction liquide-solide de Zn(II) par le mélange d'extractants "D₂EHPA + TOPO" afin de déceler un effet de synergie éventuel entre les deux extractants.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

ASPECTS THEORIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

CHAPITRE I

ASPECTS THEORIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

I. Introduction

La technique d'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques de sélectivités d'extractant imprégné dans une phase organique, et la simplicité des équipements [5,6,8].

II. Principe de l'Extraction Liquide-Solide

L'extraction Liquide-Solide est un procédé de transfert de matière d'un ou de plusieurs espèces métalliques d'une phase liquide vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide qui est généralement une résine macro-poreuse [5].

III. Caractérisation du système d'extraction

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



$[A]_L$ et $[A]_S$ représentent la concentration du soluté A respectivement dans la phase liquide aqueuse et la phase solide.

le coefficient de distribution K_D est défini par la relation [5]:

$$K_D = [A]_S / [A]_L \quad (2)$$

IV. Mise en œuvre de l'extraction Liquide-Solide

Quatre techniques existent à ce jour quant à la mise en œuvre d'une extraction liquide-solide. Ce sont [5]:

- Séparation par adsorption,
- Séparation par partage,

- Séparation par échangeurs d'ions,
- Séparation par complexation.

V. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide

La récupération d'ions métalliques dans une extraction liquide-solide peut se faire par l'un des mécanismes suivants :

- Adsorption,
- Partage,
- Echange d'ion,
- Complexation.

Remarque: les énergies des différentes formes d'interactions représentées dans le tableau 1 suivant, montrent en effet que les énergies covalentes sont souvent trop fortes pour être utilisables facilement [5].

Tableau 1

Interaction	Energie (kcal /mol)
Covalente	100-300
Ionique	50-200
Métal-ligand	10-20
Liaison hydrogène	5-10
Dipôle-dipôle	3-10
Dipôle-dipôle induit	2-6
Dispersion (adsorption)	1-5

VI. Choix de la phase solide

Le choix de la phase solide (résine) est fait selon les critères suivants :

- Insoluble dans l'eau
- Possibilité d'imprégnée des extractants organiques
- Grande affinité vis-à-vis de l'éléments à extraire
- Simplicité du procédé de recyclage. et du mécanisme de rétention considéré [5].

VI-1. Séparation par adsorption

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

VI-2. Séparation par partage

Elle est basée sur l'utilisation de phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel la silice, le polystyrène, les polyméthanés ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile. Elle dépend donc des différences d'interactions des solutés avec les motifs organiques greffés.

Les phases greffées peuvent être polaires ou apolaires. Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principale de rétention des corps organiques est dû aux interactions de type Van der Waals.

VI-3. Séparation par échangeurs d'ions

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

VI-4. Séparation par complexation

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et ou covalentes.

V. Etapes Principales de l'extraction liquide-solide

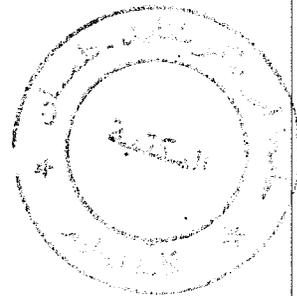
La réalisation de l'extraction liquide-solide, sur colonne, nécessite les opérations suivantes [5] :

- Préparation de la colonne pour recevoir l'échantillon,
- Introduction et passage de l'échantillon ,
- Lavage (élimination sélective par passage d'un solvant convenablement choisi, de composés susceptibles d'interférer avec le dosage du soluté considéré),
- Elution, désorption sélective du soluté, au moyen d'un solvant approprié,
- Régénération de la colonne si possible et si nécessaire .

La phase stationnaire solide contenue dans la colonne retient donc sélectivement les composés, ceux- ci sont ensuite désorbés par un petit volume de solvant .

CHAPITRE II

ASPECTS THEORIQUES SUR LES RESINES



CHAPITRE II

Aspects théoriques sur les résines

I. Introduction

L'invention des résines date du milieu du XIX^e siècle après la découverte du procédé d'échange ionique, THOMPSON [4] et WAY [4] remarquèrent que le sulfate d'ammonium se transforme en sulfate de calcium après percolation à travers un tube rempli de terre. En 1909, GANS [4] adoucit l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium. En 1935, LIEBKNECHT [4] et SMIT [4] découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations. Par ailleurs, ADAMS et HOLMES [4] inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques. En 1944, ALELIO [4] inventa la première résine à base de polystyrène puis suivra l'invention des résines macro-poreuses fortement réticulées, et enfin entre 1970 et 1972 un nouveau type de résine échangeuses d'anion à squelette polyacrylique apparut sur le marché [4].

Aujourd'hui, la technologie de fabrication des résines a atteint une certaine maturité ; l'effort des fabricants porte davantage 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 [3,4].

III. Propriétés générales des résines

Les caractéristiques générales des résines se présentent comme suit:

❖ Taux de réticulation

Le taux de réticulation [4,9] c'est le pourcentage du divénylbenzène (DVB) présent dans le monomère, en augmentant le taux de réticulation on obtient une résine de plus en plus dure donc moins élastique, la réticulation renforce l'insolubilité, modifie les propriétés mécaniques de la résine, et réduit son gonflement.

❖ Porosité

L'une des propriétés essentielles des matériaux microporeux (matériaux dont la structure n'est pas compact et comporte un certain volume libre interne et des pores de dimensions proches des celles des molécules), elles résultent le plus souvent, d'un

empilement tridimensionnel de tétraèdres; Les angles et les facettes d'un tel empilement se juxtaposent décrivant des surfaces courbées pouvant se renfermer sur elles-mêmes, donnant naissance à des pores ou à des canaux.

Pour les matériaux organiques, la porosité est due, dans la plupart des cas, à la présence de polymères ramifiés selon plusieurs directions et à l'enchevêtrement de ces molécules polymériques [10].

❖ Surface spécifique

La surface ou aire spécifique est une donnée essentielle dans la caractérisation des solides microporeux. L'évacuation des molécules d'eau remplissant le volume libre de la résine libère la surface spécifique interne. Il existe un grand nombre de techniques permettant d'accéder directement ou indirectement à cette grandeur. Certaines méthodes sont fondées sur les phénomènes d'adsorption des gaz et consistent dans la mesure de la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connus [10].

❖ Capacité d'échange

C'est le nombre de groupements fonctionnels fixes que contient un échangeur par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en équivalents d'ions par kilogramme de résine sèche [4,9].

❖ Sélectivité

La sélectivité est très importante. Elle est définie à partir du nombre de transport du contre ion. Une résine est dite idéalement permisélective lorsque le nombre de transport est égal à une unité. Ce nombre de transport peut être déterminé par des mesures de potentiel de résine dans un système dissymétrique d'un électrolyte ou par la technique des traceurs radioactifs [9]. L'expression de la sélectivité est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{t-t_0}{1-t_0} \quad (3)$$

t et t_0 sont les nombres de transport de contre-ion respectivement dans la résine et dans la solution.

IV. Types de résines

Les résines sont des substances insolubles qui se présentent soit sous forme de billes ou de grains.

On distingue deux catégories [3,4]. Résines de type gel et résines de type macro-poreuses ou macro-réticulées. Leurs structures de base sont identiques, c'est une structure

macromoléculaire qui est obtenue dans les deux cas par copolymérisation, par exemple de styrène et de divinylbenzène. La différence entre eux réside dans la porosité.

IV-1. Résines de type gel

Elles ont une porosité naturelle issue de la polymérisation et limitée aux distances intermoléculaires. C'est une structure de type micro-poreux [3,4,9].

IV-2. Résines de type macro-poreuses

Elles comportent de plus une porosité artificielle obtenue par addition d'une substance porogène. Ainsi on crée, dans la matrice, un réseau de canaux de grande taille appelé macro-pore [4]. Ce type de résine comporte les résines de catégories suivantes :

IV-2-1 -Résines Adsorbantes

Bien que ces résines ne soient pas à proprement dit des échangeurs d'ions, elles s'y apparentent de si près qu'il est indispensable de les mentionner ici. On peut les classer par polarité décroissante :

* **Résines adsorbantes ionisés**: Des échangeurs fortement basiques utilisées sous forme de chlorures. Exemple Amberlite IRA900.

* **Résines Adsorbantes phénoliques** : Des échangeurs à fonction phénol, ou faiblement basique. Exemples Duolite XAD-761, et la A561.

* **Résines Adsorbantes inertes** : Des copolymères macro-poreux de styrène et de DVB (divinylbenzène) à très haute réticulation et à forte porosité. Exemples Amberlites XAD-4 et XAD-16.

IV-2-2. Les résines fonctionnalisées

Ce sont des échangeurs d'ions cationique ou anionique, et comporte les catégories suivantes :

* Echangeur de cations fortement acide

Ce sont des échangeurs de cations sulfoniques ou carboxyliques fortement acides. Les billes chimiquement inertes de polystyrène sont traités par l'acide sulfurique ou l'acide sulfochlorique concentré, on obtient un sulfonate de polystyrène réticulé [4]. (figure1).

exemples : Amberlie IR120, Dowex HCRS, DuoliteC20, Lewaitit S100.

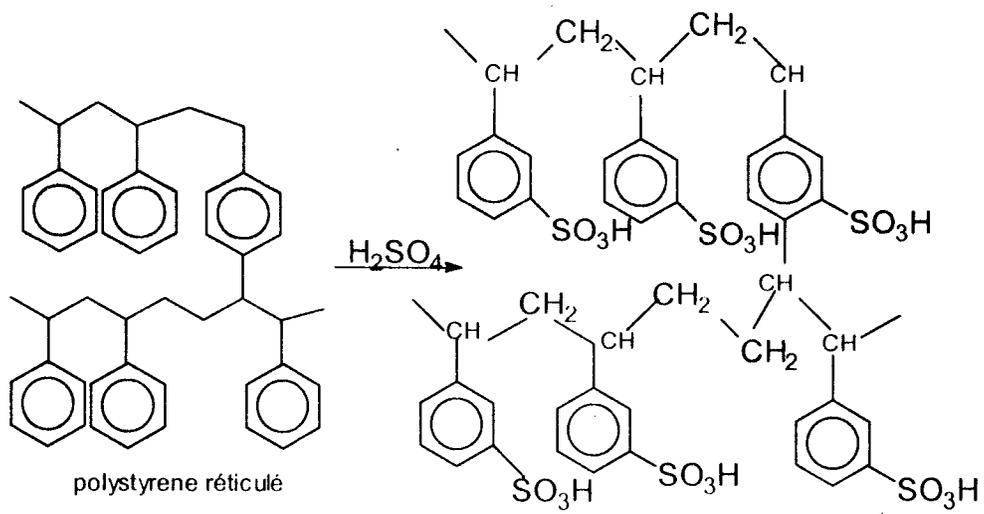


Fig. 1 Structure de sulfonate de polystyrène réticulé

* 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 [4].

Exemple : Amberlite IRC86 , Lewatit CNP80 , Relite CC , etc....

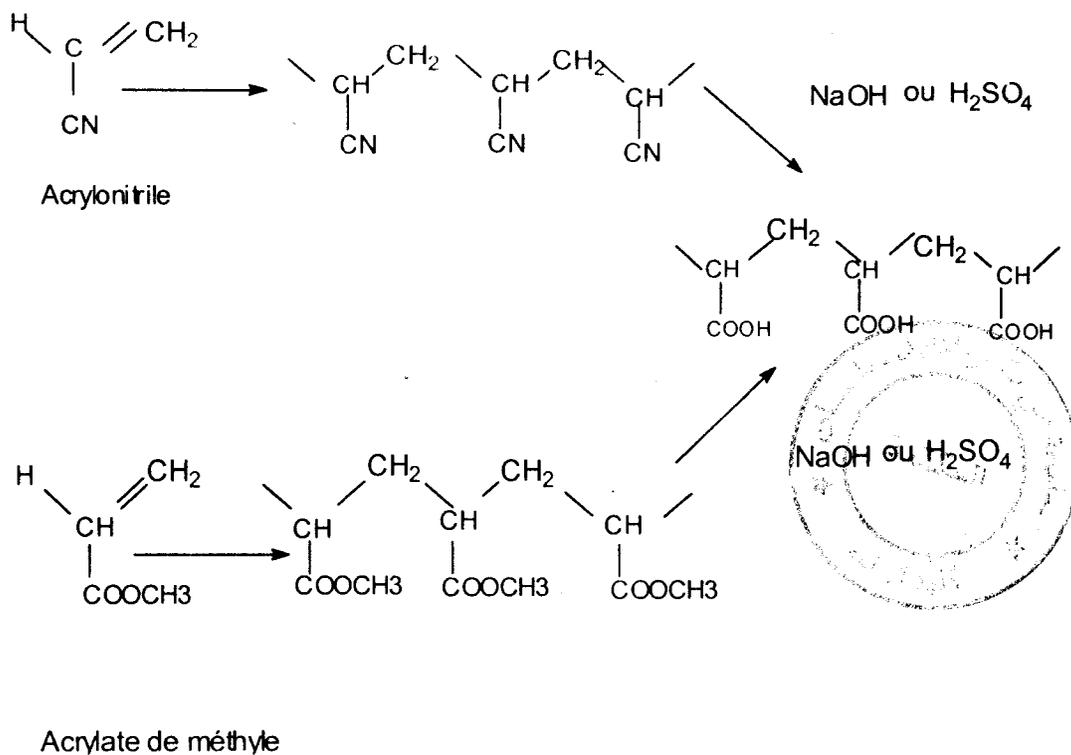


Fig. 2 Préparation d'un échangeur de cations carboxylique

* Echangeurs d'anions

Ce sont des échangeurs basiques classés en deux catégories :

- 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 [4]. 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.

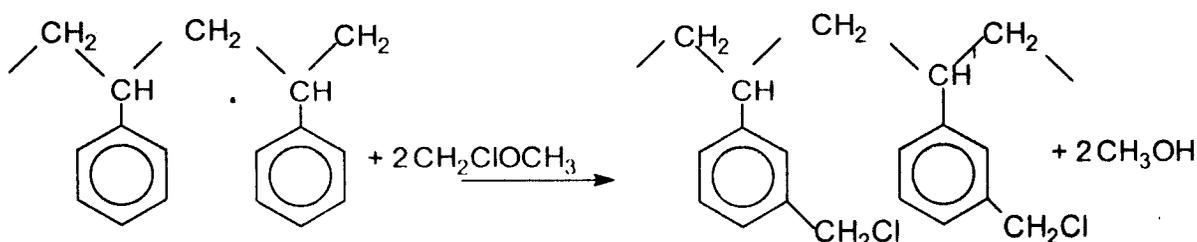


Fig. 3 Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé

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

IV-2-3. Les résines Inertes

Ce sont des polymères sans groupements actifs qui peuvent être utilisés pour séparer deux couches de résines entre elles, soit une résine d'un réseau de reprise (dans le cas de lit flottant). Elles peuvent être également fonctionnalisées par imprégnation (SIR), technique qui consiste à faire pénétrer un extractant à l'intérieur des pores d'une résine. Cette technique présente un grand intérêt quant à l'extraction des métaux stratégiques et à son application dans l'hydrométallurgie [6,8,11,12]. C'est ces résines de type Amberlite XAD (adsorbante inerte) que nous allons utiliser dans ce mémoire.

V. Propriétés physiques des résines macro-poreuses Amberlite XAD

Ces résines macro-poreuses ont une structure rigide et tridimensionnelle. Ce sont les plus convenables pour incorporer une grande quantité d'extractant, ceci est dû à leur grande surface spécifique, haute résistance mécanique, meilleure réticulation, et faible gonflement durant l'imprégnation [6]. En général, elles ont des surfaces spécifiques situées entre

150 et 900 m²/g, présentent une porosité de 0.4 à 0.6 et des diamètres moyens des pores de 4 à 9 nm ainsi qu'un volume poreux de 0.6 à 1.1 cm³/g [6,13].

Elles sont commodément utilisées dans l'extraction liquide-solide (procédé SIR) des éléments de transition et stratégiques comme l'uranium, ainsi que dans l'hydrométallurgie [6,11,12].

Les plus importantes propriétés physiques de ces résines sont regroupées, respectivement, dans les tableaux 2 et 3 suivants [6,13] :

Tableau 2 Résines macroporeuses Amberlite XAD

Squelette de résine	Porosité	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique(m ² /g)	Diamètre moyen des pores Å
1-Styrène-divinylbenzène aromatique (hydrophobe)				
-XAD-2	0.420	0.976	330	90
-XAD-4	0.513	0.974	780	50
-XAD-1180	0.60	1.68	600	300
2-Methyl méthacrylate aliphatique				
-XAD-7	0.550	1.140	450	80
-XAD-8	0.524	0.633	140	240
3-Divinylbenzene aromatique (hydrophobe)				
-XAD-16	0.550	1.404	860	100

Tableau 3 Propriétés physiques des résines Amberlite XAD-4, 7 et 1180

RESINES	Squelette	Polarité	Porosité en % volumique	Poids à l'expédition en g/l	véritable densité humide	Densité squelettique g/cm ³	T _{max} °C
XAD-4	polystyrène	Non polaire	51	650-720	1.02	1.08	250
XAD-7	Ester Acrylique	Faible polarité	55	620-690	1.05	1.24	150
XAD-1180	polystyrène	Non polaire	60	650-720	1.02	-	250

Dans ce mémoire les tests d'extraction portent sur l'application des résines Amberlite XAD-7, XAD-4 et la XAD-1180.

VI. Aperçu sur l'applications des résines XAD-7, 4 et 1180

VI-1. Résine Amberlite XAD-7

La résine XAD-7 est un ester polyacrylate, figure (4), de faible polarité, elle présente un volume poreux de 55% et une surface spécifique de 450 m²/g, une densité de 1.05, un diamètre de 80 Å, et une taille de 20 à 50 mesh. Cette résine a été utilisée par différents chercheurs comme **Largman** [14] qui l'a utilisée dans l'extraction de l'uranium une fois imprégnée par l'extractant organophosphoré OPAP. Elle est également utilisée dans la récupération de composés polaires dans des solutions non aqueuses [13].

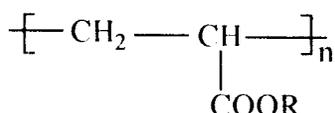


Fig. 4 Structure de la résine XAD-7 [15]

VI-2. Résine Amberlite XAD-4

C'est un polystyrène, figure (5), non polaire et hydrophobe, de porosité égale à 51%, ayant une densité égale à 1.02, des pores avec des diamètres égaux à 50 Å, une surface spécifique égale à 750 m²/g et des grains de tailles comprises entre 20 et 50 mesh. Ces caractéristiques lui confèrent une large application. Parmi ces applications on cite celle donnée par **ALEX. Scheberger** [16], qui l'a utilisée pour l'extraction du zinc, dans un milieu de sulfate, après l'avoir imprégnée par le D2EHPA. Elle est aussi appliquée pour la récupération du phénol, détergents, colorants, la purification des acides aminés [13], et également dans l'extraction de composés hydrophiles non ionisables [17].

VI-3. Résine Amberlite XAD-2

Cette résine polystyrénique, figure (5), a trouvé une large application dans la récupération des métaux lourds et stratégiques du fait de son importante capacité d'imprégnation par des extractants organophosphorés. Les chercheurs **WARSHAWSKY** [11] et **RUEY-SHIN JUANG** [18] l'ont utilisée imprégnée par le D2EHPA pour extraire le zinc, le cuivre, le cadmium et d'autres ions métalliques. D'autres chercheurs [6] l'ont appliquée dans l'extraction de corps organiques présents dans l'eau.

VI-4. Résine Amberlite XAD-1180

L'Amberlite XAD-1180 est une résine polystyrénique nouvelle, figure (5), appliquée dans la récupération d'une gamme importante de produits organiques tel que les protéines à partir des solvants polaires [13].

Dans ce mémoire, la XAD-1180 est utilisée pour extraire le zinc dans un milieu acétate.

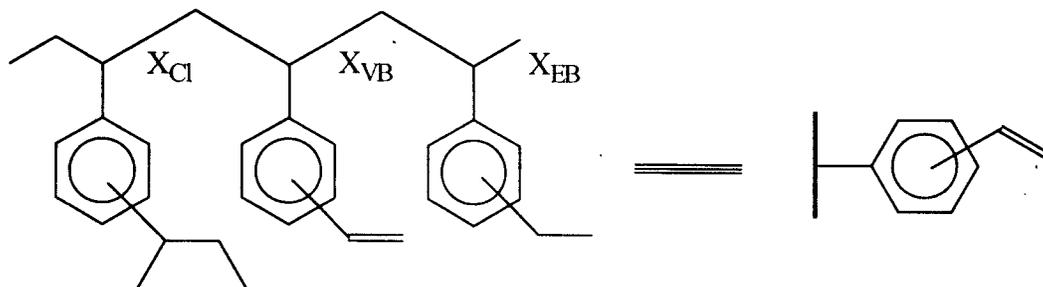


Fig. 5 Structure générale des résines Amberlite XAD-4 , 2 et 1180 de squelette polystyrénique [19]

CHAPITRE III

ASPECTS THEORIQUES SUR LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES ET LE ZINC

CHAPITRE III

APERCU SUR LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES ET LE ZINC

A - Aspect théorique sur les extractants organophosphorés

I. Introduction

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire [6,20]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique, possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique [21].

Dans ce mémoire, on ne s'intéressera qu'à l'application seule ou combinée de l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA) et l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO).

II. Classification des Extractants organophosphorés

De la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc.. Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau suivant [21].

Tableau 4 Classification des extractants organophosphorés

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) Extractants solvatants				
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	Mobil	U, Zn/HF, Fe, Terre rare.
2-Ester phosphonique	Di-butyl butyl phosphonate	DBBP	Daihachi, Mobil	Thallium.
B) Extractants acides				
1-Acides phosphoriques	Acide di-2-ethyl hexyl) phosphorique	D2EHPA	Mobil Hoechst Daihachi	Uranium avec H ₃ PO ₄ .
	Acide di-p-octyl phényl phosphorique	O.P.P.A	Mobil	Uranium avec H ₃ PO ₄ .
	Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M2EHPA	Mobil Hoechst	Co/ Ni, Zn, Be, Cu, In, Ge, Terre rare, V.
2-Acides phosphoniques	Acide 2-ethyl hexyl phosphonique	PC-88A		
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418 (RD577)	Daihachi Shell Chinese	Co/Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb, Ti
	Acide dodécylhydroxy diphosphonique	DHDPA		
	Acide diamino dodecyl-tetraméthyl tétra -phosphonique	DADTMTPA		Mn, Cu, Zn
3-Acides phosphiniques	Acide di-2,4 ,4-trimethyl penthyl phosphinique	Cyanex	Cyanamid	Co/Ni, Terre rare
	Acide di-ethyl hexyl phosphinique	P-229	Chinese	

III. Aperçu bibliographique sur le D2EHPA

III-1. Propriétés physico-chimiques du D2EHPA

L'acide di(2-Ethylhexyl)phosphorique [21,22] est un liquide visqueux, transparent et incolore. Les autres propriétés physiques de cet acide sont résumées dans le tableau (5).

Tableau 5 Propriétés physiques du D2EHPA

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.43
masse volumique (g/ml) à 25°C	0.976 - 0.977
indice de réfraction à 25°C	1.4418
Pka (K_a : constante d'acidité)	1.72
Constante de dimérisation (K_d)	$5.01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C	2.4

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses (≤ 60 °C). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [20].

Par ailleurs, le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. Il est, par contre, très peu corrosif pour la plupart des métaux.

Dans les solvants organiques, le D2EHPA est une substance très soluble. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [20,23,24]. Ainsi, dans les solvants non polaires, le D2EHPA est, généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante figure (6).

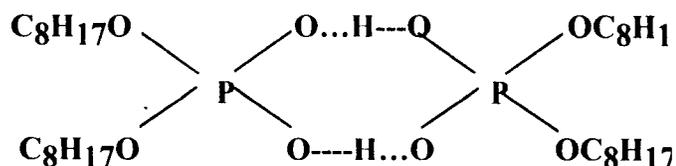


Fig. 6 Structure dimérique du D2EHPA

---- : liaisons hydrogènes.

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [26]. Une étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate où les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O)O⁻ et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les protons d'autres molécules d'acides, comme c'est indiqué dans la figure (7) [27]:

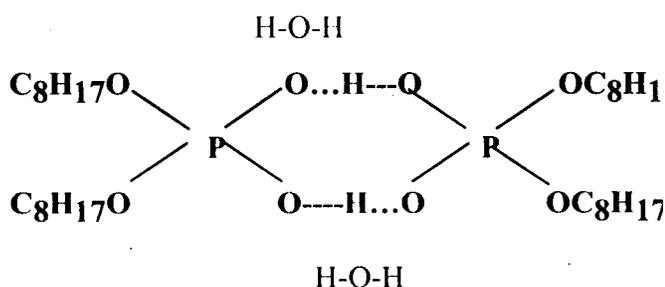


Fig. 7

III-2. Méthodes de synthèse du D2EHPA

Il existe diverses méthodes [27,21] de synthèse des acides dialkylphosphoriques dont certaines ont été appliquées à la préparation du D2EHPA. Les procédures de synthèse les plus utilisées sont basées généralement sur les réactions d'alcools avec les substances phosphoréactives, telles le pentoxyde de phosphore (P₂O₅) l'oxychlorure de phosphore (POCl₃), le trichlorure de phosphore (PCl₃) et le pentachlorure de phosphore (PCl₅). D'autres méthodes, utilisant des composés organophosphorés comme réactifs de départ, sont également

appliquées, on cite : l'alkylation d'acides monoalkylphosphoriques , l'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates et la désalkylation des trialkylphosphates.

III-3. Méthodes de purification des dialkylphosphates

La séparation du monoalkylphosphate, notamment le mono(2-Ethylhexylphosphate) (M2EHPA), d'un mélange de mono-, di- et trialkylphosphates peut être réalisée par différentes procédures [28,21], comme l'extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant polaire. La précipitation sous forme d'un complexe de baryum ou la conversion du monoalkylphosphate par hydrolyse en acide orthophosphorique qui se sépare facilement du produit par simple lavage. L'obtention du D2EHPA a lieu par la suite soit par distillation sous vide, soit par précipitation de sel de cuivre ou par extraction solide-liquide par résine .

III-4. Techniques d'analyses

Diverses méthodes d'analyse [28,21] sont utilisées pour caractériser l'acide di(2-ethylhexyl)phosphorique (D2EHPA), à savoir la spectrophotométrie infrarouge et UV- Visible, la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^1H , du ^{31}P , et du ^{13}C ; la chromatographie (CPG, HPLC , CCM) et la spectrométrie de masse.

III-5. Applications

Le D2EHPA étant le plus largement utilisé dans le domaine de l'extraction., la première utilisation du D2EHPA date de l'année 1955 [20]. Il était employé comme le premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais. L'emploi de cet extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de s'accroître durant ces dernières années. Ainsi, au début des années 1970 [11,29], a été mis au point un nouveau procédé de récupération de l'uranium à partir des résines type amberlyte XAD imprégnées par le D2EHPA. Il a été appliqué par différents chercheurs dans l'imprégnation des resines type amberlite XAD pour l'extraction des ions métalliques [30]. Par exemple , Ruey-Shin Juang [29,18] et son collaborateur l'ont utilisé dans l'extraction du Cuivre et du Zinc imprégné sur des résines. Gonzalez-Luque et Streat en 1983 [31] l'ont utilisé dans l'imprégnation de la résine LEVEXTRED afin d'extraire l'uranium.

IV. Aperçu bibliographique sur le TOPO

IV-1. Généralités

Les extractants organophosphorés par leur mode d'action et, donc par leurs mécanismes propres d'extraction peuvent agir, entre autre, par solvation, qui est basée sur l'agent actif (P=O) [32] . La solvation est essentiellement due à la présence du groupement phosphoryle P=O. Le pouvoir d'extraction de tels types d'extractants augmente avec la

basicité du P=O, du phosphate à l'oxyde de phosphine.

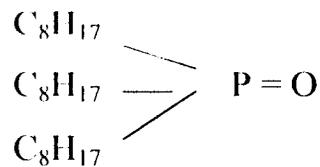
Ces composés n'ont pas de nomenclature systématique. Le système admis actuellement considère les composés organophosphorés comme des dérivés d'hydrures, oxyacides et acides du phosphore [33].

Grâce à leurs caractéristiques physiques et chimiques, les extractants organophosphorés solvatants présentent des propriétés très favorables aux procédés d'extraction. Ils sont chimiquement et thermiquement stables, très solubles dans les diluants organiques et très peu solubles dans l'eau et les solutions aqueuses.

Les extractants organophosphorés solvatants, de par leurs propriétés physiques et chimiques, se classent parmi les extractants les plus intéressants, surtout pour les procédés de traitement des minerais uranifères et de recyclage des combustibles nucléaires usés et leur purification. Par ailleurs, ce type d'agents organophosphorés sert également à l'extraction des terres rares, à la séparation des métaux et acides en solution, ainsi qu'en analyse chromatographique et spectroscopique de certains éléments chimiques.

IV-2. Propriétés physico-chimiques du TOPO

L'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) de masse moléculaire égale 386 g/mol à pour formule chimique semi-développée :



Il se présente sous forme de cristaux blancs, d'une densité de 0.88 à 20 °C. Sa température de fusion se situe entre 50 et 52 °C. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (cyclohexane, alcool, toluène, benzène et autres), mais, par contre, très peu soluble dans l'eau [34].

Le tableau (6) illustre quelques propriétés physiques du TOPO. Le tableau (7) [34] donne, quant à lui, une idée sur les domaines de solubilité du TOPO dans le cyclohexane. La longueur des radicaux alkyles favorise sa solubilité dans la plupart des solvants organiques et son insolubilité dans les solutions aqueuses. De très légères élévations de la température augmentent visiblement sa solubilité dans le cyclohexane.

Tableau 6 Quelques propriétés physiques du TOPO

Formule chimique	(nC ₈ H ₁₇) ₃ P=O
Masse moléculaire	386,65g
Température d'ébullition	180 – 205°C à P = 1 torr
Solubilité dans le cyclohexane	35,6 g / 100 ml à 25°C

Tableau 7. Densités des solutions saturées de TOPO dans le cyclohexane à différentes températures [35].

Températures(°C)	Densité (g/ml)	Solubilité du TOPO	
		(g/l)	(mol/l)
6,5	0,771	81,42	0,210
11,0	0,791	164,90	0,425
25,0	0,806	356,1	0,922
35,0	0,798	360,8	0,933

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés et son recyclage est rarement requis. Les stabilités chimique et thermique intrinsèques du TOPO sont directement liées à la structure même de la molécule.

IV-3. Méthodes de synthèse du TOPO

Cette oxydes de phosphines se forment sous l'action lente de l'air, de sels ou d'acides oxydants tels le FeCl₃, HNO₃ ou HClO₃ sur des phosphines [35].



La procédure expérimentale est la suivante:

A une solution d'anhydride sulfurique (0,72g : 12 mmol) dans du chlorure de méthylène (20ml) bien agitée à 0°C, on ajoute goutte à goutte la solution de phosphine (10 mmol) dans du chlorure de méthylène anhydre (20ml) (réaction 17). La température du mélange est maintenue à 0°C en présence du mélange : (Hexane/Chloroforme : 1/1). Le mélange est versé par la suite dans un bain de glace puis extrait avec de l'éther. La phase étherée est lavée deux fois à l'eau (100ml) puis séchée avec du sulfate de sodium. L'évaporation de l'éther donne l'oxyde de phosphine avec un rendement de 98% [35].

Une autre procédure consiste a :

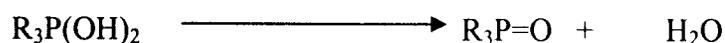
Oxyder 0,092 mole de C₈H₁₇PH₂, dans 50ml de méthanol, avec 0,092 mole d'eau oxygénée pour avoir l'oxyde de monoocetylphosphine (C₈H₁₇POH₂). 0,04 mole de C₈H₁₇POH₂, 0,11

mole de 1-Octène et 2g de 2,2'-azobis (2-méthylpropionitrile) sont portés à reflux, pendant cinq heures, dans 50 ml de benzène. Le résidu, après évaporation de solvant, est trituré en présence du n-Hexane, ensuite le filtré. L'oxyde de tri-n-octylphosphine est obtenu après évaporation du filtrat et recristallisation dans de l'éther de pétrole [35]. La recristallisation consiste à traiter la solution de TOPO-ether de pétrole avec une solution de $KMnO_4$ (afin d'oxyder les acides phosphonique et phosphinique qui s'y forment) et ensuite avec de l'oxalate de sodium, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique (afin d'enlever les composés du manganèse). La solution d'éther de pétrole est, ensuite, traitée avec de l'alumine activée afin d'enlever les acides phosphiniques. Le produit est recristallisé avec de l'éther de pétrole à une température de $-20^{\circ}C$ (on peut recristalliser également dans de l'éthanol absolu) [35]. Un autre procédé de fabrication des oxydes de phosphines tertiaires utilise des composés organolithiens pour une transformation analogue des esters de types phosphates, phosphonates et phosphinates en oxydes de phosphines tertiaires [35].

On peut aussi obtenir les oxydes de trialkylphosphines en hydrolysant, par l'eau chaude, les produits halogénés d'addition des phosphines tertiaires [35].



L'acide phosphineux formé se déshydrate pour donner l'oxyde de phosphine :



IV-4 . Le TOPO et ses applications

L'hydrométallurgie et l'extraction des métaux et autres éléments lourds sont les domaines privilégiés d'applications du TOPO. Le tableau (8) illustre quelques exemples d'extraction de différents éléments par le TOPO [35].

Tableau 8. Quelques exemples d'extractions par le TOPO [35]

Eléments extraits	Conditions	Solvants	Observations
Actinides	0.1 - 0.5M HNO_3 ,	Benzène ou Cyclohexane	extraction du Am, Bk, Cf, Cm
Terres rares	pH > 3, β -dicétone	Benzène ou Cyclohexane	extrait sous forme de: M:(β -dicétone):(TOPO)
Co(II)	pH=5 à 9, β -dicétone	Hexane ou Cyclohexane	extrait sous forme de: Co(β -dicétone):TOPO: citrates de Cu, Fe, Ni
Ra(II)		Hexane ou Cyclohexane	complexes Ra:TOPO
Cr, Fe, U, Mo, Bi, Zr, Th, Nb, Ta et Ti	milieux HCl, HNO_3 ou H_2SO_4	Cyclohexane, CCl_4 ou Nitrobenzène	

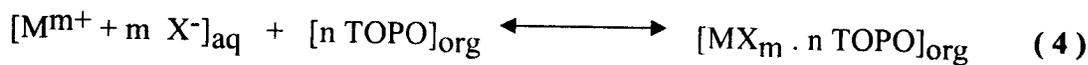
Le TOPO est très utilisé dans l'extraction de l'uranium en milieu phosphorique. Dans ce cas, il est souvent employé comme agent additif à effet de synergie pour améliorer le pouvoir extractant de l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique. Parmi les agents extractants solvatants, le TOPO, de par la multitude de ses utilisations, occupe une place privilégiée tableau (9).

Tableau 9. Différentes applications du TOPO

Domaine d'applications	Conditions d'utilisation	Références
Chromatographie liquide	Analyse des aromatiques aliphatiques, acides carboxyliques Le TOPO forme la phase mobile	[35]
Préparation d'une électrode en or	L'électrode à film en or est modifiée par un film de TOPO.	[35]
Fluorométrie du Ga avec le 2,2'-di-hydroxy-4,4'-diméthyl-azo-benzène(DDAB) et le TOPO.	TOPO sous forme de complexe Ga(III)-DDAB-TOPO	[35]

Les informations, très succinctes, présentées dans ce tableau montrent que, outre les domaines de l'extraction, en général et de l'hydrométallurgie, en particulier, le TOPO est également utilisé dans le domaine de l'analyse comme la chromatographie, la fluorimétrie et dans l'extraction liquide- solide (SIR) [8].

L'extraction par solvant ou l'extraction liquide - liquide, qui reste le principal domaine d'utilisation du TOPO, est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles; l'une des phases est, en général, une solution aqueuse et l'autre, une solution organique non soluble (ou peu soluble) dans l'eau [35]. Comme nous allons l'explicitier dans ce qui suit ; le mécanisme général d'extraction des sels métalliques par le TOPO peut être schématisé ainsi:



où $[M^{m+} + m X^-]_{aq}$ est le cation ou élément à extraire dissout dans la phase aqueuse en présence de son anion X^- ;

$[n\text{TOPO}]$ est le nombre de molécules de TOPO (dissout dans la phase organique) nécessaire à l'extraction d'un seul cation M^{m+} donné;

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

Le coefficient de distribution du métal M est le rapport entre les concentrations du complexe dans la phase organique et celles dans la phase aqueuse (non extrait) [35].

Le groupement phosphoryle (P=O) permet à l'oxyde de tri-n-octylphosphine d'être un bon extractant par solvatation. On attribue aux groupements phosphoryles seuls, tout au moins pour les composés du type $R'_x(RO)_{3-x}PO$ (alkylphosphinates et alkylphosphonates, où R' peut être identique ou différent de R), la propriété d'attraction électrostatique vis-à-vis des divers éléments ou molécules dissous dans la phase aqueuse. En effet, c'est la polarité de la liaison phosphore-oxygène ou bien l'électronégativité de l'atome d'oxygène qui prédomine dans ce genre de phénomène.

Les performances extractives des oxydes de phosphines et du TOPO, en particulier, sont étroitement liées aux propriétés physico-chimiques de l'agent complexant utilisé.

B. Aspects théoriques sur le zinc

I. Généralités

Le zinc est un élément essentiel et indispensable pour la santé de l'être humain et pour l'ensemble des organismes vivants, d'où l'interaction relativement complexe entre cet élément et l'environnement.

Le zinc fait partie de la nature. La plupart des roches et de nombreux minéraux en contiennent dans des proportions diverses. Il est également présent de façon naturelle dans l'air, l'eau et le sol. La concentration naturelle en zinc dans la croûte terrestre varie entre 10 et 300 mg/kg (Malle 1992), pour une valeur moyenne de 70 mg/kg (de matière sèche). Il se trouve presque exclusivement à l'état de sulfure de zinc. Celui-ci possède deux formes; la plus commune la blende cubique ou la sphalérite, la plus rare, la wurlzite hexagonale [36]. Il se trouve aussi sous forme de carbonates (smithsonite), et de silicates (calamine) [37]. Le fer et le cadmium sont presque toujours présents en quantités importantes sous formes d'impuretés. Ces minerais permet d'obtenir un grand nombre d'éléments beaucoup plus rares, tels que l'Indium, le Gallium et le Germanium [36].

Le zinc est blanc-bleuâtre, brillant et à réseau hexagonal étiré. Il est cassant à température ambiante, ductile et malléable entre 100 et 150 °C, et si cassant au-dessus de 250 °C qu'il se pulvérise aisément. On le trouve généralement dans le commerce sous forme de poudre gris bleu.

Il est bon conducteur d'électricité, utilisé dans de nombreux alliages (laiton, maillechort, etc....), il sert en galvanoplastie pour la protection de l'acier, et est un élément important des batteries électriques. Le sulfure est utilisé pour la réalisation de scintillateurs et écrans fluorescents [37].

Il est obtenu exclusivement par procédé électrolytique avec une très haute pureté (99,995 %). C'est cette qualité qui a permis le développement des alliages de zinc.

Il possède 15 isotopes dont 5 stables : ^{64}Zn (48,87%), ^{66}Zn (27,62%), ^{67}Zn (4,12%), ^{68}Zn (18,71%), ^{70}Zn (0,69%).

Le zinc appartient au sous-groupe secondaire II_B. C'est un élément dont l'orbitale atomique d est complètement occupée. Il a comme configuration électronique de la dernière couche $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Le sous groupe du zinc (II_B) diffère des autres sous groupes de cette partie du tableau périodique par la facilité avec laquelle ses éléments fondent et se volatilisent. Ils ont des températures de fusion beaucoup plus basses que le cuivre, l'argent et l'or éléments qui les précèdent dans la classification, ainsi que, des températures d'ébullition beaucoup plus basses que le Gallium, l'Indium, et le Thallium éléments qui les suivent dans leurs périodes respectives.

Sa stabilité à l'air, à température ordinaire, est un autre trait caractéristique du zinc, mais peut s'oxyder à l'air à température modérée [37].

II. Propriétés physico-chimiques

L'éclat de la surface du zinc disparaît peu à peu par la suite de la formation d'une couche mince d'oxyde. Il est relativement mou (2,5 dans l'échelle de Mohs [38], ductile et malléable, il peut être transformé en fils et en feuilles.

L'oxyde de zinc est amphotère, soluble dans les acides et les hydroxydes alcalins. Ses sels, le plus souvent solubles dans l'eau, cristallisent hydratés.

Le zinc forme aisément des complexes, dont certains sont très stables. Il s'agit de complexes bicoordinés (hybridation sp), tricoordinés (sp^2) et surtout tétracoordinés (sp^3).

Ses propriétés physico-chimiques sont regroupés dans le tableau (10).

Tableau 10 Propriétés physico-chimiques du zinc [36,37,38].

Nombre atomique	30
Configuration électronique de la couche de valence	$3d^{10}4s^2$
Masse atomique	65,39
Masse volumique (g/cm ³)	7,13
Isotopes stables	64, 66, 67, 68, 70
Point de fusion (°C)	419,5
Point d'ébullition (°C)	906
Potentiel d'ionisation (eV) 1 ^{er} 2 ^{ème}	9,39 17,89
Electronegativité	1,7
Potentiel normal Zn ²⁺ /Zn (V) par rapport à H ₂	-0,763
Rayon atomique (Å)	1,31
Rayon ionique (Å) Zn ²⁺	0,74
Résistivité à 20°C (micro ohm. Cm)	5,92
Capacité calorifique (cal / g °C)	0,091
Tension de vapeur à 103,3 °C	$1,3 \times 10^{-7}$ Pa

III. Propriétés biochimiques

Nous savons aujourd'hui que toutes les formes de vie sur la terre ont évolué en présence de concentrations naturelles en zinc. En raison de sa disponibilité pour les organismes vivants (bio disponibilité) et de ses caractéristiques, le zinc a été utilisé par la nature pour jouer un rôle spécifique dans diverses réactions biologiques. Il est par conséquent un élément essentiel pour toute forme de vie, du plus petit organisme jusqu'à l'être humain. Lorsque les exigences cellulaires en cet élément sont satisfaites, ces organismes peuvent croître et se développer de façon optimale. Tandis qu'une consommation insuffisante de cet élément essentiel pose des problèmes de carence et des effets indésirables peuvent être observés tels que l'affaiblissement des sensations de goût et d'odorat, des troubles de la peau, une léthargie mentale ainsi qu'une diminution de la fertilité. Le zinc est par exemple vital pour le fonctionnement correct de plus de 200 enzymes, pour la stabilisation de l'ADN et l'expression des gènes, ainsi que pour la transmission des signaux du système nerveux.

Le corps humain contient 2 à 3 g de zinc (pour 7 g de fer), que l'on trouve partout dans le corps mais avec toutefois des concentrations plus élevées dans les muscles, le foie, les reins, les os et la prostate.

Les émissions de zinc dans l'atmosphère se chiffraient à environ 314000 tonnes en 1975, mais ces chiffres ont baissé depuis. Environ 100.000 tonnes migrent chaque année dans les eaux des océans. Un excès de dose (>140 µg/l) produit des effets nocifs, impliquant sur les organismes atteints des tests d'écotoxicité. L'inhalation de vapeurs d'oxyde de zinc peut provoquer la fièvre des fondeurs qui se manifeste par les symptômes suivants: excès fébrile,

douleurs, fatigue, frissons, transpiration abondante. L'intoxication aiguë peut être causée par des aliments aigres ayant séjourné trop longtemps dans des récipients en zinc. Il provoque aussi des Nécroses, chloroses et inhibition de la croissance pour les végétaux [39].

IV. Utilisations

Les principales utilisations du zinc sont:

- dans la fabrication du fer,
- pour revêtir des métaux,
- le zinc laminé,
- comme poussière de zinc,
- dans la fabrication du laiton (60% de Cu, 40% de Zinc) et, l'argentan

(Maillechort) : 65% de Cu, 15% de Ni et 20% de Zn,

- comme usage sous forme de sels,
- Il entre dans la composition de quelques verres et glaçures,
- On l'emploie de plus en plus dans un alliage comprenant environ 4% d'aluminium et de 0,15 à 1,25% de cuivre, pour la fabrication des pièces moulées sous pression,
- Il est parfois prescrit par voie orale chez l'homme pour corriger les carences en ce métal.

Les composés du zinc correspondent à l'état d'oxydation +2 sont tous blancs ou incolores. ZnO est jaune lorsqu'on le chauffe et redevient blanc après refroidissement, il possède des propriétés semi-conductrices et catalytiques.

ZnCl₂ est extrêmement avide d'eau, d'où son emploi comme déshydratant en chimie organique. Il sert à fabriquer des couleurs minérales et à nettoyer les surfaces lors du brassage du laiton, du cuivre et du fer.

ZnSO₄ est le sel principal du zinc, il sert en teinture, et constitue la matière première pour la préparation du lithopone. Il sert à imprégner le bois (traitement fongicide). Zn₃P₂ (phosphure de zinc) produit toxique employé pour exterminer des insectes comme les sauterelles, les courtilières et les petits rongeurs. ZnS est utilisé dans le lithopone (peinture décorative composé de ZnS et de BaSO₄), ainsi que pour confectionner des luminophores. Mélangé au sulfure de cadmium (CdS), il sert à fabriquer des écrans et des tubes cathodiques de télévision [36].

L'acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$ est un solide cristallin à odeur d'acide acétique sert comme agent de préservation du bois, mordant à teinture. Ce composé présente des propriétés toxicologiques, car il provoque l'irritation de la peau et des yeux, ainsi que sa poussière peut irriter le nez et la gorge et provoquer une toux ou des difficultés respiratoires.

V. Impact sur l'environnement

Les émissions anthropogènes de zinc dans le milieu naturel doivent être évitées dans toute la mesure du possible. Les risques sérieux que présente le zinc pour l'environnement et pour la santé sont mis en lumière par le nombre important de valeurs limites existant pour le milieu aquatique. D'autres composés du zinc tels le chlorure ou l'oxyde de zinc, des polluants de l'air, sont également soumis à toute une série de normes. Il importe de respecter les taux de zinc recommandés pour l'agriculture et l'épandage de boues d'épuration. Le cas échéant, il convient de renoncer à une mise en culture, car le zinc peut s'accumuler dans les végétaux et, de ce fait, entraîner des risques importants pour la santé humaine par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire.

La possibilité existe à la fois d'une carence et d'un excès de ce métal. Pour cette raison, il est important que les critères légaux relatifs aux niveaux de zinc, établis pour des raisons de protection contre les effets toxiques de ce métal, ne soient pas placés trop bas afin d'éviter que l'on se retrouve dans la zone de carence [40].

CHAPITRE IV

**IMPREGNATION
ET PROCEDE
D'EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE**

CHAPITRE IV

IMPREGNATION ET PROCEDE D'EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE (SIR)

I. Introduction

L'imprégnation des résines par des extractants organophosphorés présente un grand intérêt dans le domaine d'extraction appliquée dans l'hydrométallurgie et du traitement des eaux [8,9]. Cette nouvelle technique connue sous le nom (SIR), a été l'épreuve de plusieurs travaux scientifiques du fait de sa simplicité et de la diversité des résines impliquées comme support pour les extractants.

II. Définition

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 macro-poreuse par une agitation mécanique ou magnétique suivie par l'évaporation du solvant.

III. Méthodes d'imprégnation

Il existe quatre méthodes d'imprégnation, que l'on présente comme suit [6] :

III-1. la méthode par voie sèche

C'est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à faire diluer l'extractant dans un solvant approprié, puis, à le mettre en contact avec une masse de résine sèche pendant un temps suffisant. Ensuite, on évapore le solvant soit à température ambiante ou à chaud (Rota vapeur). Cette méthode est utilisée surtout lorsqu'il s'agit d'extractant hydrophile de type amine, éther ou ester.

III-2. la méthode par voie humide

L'extractant est dilué dans le minimum d'un solvant approprié (éthanol, n-hexane) puis mis en contact avec la résine jusqu'à son adsorption totale. Ensuite, les billes de la résine sont trempées dans une solution aqueuse de sel métallique où il se forme un complexe entre l'ion métallique et l'extractant adsorbé par la résine. Enfin, la résine est lavée par une solution d'acide, puis par l'eau. La résine est alors prête à l'emploi.

III-3. la 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.

III-4. la méthode utilisant une colonne dynamique

Une colonne, comme celle de la chromatographie, est chargée par une résine sur laquelle on verse une solution d'extractant jusqu'à atteindre l'équilibre (saturation). La résine ainsi imprégnée est lavée par l'eau. Cette méthode nécessite un temps très court. Elle est facile à réaliser à l'échelle industrielle ou de laboratoire.

IV. Propriété du procédé SIR

IV-1. Mécanisme d'imprégnation

Le mécanisme d'imprégnation dépend du type de résine et d'extractant utilisé.

Le phénomène d'imprégnation est purement physique. Il s'agit d'une adsorption directe de l'extractant sur la résine macro-poreuse. Les molécules d'extractant vont occuper graduellement tous les pores de la résine jusqu'à saturation de cette dernière. La quantité d'extractant imprégnée dépend de la surface spécifique de la résine, du diamètre des pores de la résine et de la taille des molécules d'extractant. Le temps d'équilibre est le minimum de temps nécessaire pour saturer les pores de la résine par l'extractant. Dans la majorité des cas, il ne dépasse pas 24 heures [6,8,12,16,18].

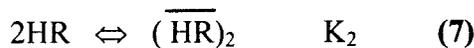
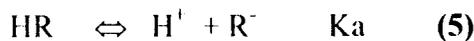
Remarques

Une forte cohésion entre les molécules d'extractants peut freiner l'imprégnation et l'extraction [4,6,8].

IV-2. La distribution d'extractant entre la phase liquide et solide

Les acides organophosphorés peuvent exister soit sous forme de dimères dans les solvants apolaires ou faiblement polaires à cause de la grande force des liaisons d'hydrogènes intermoléculaire, ou bien sous forme monomère dans les phases aqueuses suite à la destruction des liaisons d'hydrogènes intermoléculaires d'acide et la formation de liaisons hydrogènes avec l'eau [6].

Les équations d'équilibre d'imprégnation peuvent être formulées comme suit :



V. Les équations d'équilibres dans le procédé SIR

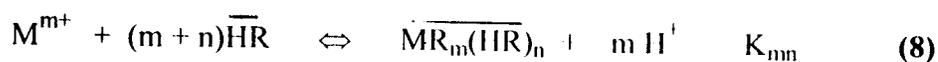
V-1. la stœchiométrie de l'équation d'équilibre d'extraction

Le mécanisme d'extraction liquide-solide est fondamentalement similaire à celui de l'extraction liquide-liquide. Les complexes formés dans la phase résine sont moins solvatés que ceux formés dans l'extraction liquide-liquide [6].

Deux méthodes sont élaborées pour la détermination de la stœchiométrie, l'une graphique et l'autre numérique.

A- Méthode graphique :

L'extraction des métaux par résine imprégnée de D2EHPA (procédé SIR) peut être exprimé par la relation stœchiométrique suivante :



n est le nombre de molécules libres du D2EHPA intervenant dans l'extraction des espèces.

La constante d'équilibre K_{mn} est définie par la relation suivante :

$$K_{mn} = \frac{[\overline{MR_m(HR)_n}] [H^+]^m}{[M^{m+}] [\overline{HR}]^{m+n}} \quad (9)$$

Le coefficient de distribution du métal D_M entre les deux phases est défini par la relation suivante :

$$D_M = [M] / [M^{m+}] \quad (10)$$

Si on a formation d'un seul complexe dans la phase résine, l'équation (9) devienne :

$$\text{Log}(D_M [H^+]^m) = \text{Log } K_{mn} + (m+n) \text{Log} [\overline{HR}] \quad (11)$$

Le terme $[\overline{HR}]$, de l'équation (11), est calculé en utilisant l'équation (12) si la quantité absorbée est beaucoup plus faible que la concentration totale de l'extractant :

$$\begin{aligned} [\overline{HR}]_0 &= [R^-] + [HR] + [\overline{HR}] + 2[(\overline{HR})_2] \\ &= \{1 + (1/K_d) + (K_a/K_d[H^+])\} [\overline{HR}] + 2 K_2 [\overline{HR}]^2 \end{aligned} \quad (12)$$

L'utilisation de cette méthode peut, parfois, donner des résultats imprécis parce que la concentration du D2EHPA dans la résine est limitée par l'intervalle [0.95-1.92 mol/kg], et qu'on peut trouver des pentes non entières, ce qui rend difficile la détermination de la constante K_{mn} .

B- Analyse numérique des résultats de distribution

La concentration total du métal dans la phase résine est donnée par l'expression :

$$[M]_t = \sum [\overline{MR_m(HR)_n}] = \sum K_{mn} [M^{m+}] [H^+]^{-m} [\overline{HR}]^{m+n} \quad (13)$$

Le terme $[HR]$ dans l'équation (9) est calculé par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} [\overline{HR}]_o &= [R^-] + [HR] + [\overline{HR}] + 2[(\overline{HR})_2] + \sum (m+n) [\overline{MR_m(HR)_n}] \\ &= \{1 + (1/K_d) + (K_a/K_d[H^+])\} [\overline{HR}] + 2K_2 [\overline{HR}]^2 + \sum (m+n) K_{mn} [M^{m+}] [H^+]^{-m} [\overline{HR}]^{m+n} \quad (14) \end{aligned}$$

Le logiciel LETAGROP-DISTR est développé initialement pour analyser les résultats de distribution d'un constituant entre deux phases en se basant sur la méthode des moindres carrés [6]. Notant que des meilleures constantes d'équilibres de formation d'une série de complexes, de quatre constituants, ont été trouvées par ce logiciel. Ce programme a été amélioré et écrit en langage C pour suivre une extraction en présence de cinq constituants. Le logiciel, ainsi modifié peut suivre des extractions par résines imprégnées par le D2EHPA.

De meilleurs résultats ont été trouvés pour l'extraction de Zn (II) et Cu (II) avec les résines XAD-2 et XAD-4 imprégnées de D2EHPA.

Le rapport de distribution du métal n'est pas sensible à la présence d'autres métaux quand la concentration du métal est très faible devant la concentration totale du D2EHPA.

Dans le cas où le métal est le zinc et puisque le Zinc possède une grande affinité pour les résines imprégnées, le facteur de séparation β_1 basé sur l'équilibre de distribution, est définie comme suit :

$$\begin{aligned} \beta_1 &= ([\overline{Zn}] / [\overline{Cu}]) / ([Zn^{2+}]_o / [Cu^{2+}]_o) \\ &= \{(1/D_{Cu}) + (W/V)\} / \{(1/D_{Zn}) + (W/V)\} \quad (15) \end{aligned}$$

ou W est la masse de résine imprégnée en kilogramme, V est le volume de la solution en dm^3 , comme la distribution du métal dépend du pH, β_1 diminue avec la diminution du pH.

V-2. Cinétique d'extraction par résine imprégnée (SIR)

Pour l'étude cinétique deux modes sont suggérés [6] :

A- Modèle de diffusion homogène (HDM) et modèle de rétrécissement principal (SCM)

Il est admis que les procédés faisant appel à des résines échangeuses d'ions suivent un régime diffusionnel et non pas réactionnel [6].

Le facteur qui contrôle le mécanisme peut être la diffusion à travers le film liquide entourant la particule résine (diffusion à travers un film), ou la diffusion à l'intérieur des particules.

En ce qui concerne la cinétique d'extraction SIR, certains critères peuvent être adoptés à partir de la cinétique des échangeurs d'ions. Des chercheurs ont établi les équations suivantes [6]:

1 - la diffusion à travers un film

$$(\bar{C}_A D_e \delta / C_A D_i r_0)(5+2K_B^A) > 1 \quad (16)$$

2 - la diffusion à travers une particule

$$(\bar{C}_A D_e \delta / C_A D_i r_0)(5+2K_B^A) < 1 \quad (17)$$

Où les symboles A, B se rapportent respectivement aux solutés (ions) qui peuvent être en solution aqueuse et aux ions conjugués se trouvant dans la phase résine.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour chacun des deux mécanismes est donné par les expressions suivantes :

a) - Diffusion à travers un film

$$t_{1/2} = 0.23 (r_0 \delta \bar{C}_A / D_i C_A) \quad (18)$$

b) - Diffusion à travers la particule :

$$t_{1/2} = 0.23 (r_0^2 / D_e) \quad (19)$$

D'un autre côté, **Gonzalez-luque et Streat** [6] ont étudié l'absorption de l'Uranium en milieu acide phosphorique par la résine Levestrel imprégnée de D2EHPA et TOPO et ont montré que l'absorption est régie par les deux modèles de diffusion HDM et SCM, comme il est indiqué dans le tableau (11). Ils ont montré que la vitesse est contrôlée par la diffusion à travers la particule. Par ailleurs, les chercheurs **Cortina, et Miralles** en 1997 [6], ont aussi utilisé l'HDM et la SCM pour l'étude de la cinétique d'absorption de cations métalliques sur la XAD-2 imprégnée par le DTMPA(l'acide di(2,4,4- trimethylpentyl)phosphorique). Ils ont constaté qu'à faible concentration du métal ($< 0.1 \text{ mol / m}^3$) il y a un régime diffusionnel à travers le film et, à haute concentration ($> 10 \text{ mol/m}^3$), il y a régime de diffusion à travers la particule. Avant ces recherches, **Warshawsky** [6] a montré, en examinant le rôle de la méthode d'imprégnation dans la performance d'extractant hydrophobe, qu'elle joue un rôle dominant dans la détermination des propriétés du SIR, en particulier sur la vitesse et le mécanisme de complexation du métal, en plus de la structure interne de polymère qui influe sur la vitesse d'adsorption.

Juang et Lin [6] ont analysé les résultats des taux d'adsorption du Cu(II) et Zn(II) sur les résines XAD-2 et XAD-4 contenant le D2EHPA en appliquant une méthode SCM modifié, et ont confirmé la possibilité d'utiliser la loi de **Fick** qui donne, pour le transfert de masse, les équations suivantes:

1 - procédé contrôlé par une diffusion à travers une particule [6] :

$$\delta(r \overline{C_A}) / \delta t = D_c \delta^2 / \delta r^2 (r \overline{C_A}) \quad 0 \leq r \leq r_0, t > 0 \quad (20)$$

avec les conditions initiales et aux limites :

$$\overline{C_A}(r, t) = K_d C_A(t) \quad r = r_0, t > 0$$

$$\overline{C_A}(r, t) = 0 \quad 0 \leq r \leq r_0, t = 0$$

$$C_A(r, t) = \text{limite} \quad r = 0, t \geq 0$$

$$V[C_A(0) - C_A(t)] = 4 \Pi N \int_0^{r_0} r^2 C_A(r, t) dr$$

2 - procédé contrôlé par la combinaison d'une diffusion et d'une réaction chimique avec les conditions initiales et aux limites suivantes [6]:

$$\overline{C_A}(r, t) = 0 \quad 0 \leq r \leq r_0, t = 0$$

$$\overline{C_A}(r, t) = \text{limite} \quad r = 0, t \geq 0$$

$$d \overline{C_A}(r_0, t) / dt = k_1 C_A(t) - k_{-1} \overline{C_A}(r_0, t)$$

$$V[C_A(0) - C_A(t)] = 4 \Pi r_0 N \int_0^{r_0} (\delta \overline{C_A}(r, t) / \delta r)_{r=r_0} dr$$

Où k_1 et k_{-1} sont les pseudo constante de la vitesse 1^{ère} ordre directe et inverse. Malgré que ces modèles décrivent bien le procédé d'extraction, et peuvent déterminer la diffusibilité effective D_c à travers la particule, la complexité des relations mathématiques limite leurs utilisations en pratique.

B- L'équation d'ELOVICH

Dans les réactions impliquant la chimie-sorption des gaz sur des surfaces solide sans désorption de constituants, la vitesse de réaction diminue avec le temps à cause de l'augmentation de la surface couverte, le modèle le plus utilisé pour décrire un tel phénomène se base sur l'équation d' ELOVICH [6] :

$$dq_t / dt = a \exp(-\alpha q_t) \quad (21)$$

Où q_t est la quantité absorbée à l'instant t , a et α se sont des constantes dépendantes de l'expérience, quand q_t tend vers 0 $dq_t / dt = a$ donc a représente la vitesse initiale.

$$\text{A } t = 0 \quad q_t = 0$$

L'équation d'Elovich devient en intégrant :

$$q_t = (1 / \alpha) \ln (t + t_0) - (1 / \alpha) \ln t_0 \quad (22)$$

ou $t_0 = 1/\alpha$ si $t \gg t_0$ l'équation (22) devient:

$$q_t = (1/\alpha) \ln(\alpha t) + (1/\alpha) \ln t \quad (23)$$

Une relation linéaire acceptable a été obtenue, par Juang et Chen. [6], en traçant le logarithme de la concentration en fonction du temps, pour les extractions de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par la résine XAD-2 imprégnée de D2HPA, ce qui autorise l'utilisation de l'équation d'Elovich pour déterminer la vitesse d'extraction SIR [6].

Dans un système simple d'extraction la vitesse peut atteindre un maximum en fonction de la concentration du métal et elle augmente avec l'augmentation de la concentration du D2EHPA. En plus, l'extraction diminue en augmentant le pH.

VI. CONDITIONS DE FIABILITES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Pour réussir une extraction liquide-solide par des résines imprégnées il faut que l'extractant, le support et la méthode d'imprégnation, remplissent les conditions suivantes [6].

1- L'extractant doit être un liquide ou être maintenu dans un état liquide par l'ajout d'un diluant.

2- L'extractant et le diluant doivent avoir une faible solubilité dans la phase aqueuse utilisée.

3- La résine doit avoir une grande surface spécifique.

4- La méthode d'imprégnation ne doit pas détruire les propriétés des extractants ni celles du support (résine).

En d'autres termes, pour que la technique d'extraction liquide-solide soit idéale [10] il faut avoir :

- Une bonne mobilité de l'extractant dans la phase résine et une bonne mobilité du métal entre les deux phases (solide et aqueuse).

- une haute capacité de fixation.

- un facteur de sélectivité ionique important

- une bonne stabilité physico-chimique de l'extractant et une perte minimal de ce dernier dans la phase aqueuse.

C. Revue bibliographique sur l'application des résines imprégnées d'agents extractants

De nombreux travaux d'extraction liquide-solide ont été réalisés par l'application des résines imprégnées d'extractants organophosphorés. Parmi ces travaux, on cite :

G.R.Palmer et col. [41] ont procédé à l'extraction liquide-solide du carbonate d'uranyle en milieu aqueux contenant Na_2CO_3 1.0M et NH_4HCO_3 1M en utilisant l'Amberlite IRA-430. Ils ont obtenu un rendement d'extraction de 90%.

Dimitri Muraviev et col. [42] ont utilisé la Lewatit R 250-K (échangeuse d'ion carboxylique) et la Lewatit TP-207 (échangeuse d'ion iminodiacétique) dans la séparation sélective et la concentration de l'ion Cu^{2+} en présence de l'ion Al^{3+} . La résine acrylique a été trouvée très sélective pour l'aluminium et la résine iminodiacétique très sélective pour le cuivre. La concentration en Cu^{2+} dans l'éluant augmente de 30% avec la résine acrylique et de 20% avec la résine iminodiacétique.

O.N.Kononowa et col. [43] ont montré que les résines de type KB-2M, résultant de la copolymérisation du méthylacrylate avec le divinylbenzène ou l'ester divinyl de di ou de triéthylène glycol sont très efficaces pour la sorption de Zn^{2+} en milieu aqueux. Ils ont aussi montré qu'il y avait formation de complexes entre la résine et le Zn^{2+} .

Largman et col. [14] ont imprégné les résines XAD-4 et XAD-8 par le décylpyrophosphate et un mélange D2EHPA/TOPO préalablement dissout dans le kérosène, pour l'extraction de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique aux concentrations allant de 1 à 500 mg/l. Ils ont obtenu de très bons résultats. La desextraction de l'uranium se fait par l'acide fluorhydrique.

Ruey-Shin Juang et col. [9] ont réalisé l'extraction des ions Zn(II) et Cu(II) en milieu sulfaté par la résine Amberlite XAD-2 imprégnée du D2EHPA dans un intervalle de températures (15 à 55 °C). Ils ont constaté que le rendement d'extraction dépendait de la méthode d'imprégnation utilisée. En utilisant la méthode dite par voie sèche, ils ont conclu que le mécanisme d'extraction liquide-solide est le même que celui de l'extraction liquide-

liquide. En outre, ils ont trouvé que le coefficient de distribution à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la force ionique.

Alex Schneberger et col. [16] ont effectué l'extraction du Zinc à partir des solutions de sulfates par des résines types amberlite (XAD-4, XAD-16) et un polymère inorganique Deloxan APII, imprégnées tout les trois par le D2EHPA. Ils ont mené l'étude cinétique et le transfert de masse sur des colonnes à lit fixe et mobile. Ils ont trouvé par étude cinétique que l'extraction du zinc par le polymère Deloxan APII imprégné est plus rapide ($t_{eq} = 4$ min), qu'avec l'amberlite XAD-4 ($t_{eq} = 24$ heures) et que le coefficient de distribution de zinc augmente avec le pH.

Warshawsky et col. [11] ont examiné le rôle de la méthode d'imprégnation dans la performance d'extractant hydrophobe et ont trouvé que la méthode d'imprégnation jouait un rôle dominant dans la détermination des propriétés du SIR, la vitesse et le mécanisme de complexation du métal, en plus de la structure interne de polymère. Ils ont effectué aussi l'extraction de l'uranium par une série de résines type Amberlite ayant différentes surfaces spécifiques. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'extraction dépend de la surface d'échange, que les interactions extractant-résine sont de type Van der Waals, et que l'extractant D2EHPA est le meilleur extractant du zinc.

J.L. Cortina et col. [8] ont réalisé l'extraction des nitrates de Zinc(II), Cuivre(II) et Cadmium(II) par des résines de type Amberlite (XAD-2) imprégnées d'un mélange d'extractant organophosphorés (D2EHPA+TOPO) à différents pH. Ils ont montré par analyse FTIR que l'interaction extractant - résine était faible et que le coefficient de distribution de chaque cation augmente avec l'augmentation du pH et du rapport D/T. Le complexe métal-extractant formé dans la résine est de formule générale: $ML_p(NO_3)_tS_s(HL)_q$.

D' autre part, ils (**J. L. Cortina et col.**) [12] ont étudié l'extraction d'ions métalliques tels . le Zinc, le cuivre et le Cadmium par la résine Amberlite XAD-2 imprégnée par l'extractant acide bifonctionnel l'oxyde o-methyl-dihexyl-phosphine o-hexyl-2-ethylphosphorique et ils ont montré qu'il se formait deux complexes dans la phase résine de formule générale $ML_2(HL)_{q,r}$ et $ML_{2-t}(NO_3)_t(HL)_{q,r}$, et que la cinétique, effectuée à concentration élevée, suit une allure parabolique, expliquant ainsi que le phénomène d'extraction est régié par une diffusion à travers les particules, et à concentration plus faible l'extraction suit le régime du film diffusionnel.

En portant $\log D$ en fonction du pH, ils ont obtenu des droites de pentes comprises entre 1 et 2.

B. A. Moyer et col. [44] ont effectué l'extraction du Cu (II) contenu dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique par une résine échangeuse d'ion fortement acide, imprégnée par un extractant macrocyclique ionophore tétradentaté, le tétrathia-14 crown-4 (TT14C4).

B. K. Esser et col. [45] ont effectué la préconcentration et la purification des éléments de terres rares présents dans des eaux naturelles sous formes de traces en utilisant comme extractant la 8-hydroxyquinoline immobilisée sur un gel de silice, et par le RE-Spec (un extractants organophosphoré supporté sur une résine). Ils concluent qu'il suffit d'appliquer 2ml de 8-HQ et 100 micro litres de RE-Spec pour la préconcentration et la purification de 200 ml d'eau usée ou 1000 ml d'eaux de mer. L'avantage, le plus important, de la 8-QH est sa grande sélectivité d'extraction vis-à-vis des métaux de transition et les lanthanides par rapport aux alcalins et alcalinoterreux.

J. S. Kim et col. [46] ont étudié l'extraction du Cu(II) en solution aqueuse de nitrate par des grains de silice imprégnés par le 2-hydroxy-5-Nonyl -acétophénoxime (LIX-84) avec l'ajout d'un modificateur qui est la γ -amino-propyltriéthoxysilane (SB-L) sur des colonnes. Le LIX-84 est préalablement dilué dans le kérosène ($3.2 \text{ mol} / \text{dm}^3$).

Ils ont obtenu une bonne extrahilité avec un rapport de rétention de Cu(II) compris entre 78% et 90%. En outre ils ont constaté que le rendement d'extraction augmente avec le PH, et que le SB-L absorbe sélectivement le Cu^{2+} en présence d'autres cations comme Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

M. K. Umarakhunov et col. [47] ont effectué l'extraction du Cd^{2+} par des échangeurs ioniques : KU-2X8 et AV-17X8 en milieu acide (HCl), et ils ont prouvé la formation de complexes du Cd^{2+} au cours de l'extraction.

D. Muraviev et col. [48] ont appliqué une technique dite TIEF (combinaison entre séparation frontal SF et séparation frontal inverse RFS) pour extraire un mélange de cations métalliques. Ils ont prouvé que par cette technique, il était possible d'extraire quatre cations : Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} et Mg^{2+} à partir d'une solution aqueuse acide contenant neuf cations.

A. Scubert et col. [49] ont synthétisé un nouvel échangeur d'ion macro-poreux, le polystyrène-divinyle sulfoacéthylylé, qui s'est avéré performant pour l'extraction des métaux de transition. Cet échangeur d'ions est stable dans un milieu de pH compris entre 0 et 14.

M. Murakami et col. [50] ont réalisé l'élution de l'Indium (III) à partir de l'eau de mer en utilisant un tube poreux PTFE imprégné par le D2EHPA. Ils constatent qu'une portion de $1\mu\text{g}$ d' In(III) dans 1000ml de solution est complexé par le D2EHPA adsorbé par le tube.

H. Egawa et col. [51] ont synthétisé des résines macro-poreuses réticulées contenant des groupes Amidoximes, et ils les ont appliqué à l'extraction de l'Uranium contenu dans l'eau de mer. L'étude montre que leurs résines présente une bonne extrabilité et une forte stabilité.

M. Traving et col. [52] ont effectué des études d'adsorption et la cinétique d'extraction par la tri-n-octylamine (TOA) imprégnée sur les résines types Amberlites XAD-4 et XAD-16. L'étude a montré que pour une même quantité de TOA absorbée la surface spécifique de XAD-4 diminue rapidement par rapport à la XAD-16.

PARTIE EXPERIMENTALE



PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction

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

- L'imprégnation des résines macro poreuses de types : Amberlite XAD-7 , Amberlite XAD-4 et Amberlite XAD-1180 par des agents extractants organophosphorés, le D2EHPA et le TOPO.
- L'étude cinétique des extractions effectuées par les trois résines imprégnées.
- L'étude de l'effet du pH sur l'extraction.
- L'étude de l'effet de l'ajout de l'acétate de sodium (ion commun) sur l'extraction.
- L'étude de l'effet de la quantité d'extractant imprégnée sur l'extraction.
- L'étude de l'effet de la quantité de résine imprégnée sur l'extraction.
- L'étude de l'effet de synergie par l'ajout de TOPO.
- L'étude comparative entre les résines utilisées lors des différentes extractions.

Enfin, sont décrites les différentes méthodes d'analyse.

II. Préparation des résines imprégnées et solutions

II-1. Réactifs utilisés :

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

- L'acétate de zinc [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (Ucb.BRUXELLE),
- L'acétate de sodium,
- Le chloroforme (PROLABO),
- L'acide tétra acétique éthylène diamine disodique (EDTA, 2 Na) (merck),
- 1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulphonate(1) (noir d'eriochrome NET) (MERCK),
- Une solution tampon ammoniacale de pH = 10,
- L'acide di(2-éthyl éxyl) Phosphorique (D2EHPA) (FLUKA),
- L'oxyde de trioctylphosphine TOPO (FLUKA),
- Résines Amberlite XAD-7, XAD-4 et XAD-1180 (FLUKA).

II-2. Appareils et instruments de mesure

- Erlenmeyer
- Bêcher
- Pipette
- Fiole de jauge
- Entonnoir
- Micro burette
- Potentiomètre (CONSORT C 831)
- Balance analytique (KERN 770)

II-3. Préparation des résines imprégnées par le D2EHPA

L'imprégnation des résines Amberlites XAD-7, XAD-4, XAD-1180 par le D2EHPA est effectuée selon la méthode dite par voie sèche dont le principe est décrit comme suit:

Dans un erlenmeyer, on mélange une masse suffisante de résine pesée à l'aide d'une balance analytique avec une masse du D2EHPA pesée avec précision et solubilisé dans le chloroforme. Le mélange est soumis à une forte agitation magnétique pendant, ou moins, 24 heures[6,]. Ensuite, le solvant est évaporé à l'air libre pour obtenir une masse de résine imprégnée par le D2EHPA prête à l'emploi.

II-4. Préparation de résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par le mélange D2EHPA + TOPO

Afin de montrer s'il y a un effet de synergie entre le D2EHPA et le TOPO au cours de l'extraction du Zn(II) par la résine Amberlite XAD-1180, nous avons imprégné notre résine par le mélange d'extractants D2EHPA-TOPO de la manière suivante:

Dans un erlenmeyer, on mélange une masse suffisante de résine imprégnée par le D2EHPA pesée à l'aide d'une balance analytique avec une masse du TOPO pesée avec précision et solubilisée dans le chloroforme. Le mélange est soumis à une forte agitation magnétique pendant, ou moins, 24 heures. Ensuite, le solvant est évaporé à l'air libre pour obtenir une masse de résine imprégnée par le mélange D2EHPA-TOPO prête à l'emploi.

Tableau 11 représentatifs des rapports D/T Pour la résine XAD1180

Résine imprégnée Masse fixe 1g	[D2EHPA] g/kg de résine	[TOPO] g/kg de résine	Rapport [D/T] molaire
1.00018	0.50031	0.08603	7/1
1.00104	0.18076	0.02264	9.5/1
1.00181	0.50642	0.042015	14.5/1
1.00468	0.49210	0.02906	20.3/1

II-5. Préparation des solutions

II-5-1. Préparation d'une solution mère d'acétate de zinc de concentration 0.3M

Dissoudre dans l'eau distillée, dans une fiole de 500cm³, une masse de 32.9232g d'acétate de zinc.

II-5-2. Préparation de l'EDTA 5 x 10⁻³M [53]

Dissoudre dans l'eau distillée, dans une fiole de 1 litre, une masse de 1.8612g (5.10⁻³ mol) d'EDTA.

II-5-3. Préparation d'une solution tampon de pH=10 [53]

Dans une fiole jaugée de 250ml, mélanger 142ml d'ammoniaque (NH₄OH) concentré avec 17.5 g de chlorure d'ammonium (NH₄Cl), compléter à 250ml par de l'eau distillée.

II-5-4. Préparation de l'indicateur NET [54]

Dans une fiole jaugée de 100ml, mélanger 10ml d'une solution tampon PH = 10 avec 0.5g de l'indicateur coloré noir d'erychrome (NET) et compléter par l'éthanol jusqu'à 100ml. Le temps de conservation du NET, ainsi préparé, est inférieur à 10 jours.

II-6. Standardisation de l'EDTA

La solution d'EDTA préparée est standardisée par une solution de MgSO₄, de titre connu avec une grande précision, suivant le même procédé utilisé pour le dosage du Zn(II).

II-7. Dosage de la solution d'acétate de zinc [53]

Le dosage du zinc Zn(II) avant et après extraction est fait par volumétrie, suivant le procédé :

Prélever à l'aide d'une pipette 5ml (V₁) de la solution de Zn(II) avant ou après extraction, la mettre dans un erlenmeyer après une dilution, si c'est nécessaire (la concentration ne doit pas excéder largement 0.025M), ajouter 2ml de la solution tampon pH 10, ajouter deux ou trois gouttes d'indicateur coloré NET, appliquer une agitation magnétique. Verser la solution d'EDTA standardisée à l'aide d'une micro burette jusqu'à changement de couleur (V₂).

III. Procédé d'extraction

L'extraction du Zn^{2+} à partir d'une solution aqueuse par la technique extraction liquide-solide est effectuée dans des erlenmeyers, où un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire est mis en contact avec une quantité pesée exactement de la résine imprégnée pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, dans les conditions voulues de pH ion commun. etc. A la fin de l'extraction, les deux phases liquide et solide sont séparées par filtration sur papier filtre ou verre fritté et la teneur en Zn^{2+} de la phase aqueuse est déterminée par dosage volumétrique.

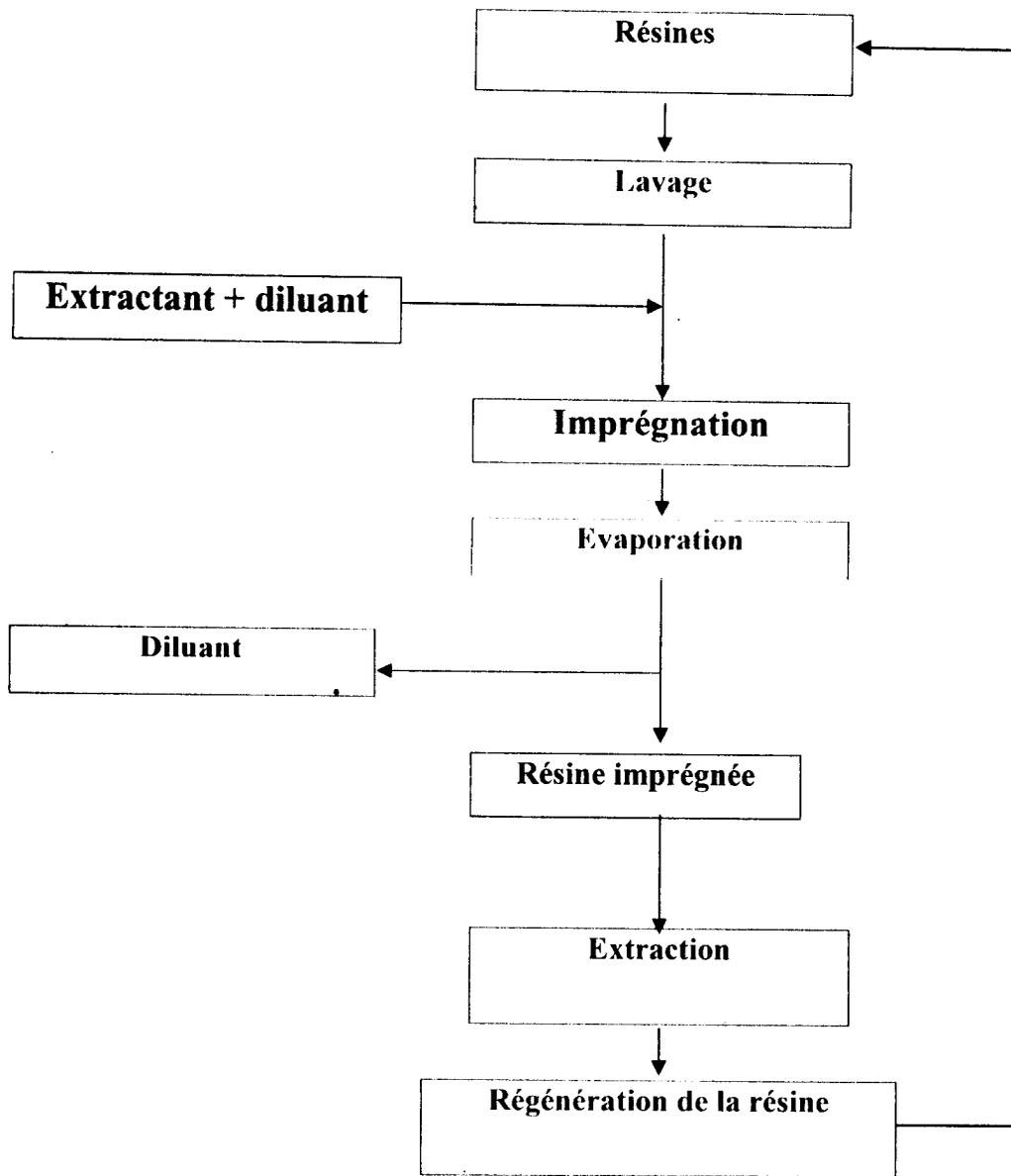


Fig. 8 Schéma représentatif du procédé d'extraction liquide-solide par résine imprégnée

III-1. Cinétique d'extraction

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

Dans plusieurs erlenmeyer, au moins six, introduire la même quantité de résine imprégnée (0.2g), verser dans chacun erlenmeyer 10ml de la solution de Zn(II) 0.2M et appliquer une agitation magnétique de même intensité, de durée déterminée et différente pour chaque mélange. Pour chaque erlenmeyer, calculer le rendement d'extraction et tracer le rendement d'extraction en fonction du temps.

III-2. Etude paramétrique

Afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction de Zinc par la technique de la résine imprégnée (extraction liquide-solide), notre travail est porté sur l'étude de l'influence des paramètres suivants :

- * l'effet du pH,
- * l'effet de la quantité d'extractant,
- * l'effet de la quantité de résine imprégnée,
- * l'effet de l'ajout de l'ion commun,
- * l'effet de synergie par l'ajout du TOPO.

III-2-1. Etude de l'effet du pH

Le pH concerné dans cette étude est celui à l'équilibre. Il est atteint par l'ajout de volumes différents d'acide acétique à des volumes déterminés de la solution mère d'acétate de Zinc pour imposer aux mélanges des pH initiaux (avant extraction) différents.

Afin de maintenir constante la concentration d'acétate de zinc, on introduit dans cinq fioles jaugées de 25ml, 20 ml de la solution mère de l'acétate de Zinc (0.3M) et dans chacune on ajoute l'un des volumes suivants : 1ml, 2ml, 3ml, 4ml ou 5ml d'acide acétique pure et on complète par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. De chacune de ces solutions, on prélève un volume de 10 ml qui sera traité par la résine imprégnée.

A la fin de l'extraction (équilibre atteint), on sépare les deux phases liquide et solide, par filtration, et on mesure le pH de la phase aqueuse à l'aide d'un pH-mètre multi-analyseur de marque Consort model C831 muni d'une électrode combinée de marque Mettler Toledo, après étalonnage avec des solutions étalant.

III-2-2. Etude de l'effet de la quantité d'extractant D2EHPA

Dans plusieurs erlenmeyers, au moins six, introduire la même quantité de résine (0.1g), ajouter dans les erlenmeyers des quantités de D2EHPA différentes et pesées à l'aide d'une balance analytique et solubilisées dans le chloroforme. Chaque mélange est soumis à une forte

agitation magnétique pendant, au moins 24 heures. Ensuite, le solvant est évaporé à l'air libre pour obtenir des masses de résine imprégnées par des quantités différentes de D2EHPA prête à l'emploi.

III-2-3. Etude de l'effet de la quantité de résine imprégnée

Dans plusieurs erlenmeyers, au moins six, introduire des masses différentes de la résine imprégnée les utiliser pour extraire le Zn (II) d'une solution d'acétate de zinc 0.2M.

III-2-4. Etude de l'effet d'ajout d'un ion commun

Cette étude est réalisée par l'ajout de volumes différents d'une solution d'acétate de sodium à des volumes déterminés de la solution mère d'acétate de Zinc pour garder la teneur en Zn^{2+} constante.

Dans cinq fioles jaugées de 25ml, on introduit 20ml de la solution mère de l'acétate de Zinc (0.3M) et dans chacune on ajoute l'un des volumes suivants : 1ml, 2ml, 3ml, 4ml ou 5ml d'acétate de sodium et on complète par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. De chacune de ces solutions on prélève un volume de 10 ml pour être traité par la résine imprégnée.

III-2-5. Etude de l'effet de synergie par l'ajout du TOPO.

L'étude de l'effet de synergie par l'ajout du TOPO n'a été réalisé que pour la résine XAD-1180, et en suivant le procédé décrit au paragraphe II-4, page 39 .

IV. Etude des interactions dans le système résine / extractant / zinc par spectroscopie Infrarouge avec transformé de Fourier (FTIR)

Afin d'observer le type de liaisons entre la résine, extractant et le métal nous avons effectué l'analyse infra-rouge avec transformé de fourrier de la résine seule, résine imprégnée et résine imprégnée après extraction sur un spectrophotomètre FTIR de marque 8300 du laboratoire de chimie organique du centre universitaire de SAIDA sur pastille de KBr.

V. Etude de l'interaction résine amberlite XAD-1180 / extractant et zinc par résonance magnétique

Pour confirmer l'imprégnation du D2EHPA sur la résine Amberlite XAD-1180 nous avons effectué les analyses RMN, mentionnées ci-dessous, à l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement Atomique de CAEN-France.

RMN ¹H

Le spectre RMN du ¹H du D2EHPA (liquide) est enregistré à 250 MHz avec un spectromètre Bruker A.C. 250, et en prenant comme référence le tétraméthylsilane (TMS). L'échantillon est préparé dans le chloroforme deutéré (CDCl₃).

RMN ³¹P

Le spectre RMN ³¹P de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par le D2EHPA (solide) est enregistré à 400MHz avec un spectromètre Bruker 400 13C MAS.

- la fréquence de rotation est de 14KHz,
- l'intervalle de déplacement des pics est fixé entre -150 et +150 ppm, et un agrandissement des pics situé entre -20 et +20 ppm est réalisé.

RMN ¹³C

Le spectre RMN ¹³C de la résine Amberlite XAD-1180 imprégnée par le D2EHPA (solide) avec découplage d'hydrogène est enregistré à 400MHz avec un spectromètre Bruker 400 13C MAS.

- la fréquence de rotation est de 6KHz,
- l'intervalle de déplacement des pics est fixé entre -50 et +255 ppm.

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

RESULTATS & DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

I. INTRODUCTION

L'extraction liquide-solide est une technique basée sur le principe d'adsorption ou de complexation d'un ou plusieurs solutés sur une surface solide[5].

Dans ce présent mémoire, nous avons réalisé l'extraction liquide-solide du cation Zn(II) en milieu acétate en suivant les opérations suivantes :

- ❖ La première opération consiste à préparer la phase solide, c'est à dire, imprégner la résine par l'extractant préalablement dissout dans le chloroforme,
- ❖ La seconde opération consiste à évaporer le solvant,
- ❖ La troisième opération est l'extraction effectuée par agitation, dans un réacteur, du mélange des deux phases solide et aqueuse contenant le métal,
- ❖ la dernière opération consiste à séparer les deux phases par filtration et à déterminer la quantité de Zn(II) dans la phase solide.

Dans l'extraction liquide-solide le rendement est donné par la relation suivante[12]:

$$R = \frac{[M(II)]}{[M(II)]_i} \times 100\%$$

$$R = ([M(II)]_i - [M(II)] / [M(II)]_i) \times 100\% \quad (23)$$

Le coefficient de distribution du Zn(II) entre les phases résine imprégnée et aqueuse est donné par la relation suivante:

$$D = [M(II)] / [M(II)]_i$$

$$D = ([M(II)]_i - [M(II)] / [M(II)]_i) \times (V_{aq} / \text{Kg de résine}) \quad (24)$$

Où, $[M(II)]$ est le nombre de mole de Zn^{2+} retenu par un kilogramme de résine imprégnée,

$[M(II)]_i$ est la concentration initiale en Zn^{2+} dans la phase aqueuse,

$[M(II)]$ est la concentration finale en Zn^{2+} dans la phase aqueuse,

V_{aq} est le volume totale de la phase aqueuse en litre.

II. IMPREGNATION

Les conditions d'imprégnation de nos résines sont :

- * Rapport massique résine / extractant (m_r / m_{ext}) = 10 / 3,
- * Le solvant utilisé est le chloroforme,
- * Le temps d'imprégnation est pris égale à 24 heures [8,11,12,14,16,18],
- * Température ambiante.

Il est à noter qu' au delà d'un rapport $m_r / m_{ext} = 10 / 3$, la diffusion du cation métallique devient difficile car la résine se présente sous forme d'une pâte [6,18].

Après imprégnation, les résines qui étaient sous forme de grain (20-50mesh) deviennent poudreuses.

Les analyses FTIR effectuées sur les résines avant et après imprégnation confirment l'existence d'interactions entre résines et extractant par le déplacement de bandes caractéristiques[8].

L' analyse par RMN du solide (^{31}P , et ^{13}C) de la résine XAD-1180, avant et après imprégnation confirme l'imprégnation ainsi que les liaisons libres non concernées par cette dernière.

III. ETUDE DES INTERACTIONS DANS LE SYSTEME RESINE / EXTRACTANT / / ZINC PAR FTIR

III-1. Etude par FTIR de l'interaction XAD-7 / D2EHPA / Zn(II)

L'étude des interactions entre la XAD-7 et le D2EHPA est réalisée par la comparaison des spectres FTIR de la résine Amberlite XAD-7 avant et après imprégnation avec celui du D2EHPA.

Les bandes qui caractérisent la résine seule et imprégnée sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 12 Attributions des bandes de la XAD-7 et XAD 7 + D2EHPA.

XAD-7 $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	XAD-7-D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Attributions
2975.9	2962.5 -2935.5	Elongation de C-H aliphatique
1731.9	1724.2	C=O (Ester)
1552.6	-	Déformation C-H de CH_2
1469.7	1465.8	Déformation asymétrique CH_3
1390.6	1390.6	Déformation symétrique CH_3
1153.3	1153.4	Allongement O-C-C

Les bandes qui caractérisent le D2EHPA seul et imprégné sur la résine XAD-7 sont représentées dans le tableau (13) (Figures en annexe).

Tableau 13 Attributions des bandes du D2EHPA et XAD 7 + D2EHPA.

D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	XAD-7-D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Attributions
3003.0	2962.5	Allongement CH ₃
2966.3	2935.5	Allongement CH ₂
2927.7	2869.9	Allongement OH
2385.8	2362.6	Allongement de P - OH
1743.5	1741.6	Déformation de OH
1421.4	1390.6	Déformation de P- CH ₂ et C-H
1384.8	-	Déformation de CH ₃
1238.2	Bande large	Allongement P=O
1098.6	1051.1	Allongement P-O-C

La comparaison entre le spectre FTIR de la résine Amberlite XAD-7 après imprégnation avec les spectres FTIR de la résine seule et du D2EHPA seul montre le déplacement, vers des nombres d'ondes plus faibles, des bandes qui caractérisent les liaisons C=O de 1731.9 cm⁻¹ à 1724.2 cm⁻¹, P-OH (2385.8 cm⁻¹ → 2362.5 cm⁻¹) et O-H (2927.7 cm⁻¹ → 2869.9 cm⁻¹). Ceci nous permet de supposer la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre l'extractant (mélange de D2EHPA et M2EHPA) et la résine, selon les schémas 1 et 2 proposés ci-dessous.

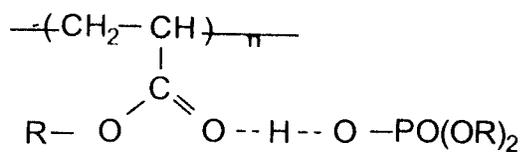


Fig. 9 Liaison hydrogène XAD-7 / D2EHPA

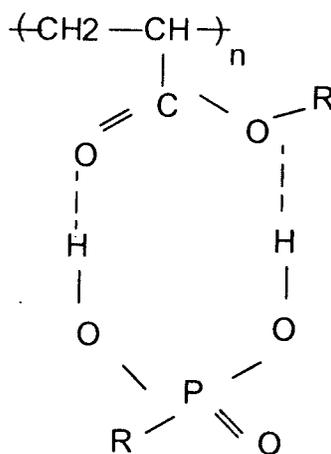


Fig. 10 . M2EHPA-XAD-7

Le spectre FTIR de la résine imprégnée avec le D2EHPA après extraction du Zn(II) montre le déplacement de la bande caractéristique de la liaison P-OH de 2362 cm^{-1} à 2356 cm^{-1} et de la liaison OH de 1741 cm^{-1} à 1737 cm^{-1} ce qui laisse supposer la formation de complexes entre l'extractant et le Zn(II).

III-2. Etude par FTIR de l'interaction XAD-4 / D2EHPA / Zn(II)

L'étude des interactions entre la XAD-4 et le D2EHPA est réalisée en comparant les spectres FTIR de la résine Amberlite XAD-4 avant et après imprégnation avec celui du D2EHPA. Les bandes qui caractérisent la résine seule et imprégnée puis le D2EHPA seul et imprégné sur la résine XAD-4 sont présentées respectivement dans les tableaux (14) et (15). (figures en annexe).

Tableau 14 Attributions des bandes de la XAD-4 et XAD-4 + D2EHPA.

XAD-4 $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	XAD-4 -D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Attributions
3028	3018.4	Allongement C-H aromatique
2931.6	2929.7	Allongement C-H aliphatique
1604	1639.4	Allongement de double liaison C=C,(groupe vinyl)
-	1517.9	Allongement de la double liaison C=C
1452.3	1456.2	Allongement de la double liaison C=C
1487.0	1456.2	Mono substitution double phényle ?
1355.9	1377.1	Déformation de C-H dans CH ₃
-	1218.9	Allongement P=O(-O-P=O)
-	1041.5	Allongement de P-O-C
904.6	898.8	Déformation dans et hors plan des liaisons C-H

Tableau 15 Attributions des bandes du D2EHPA et XAD-4 + D2EHPA.

D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	XAD-4-D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Attributions
3003.0	2960.5	Allongement CH ₃
2966.3	2960.5	Allongement C-H de CH ₃
2879.5	2868.0	Allongement C-H aliphatique
2927.7	2929.7	Allongement C-H aliphatique
1743.5	1639.4	Déformation de OH
1421.4	1456.2	Déformation de P- CH ₂ et C-H.
1384.8	1377.1	Déformation de CH ₃
1238.2	1218.9	Allongement P=O
1045.3	1041.5	Allongement P-O-C
904.6	898.8	Allongement P-O-C

Le spectre FTIR de la résine XAD-4 montre la présence d'une forte bande entre 3028 et 2800 cm^{-1} attribuée à l'allongement des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques, quatre bandes de 1650-1450 cm^{-1} dues aux vibrations du cycle aromatique et à la déformation des groupements méthyle et méthylène. Les bandes observées à 904, 839, 794 et 705 cm^{-1} sont attribuées aux déformations des liaisons C-H hors du plan du cycle aromatique.

Le spectre FTIR de la résine imprégnée avec le D2EHPA montre la présence d'une bande à 1041 cm^{-1} attribuée à l'allongement de la liaison P-O du D2EHPA.

Le spectre FTIR de la résine imprégnée avec le D2EHPA après extraction du Zn(II) montre le déplacement de la bande caractéristique de la liaison P=O de 1238 - 1211 cm^{-1} à 1066 cm^{-1} (bande large). La fréquence $\nu_{\text{P=O}}$ de la bande P=O dans le spectre IR du composé organophosphoré reflète la densité de la charge de l'atome oxygène du groupe phosphoryle et peut mesurer son activité de coordination. Pour cette raison, le déplacement observé pour la bande P=O après extraction indique la formation de complexes dans la phase résine [8].

III-3. Etude par FTIR de l'interaction XAD-1180 / D2EHPA / Zn (II)

L'étude des interactions entre la XAD-1180 et le D2EHPA est réalisée en comparant les spectres FTIR de la résine Amberlite XAD-1180 avant et après imprégnation avec celui du D2EHPA.

Les bandes caractéristiques de la résine seule puis imprégnée et le D2EHPA seul puis imprégné sur la résine, sont résumées dans les tableaux (16) et (17) (figures en annexe).

Tableau 16 Attributions des bandes de la XAD-1180 et XAD-1180 + D2EHPA.

XAD-1180 $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	XAD-1180-D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Attributions
Bande Large (3500-3000)	Bande large	Allongement de C-H aromatique Avec la présence de H ₂ O
2923.9	2931.6	Allongement de C-H aromatique
-	2868.0	Allongement de C-H aliphatique
1635.5	1635.5	Allongement de la double liaison C=C(vinyle)
1514.0	1510.2	Allongement de la double liaison C=C
1450.4	1458.1	Allongement de la double liaison C=C
-	1218.9	Allongement de P=O
-	1041.5	Allongement de P-O-C
902.6	908.4	Déformation dans et hors plan des liaisons C-H.

Tableau 17 Attributions des bandes du D2EHPA et la XAD-1180 + D2EHPA.

D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	XAD-1180-D2EHPA $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Attributions
3003.0	2962.5	Allongement CH ₃
2966.3	2931.6	Allongement C-H de CH ₃
2879.5	2868.0	Allongement C-H aliphatique
1743.5	1635.5	Déformation de OH
1421.4	1458.1	Déformation de P-CH ₂ et C-H
1384.8	1382.9	Déformation de C-H de CH ₃
1238.2	1218.9	Allongement P=O
1045.3	1041.5	Allongement P-O-C
904.6		Allongement P-O-C

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

Le spectre FTIR de la résine imprégnée avec le D2EHPA montre la présence d'une bande à 1041 cm⁻¹ attribuée à l'allongement de la liaison P-O du D2EHPA.

Le spectre FTIR de la résine imprégnée avec le D2EHPA après contact et extraction du Zn(II) montre le déplacement de la bande caractéristique de la liaison P=O de 1218 cm⁻¹ à 1091 cm⁻¹ (bande large). La fréquence $\nu_{P=O}$ de la bande P=O dans le spectre IR du composé organophosphoré reflète la densité de la charge de l'atome oxygène du groupe phosphoryle et peut mesurer son activité de coordination. Pour cette raison, le déplacement observé pour la bande P=O après extraction indique la formation de complexes dans la phase résine [8].

IV. ETUDE PAR RMN DU SOLIDE DE L'INTERACTION XAD-1180 / D2EHPA

IV-1. Spectrométrie RMN de ¹H

Le spectre ¹H RMN du D2EHPA Fig.(11) dans le CDCl₃ montre dans l'intervalle [0, 20 ppm], avec le TMS comme référence, les différents groupements constituant la molécule. Les déplacements chimiques sont représentés dans le tableau (18).

Ce spectre confirme la présence des différents groupements de protons constituant la molécule de D2EHPA.

Tableau 18

Groupements	Déplacement (ppm)
CH ₃	0.9
CH ₂	1.2 - 1.5
CH ₂ -O-P	3.9
CH	1.6
OH	11 - 12

Remarque : les molécules D2EHPA et M2EHPA comportent, toutes les deux, les mêmes groupements alkoxy (C₈H₁₇O) et hydroxyle.

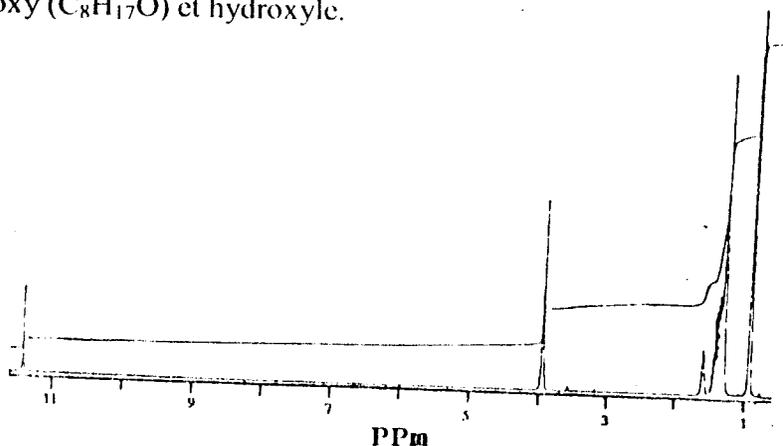
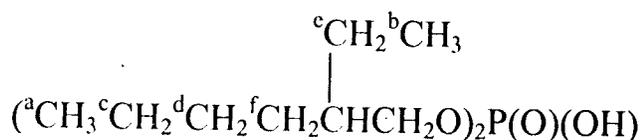


Fig. 11. Spectre RMN ¹H du D2EHPA

IV-2 Spectrométrie RMN du ¹³C

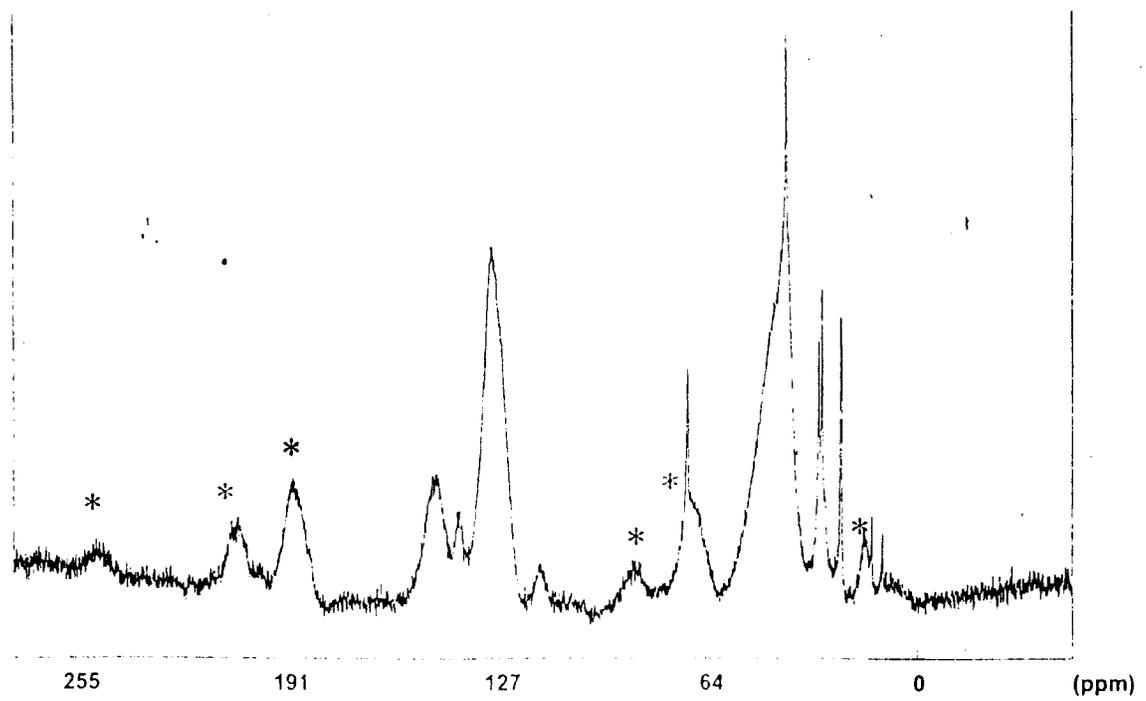
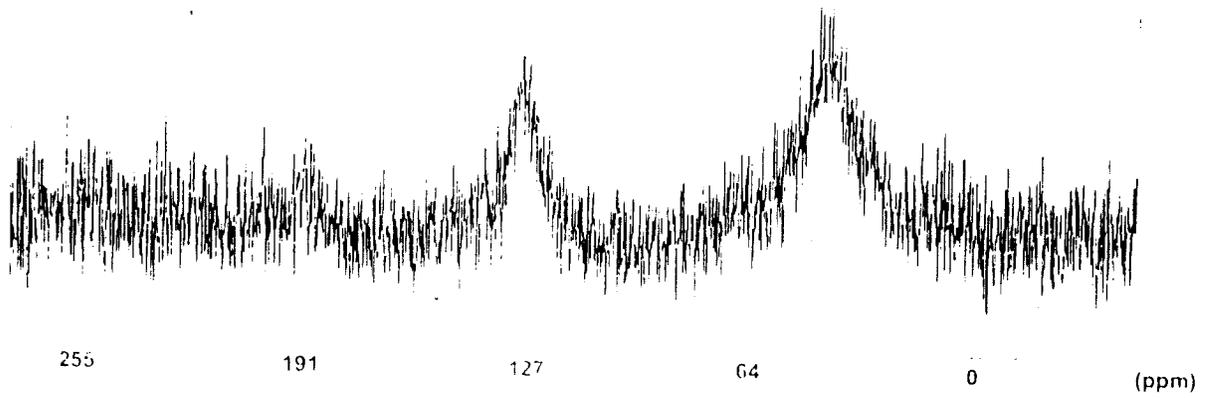
Le spectre RMN du ¹³C de la résine XAD-1180 seule avec découplage du proton, à l'état solide, Fig.(12) enregistré dans l'intervalle [-50 , 260 ppm] montre la présence de deux massifs à 43 ppm et à 127 ppm. Tandis que le spectre de la Fig.(13) représente la résine imprégnée par le D2EHPA dans le même intervalle de déplacement. Les deux massifs de la résine seule apparaissent au même endroit, avec l'apparition de nouveaux pics, voir tableau (19). Les groupements d'atome de carbone désignés par les lettres en exposé a, c, d, f et CH et OCH₂ apparaissent dans leur forme libre. Ils restent en rotations libres même après imprégnation. Les groupements d'atome de carbone désignés par les lettres en exposé e et b ne sont plus en rotation libre, ce qui suppose que le groupement éthyle est celui qui est piégé dans la résine.



Molécule du D2EHPA

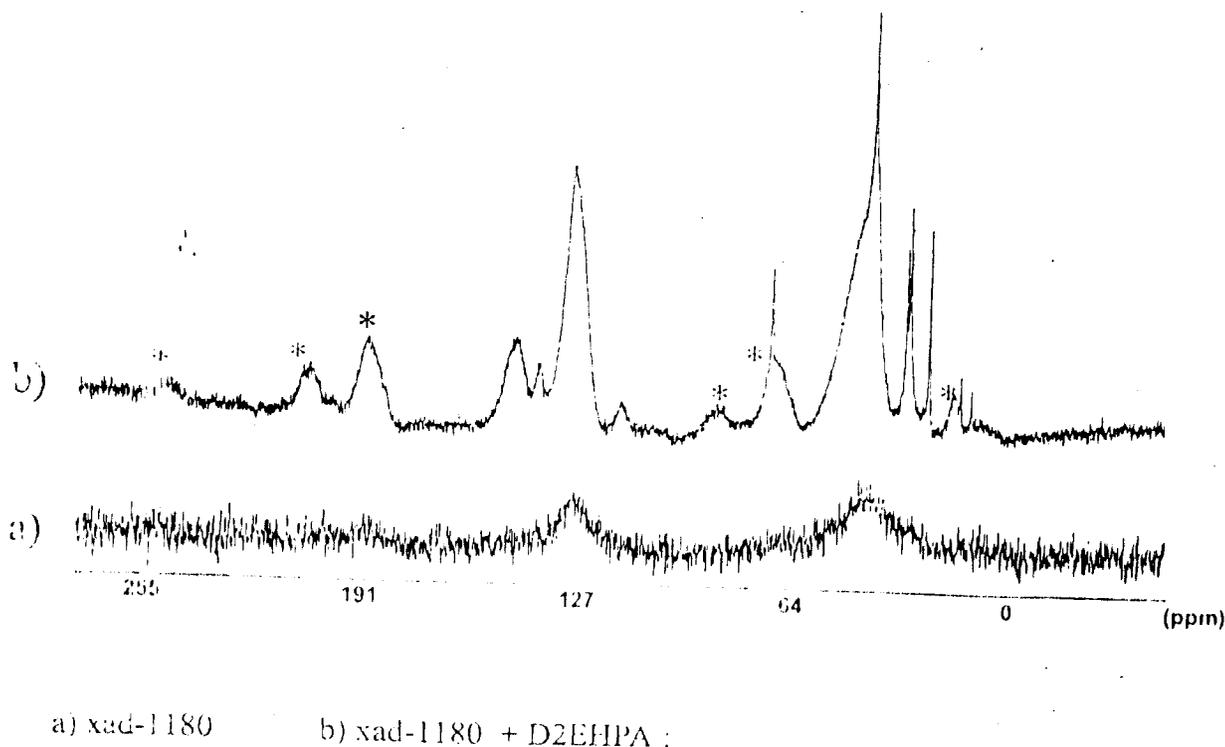
Tableau 19 RMN du Carbone 13 du D2EIPA

Groupe	Déplacement (ppm)
^a CH ₃	19.3
^b CH ₃	32
^c CH ₂	69.95
^d CH ₂	83.34
^e CH ₂	145
^f CH ₂	188.88
CH	199.44
CH ₂ O	238



* : bandes de rotation.

Comparaison des 2 produits. Spectres de RMN ^{13}C MAS (expériences CP) à la même vitesse de 6 KHz



Figs. 12, 13 . Spectre RMN ^{13}C du D2EHPA + Résine XAD-1180

IV-3 Spectrométrie RMN de ^{31}P

Le spectre RMN du ^{31}P de la résine imprégnée par le D2EHPA à l'état solide Fig.(14) enregistré dans l'intervalle de -150 à +150 ppm, montre la présence de trois pics, le premier à -0.11 ppm est celui du D2EHPA, le deuxième situé à 0.87 ppm est celui du M2EHPA et le dernier à -11.21 ppm correspond aux impuretés esters et acides pyrophosphoriques.

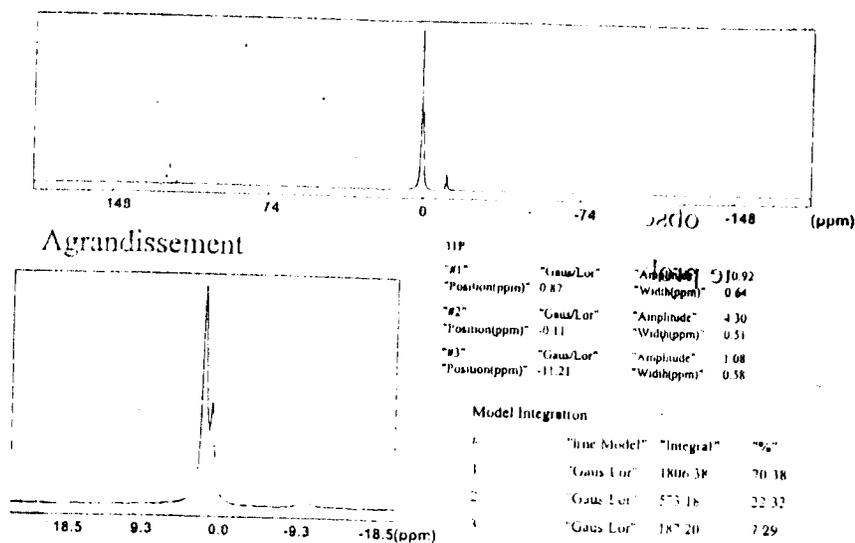


Fig. 14. Spectre RMN ^{31}P D2EHPA

V. EXTRACTION DE Zn(II) PAR LA XAD-7 IMPREGNEE PAR LE D2EHPA

V-1. Etude cinétique

Pour effectuer une extraction liquide-solide il faut connaître la durée nécessaire de contact entre l'extractant et l'élément à extraire. Il faut suivre alors la cinétique du transfert de soluté de la phase aqueuse à la phase solide jusqu'à atteindre l'équilibre. La solution de Zn(II) utilisée est de concentration 0.2 M, et la masse de la résine imprégnée est prise égale à 0.2 g. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (15).

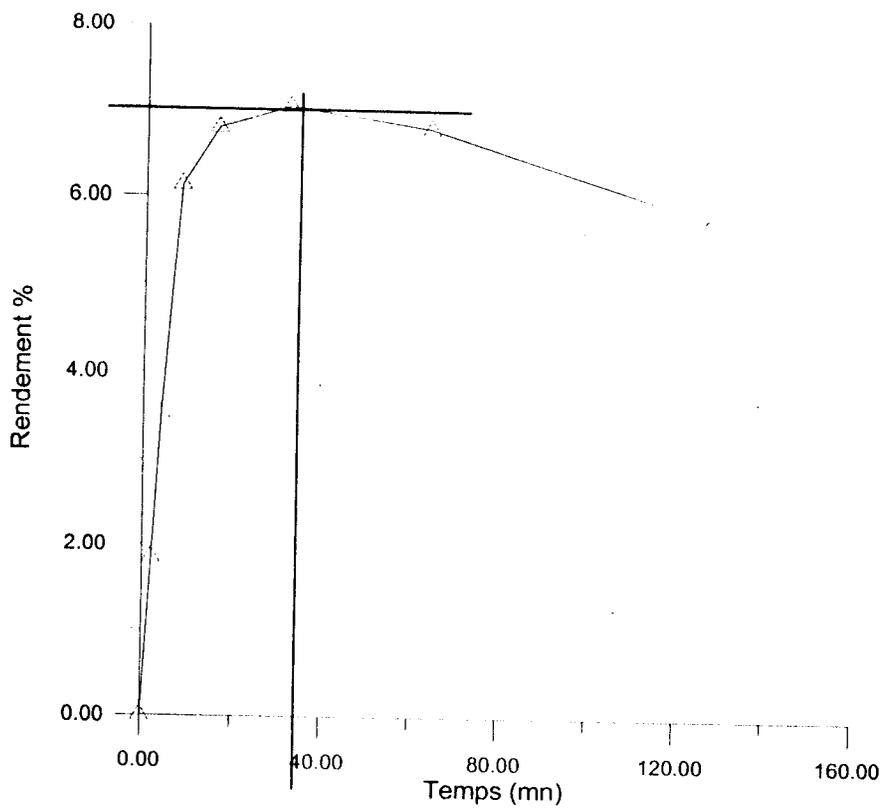


Fig. 15 Cinétique d'extraction de Zn(II) par la résine XAD-7 imprégnée par le D2EHPA

On constate, à partir de la figure (15), que le temps d'équilibre est atteint au bout de trente (30) minutes. On observe, qu'après un temps supérieur à 30 minutes commence la désorption, qui est due probablement au passage de l'extractant imprégné dans la résine vers la phase aqueuse.

V-2. Etude paramétrique

V-2-1. Effet de pH

Cette étude est réalisée par l'extraction du Zn^{2+} dans un milieu d'acidités différentes. Elle se fait par la préparation de plusieurs solutions acétates de Zn(II) 0.2 M à des pH initiaux différents par l'ajout d'acide acétique.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer la courbe suivante:

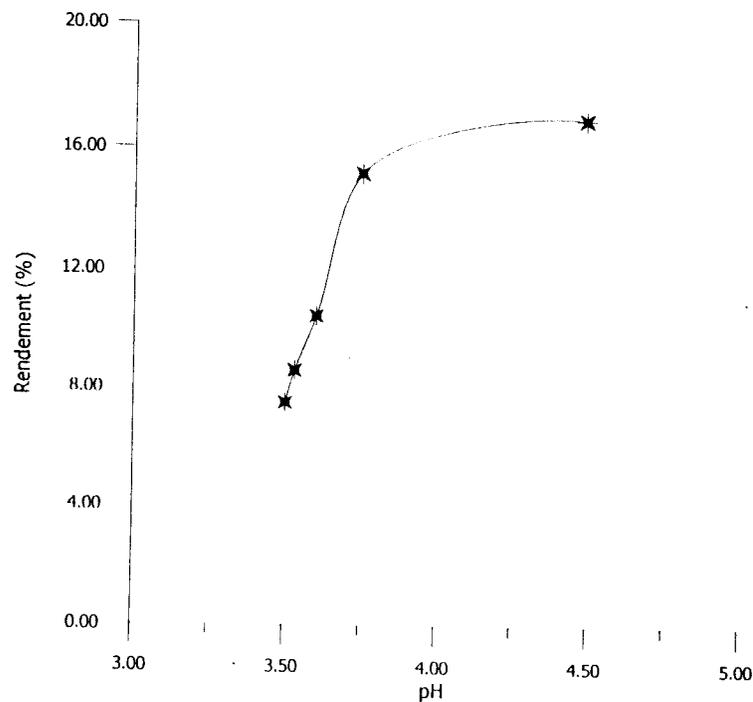


fig. 16 Evolution du rendement d'extraction du zinc par résine XAD-7 imprégnée du D2EHPA en fonction du pH

On observe sur cette figure que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu. Ce résultat prouve que l'extraction de Zn^{2+} se fait aussi par échange de protons avec la phase aqueuse. L'avancement de la réaction d'extraction fait diminuer le pH de la phase aqueuse, c'est pourquoi on doit travailler dans un milieu moins acide afin d'augmenter le rendement.

D'après la figure (17), on constate aussi que le coefficient de distribution du zinc augmente avec l'augmentation du pH, c'est à dire que le transfert de l'ion métallique de la phase liquide vers la phase solide croît, donc une meilleure extraction nécessite un milieu moins acide.

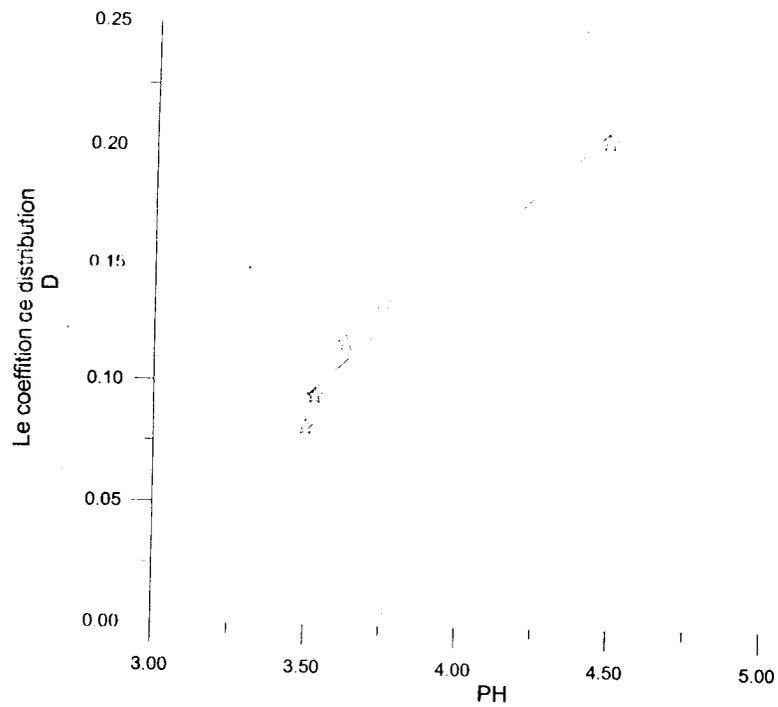


Fig. 17 Evolution du coefficient de distribution D d'extraction du Zinc par la XAD-7 imprégnée du D2EHPA en fonction du pH.

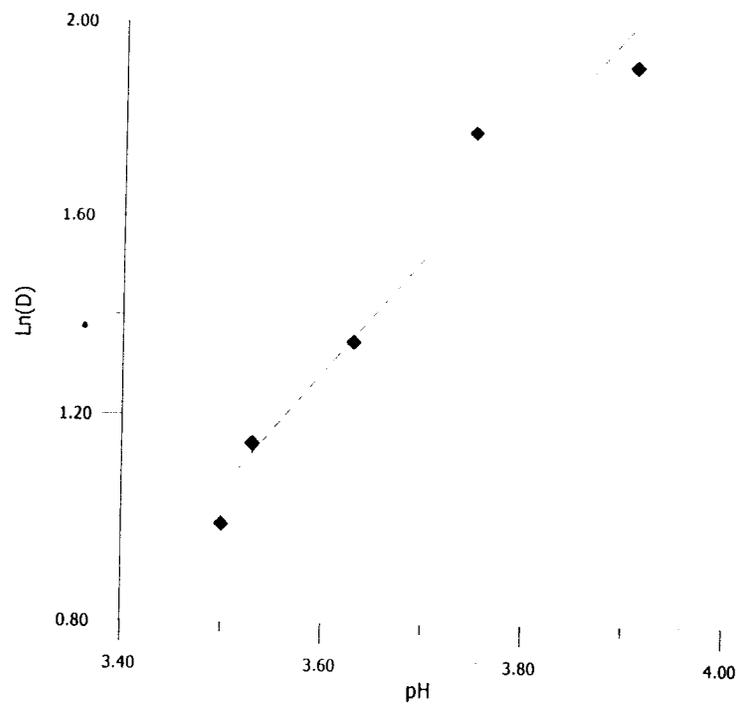
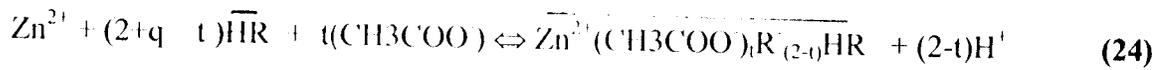


Fig. 18 Evolution de $\ln D$ d'extraction du Zinc par la XAD-7 imprégnée du D2EHPA en fonction du pH.

On remarque sur la figure (18) que la courbe donnant l'évolution de $\log D$ en fonction du pH à l'équilibre est une droite de pente égale à deux (2).

L'extraction du Zn(II) par une résine imprégnée de l'extractant D2EHPA peut être décrite par l'équation générale suivante [8] :



En appliquant la loi d'action de la masse on peut écrire :

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

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

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

D'où : $\text{Log } K = \text{Log } D + (2-t) \text{Log } [\text{H}^+] - (2+q-t) \text{Log } [\overline{\text{HR}}] - t \text{Log} [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (25)$

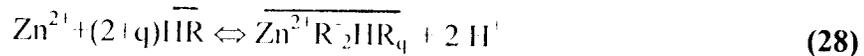
Pour une concentration fixée de l'extractant dans la résine et un milieu ayant une constante ionique initiale fixe, l'équation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\text{Log } D = - (2-t) \text{Log } [\text{H}^+] + \text{Log } K \quad (26)$$

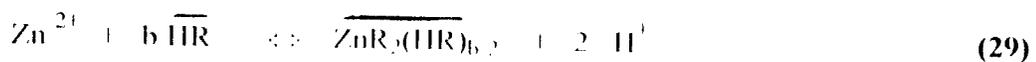
et $\text{Log } D = (2-t)\text{pH} + \text{Log } K \quad (27)$

La pente de la droite $\text{Log } D = f(\text{pH})$ est égale à 2-t. Comme nous avons trouvé une pente égale à 2, alors $t = 0$.

L'équation (24) peut alors s'écrire sous la forme suivante :



Donc l'équation d'équilibre d'extraction du Zn(II) par la résine XAD-7 imprégnée de D2EHPA prend la forme finale suivante :



V-2-3. Effet de la quantité d'extractant imprégnée sur la résine

D'après la figure (19) on observe que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant imprégnée sur la résine.

Pour avoir une extraction avec un rendement élevé il faut utiliser une résine imprégnée d'une quantité maximale d'extractant sans dépasser le rapport $m_r / m_{\text{ext}} = 10/3$.



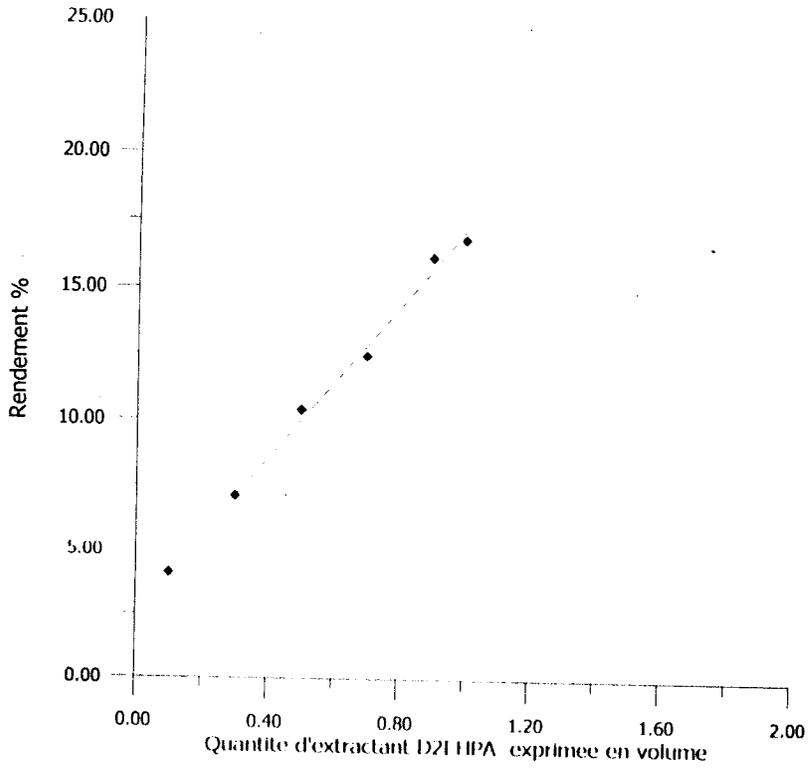


fig. 19 Evolution du rendement d'extraction du zinc par la XAD-7 imprégnée du D2EHPA en fonction de la quantité du D2EHPA dans la résine.

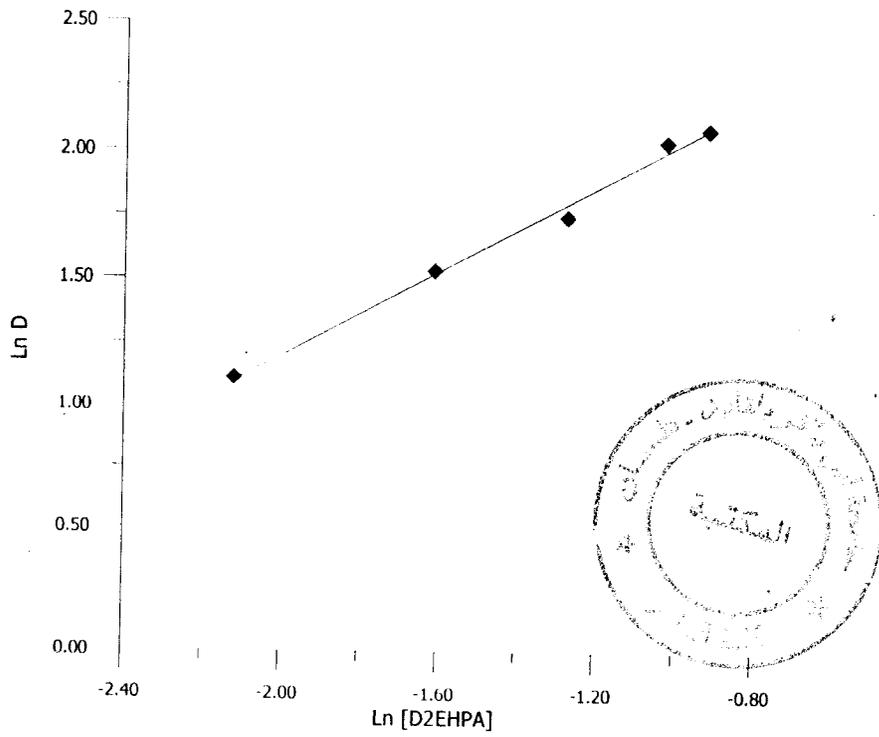
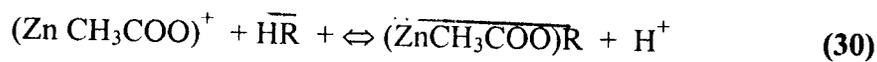


Fig. 20 Evolution de Log D en fonction du Log[D2EHPA]

On remarque sur la figure (20) que la courbe donnant l'évolution de Log D en fonction du Log[D2EHPA] est une droite de pente égale à un (1), ce qui nous permis d'écrire l'équation à l'équilibre [6,8]:



V-2-3. Effet de la quantité de résine imprégnée

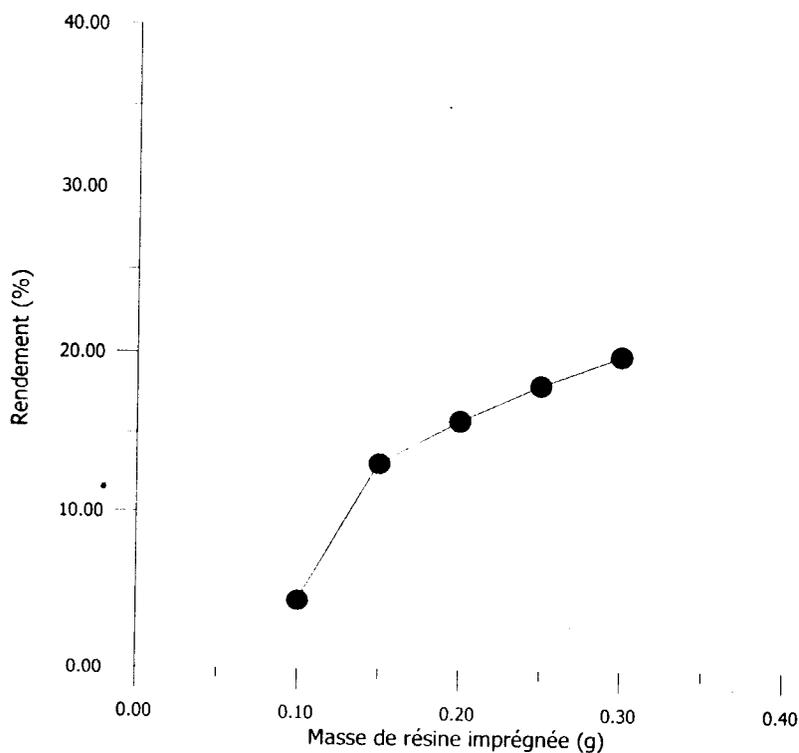


Fig. 21 Evolution du rendement d'extraction du Zinc(II) en fonction de la masse de résine XAD-7 imprégnée du D2EHPA

D'après la figure (21) on remarque que le rendement d'extraction du Zinc(II) augmente avec l'augmentation de la quantité de résine imprégnée.

Donc, pour avoir une extraction avec un rendement élevé il faut utilisé une grande quantité de résine imprégnée.

V-2-4. Etude de l'effet d'ajout d'un ion commun

La courbe représentant le rendement d'extraction en fonction de la concentration d'Acétate de Sodium (figure 22) montre que, plus la concentration en CH_3COONa augmente et plus le rendement d'extraction en zinc diminue et, ceci, quelque soit la concentration en extractant. Lorsque la concentration en Na^+ augmente, celui-ci rentre en compétition avec Zn^{2+} lors de l'extraction.

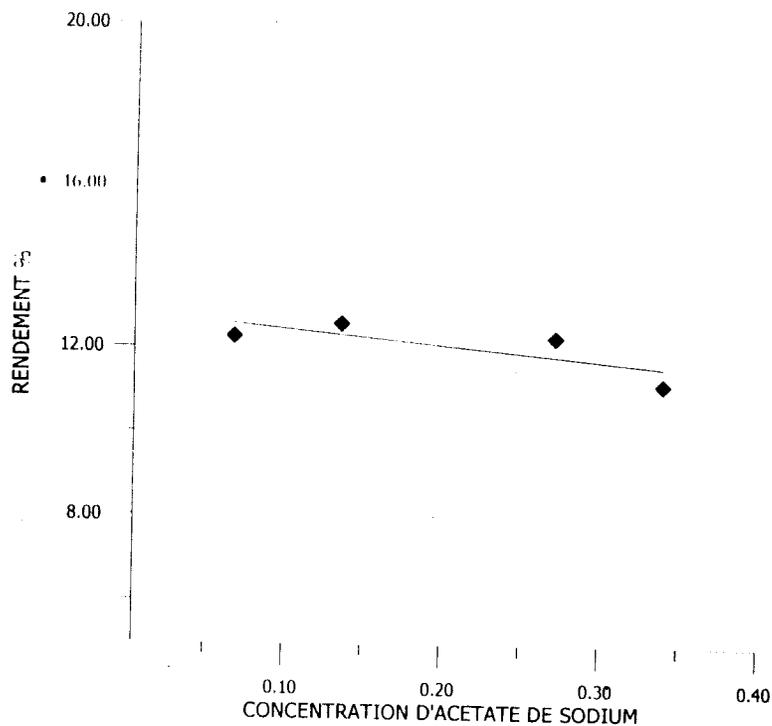


fig. 22 Effet de l'ajout d'acétate de sodium sur le rendement d'extraction du Zn(II) par la XAD-7 imprégnée du D2EHPA.

VI. EXTRACTION DU Zn(II) PAR LA RESINE XAD-4 IMPREGNEE DE D2EHPA

VI-1. Introduction

L'imprégnation de la résine XAD-4 par le D2EHPA et son utilisation dans l'extraction du Zn(II) dans un milieu aqueux acétate sont réalisées de la même manière que dans le cas de la résine XAD-7.

VI-2. Etude cinétique

On constate, de la figure (23), que le temps d'équilibre est atteint au bout de 90 minutes. Dans ce cas, on n'observe pas de désorption.

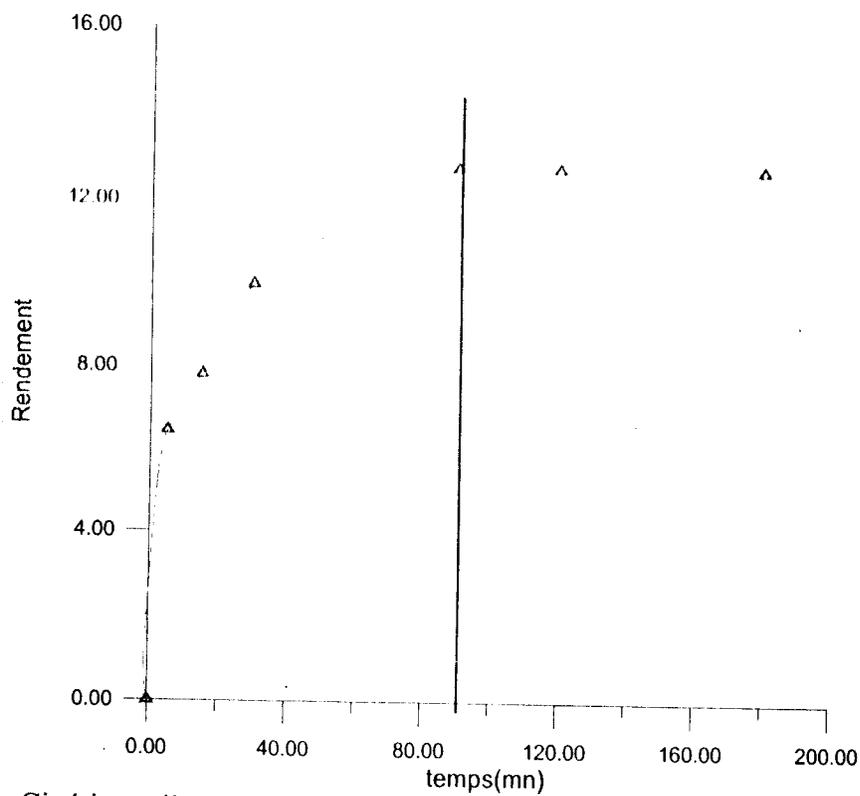


Fig. 23 Cinétique d'extraction du Zinc par la XAD-4 imprégnée par le D2EHPA.

VI-3. Etude paramétrique

VI-3-1. Etude de l'effet du pH

On observe sur la figure 24 que le rendement d'extraction est très sensible au changement de pH par sa diminution avec l'augmentation de l'acidité du milieu. Ce résultat prouve que l'extraction de Zn^{2+} se fait aussi par échange de protons avec la phase aqueuse. L'avancement de la réaction d'extraction fait diminuer le pH de la phase aqueuse, c'est pourquoi on doit travailler dans un milieu moins acide afin d'augmenter le rendement.

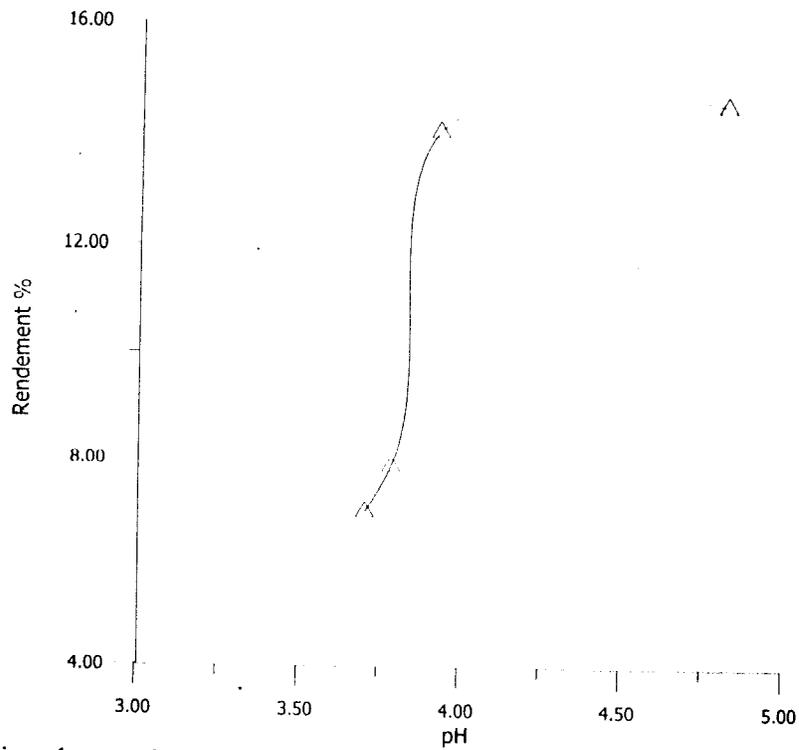


Fig. 24 Evolution des rendements d'extraction du Zinc (II) par résine XAD-4 imprégnée du D2EHPA en fonction du pH

D'après la figure(25), on observe que le coefficient de distribution du métal augmente avec l'augmentation du pH, c'est à dire que le transfert de l'ion métallique de la phase liquide vers la phase solide croit, donc une meilleure extraction nécessite un milieu moins acide.

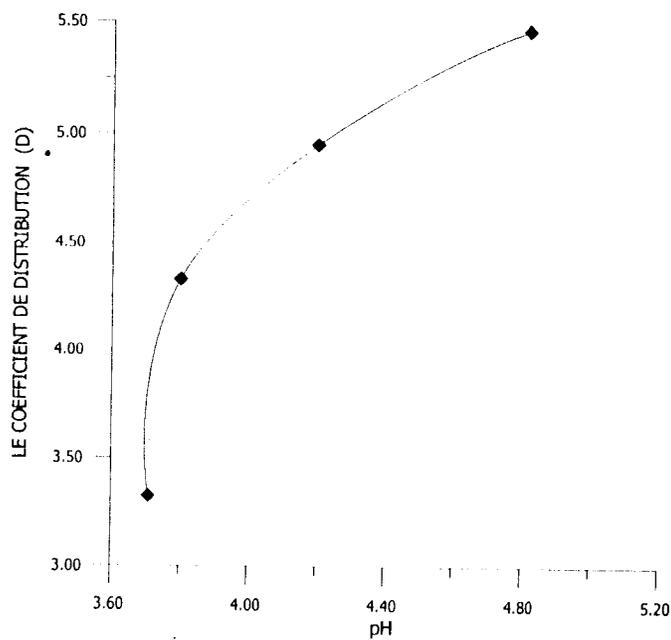


Fig. 25 Evolution du coefficient de distribution d'extraction du Zinc (II) par la résine XAD-4 imprégnée du D2EHPA en fonction du pH

Afin de pouvoir écrire l'équation à l'équilibre, on trace la courbe qui donne le logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH à l'équilibre.

Sur la figure (26), la courbe donnant l'évolution de Log D en fonction du pH à l'équilibre est une droite de pente égale à 0.5.

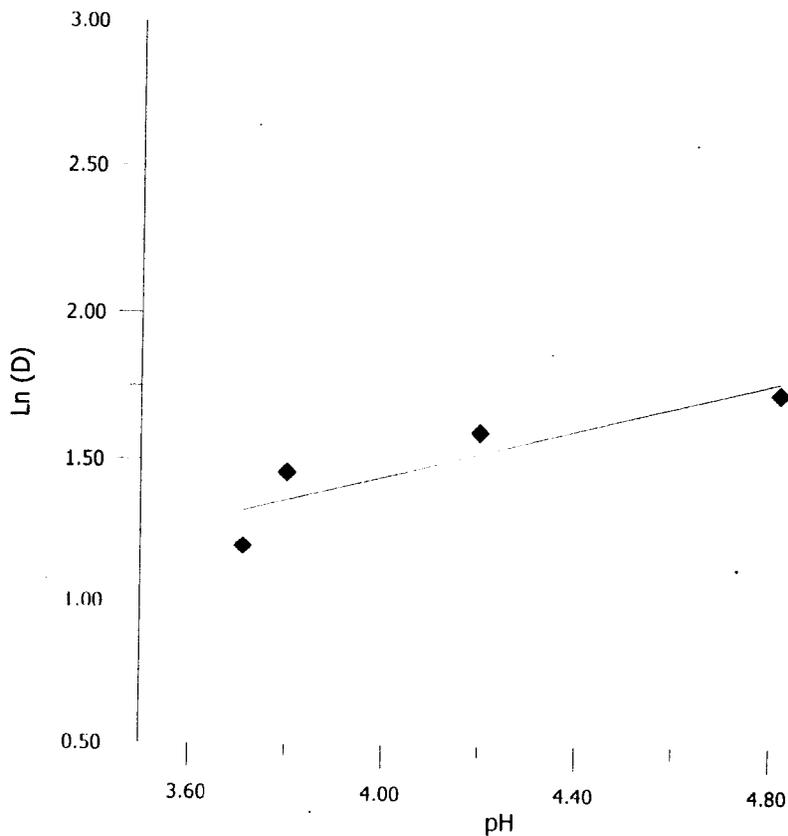
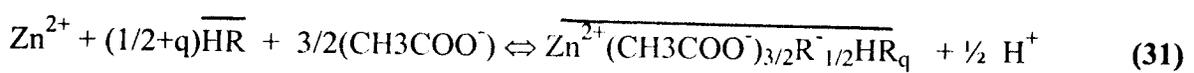


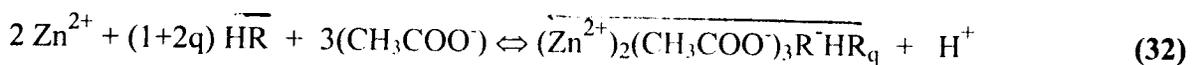
Fig. 26 Evolution du log D en fonction du pH

De l'équation (25), la pente de la droite $\text{Log } D = f(\text{pH})$ est égale à $2-t$. Comme nous avons trouvé une pente égale à 0.5, alors $t = 3/2$.

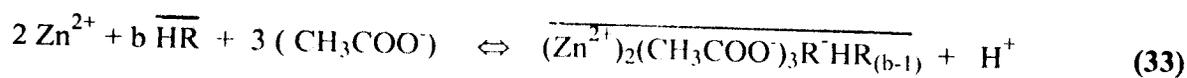
L'équation (24) qui décrit l'extraction du Zn(II) par une résine imprégnée de l'extractant D2EHPA devient :



En multipliant par 2 on obtient :



L'équation à l'équilibre d'extraction du Zn(II) par la résine XAD-4 imprégnée de D2EHPA prend la forme finale suivante :



VI-3-2.Effet de la quantité d'extractant

D'après la figure (27) on observe que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant imprégnée sur la résine.

Pour avoir une extraction avec un rendement élevé il faut utiliser une résine imprégnée d'une quantité maximale d'extractant sans dépasser le rapport $m_r / m_{\text{ext}} = 10/3$.

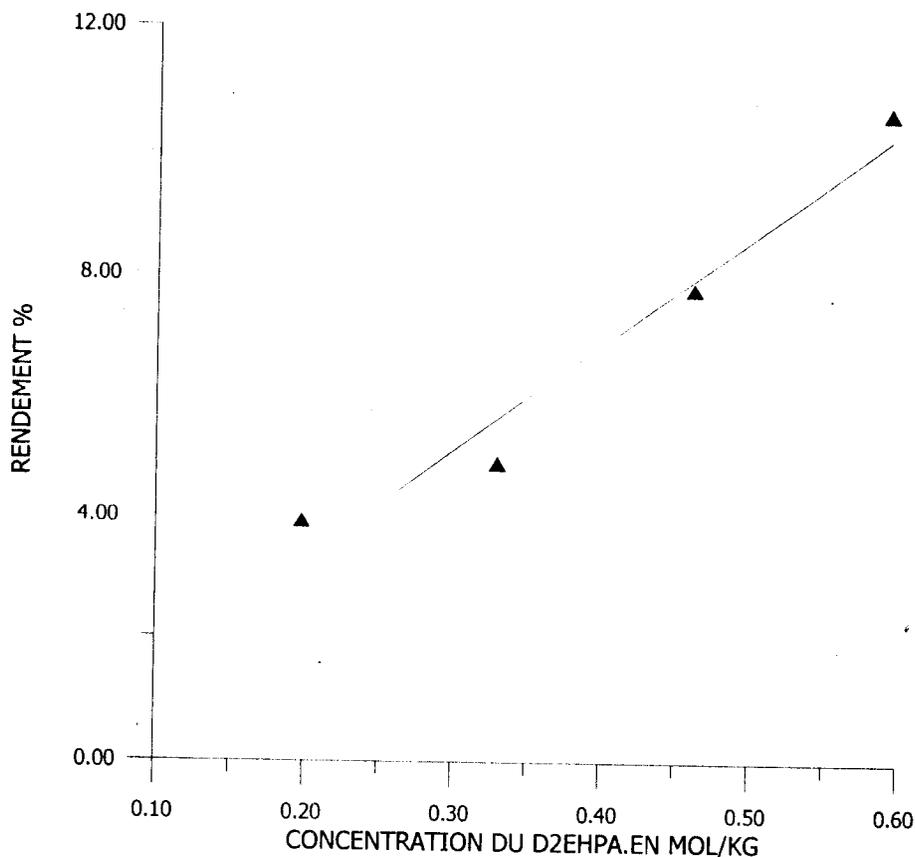
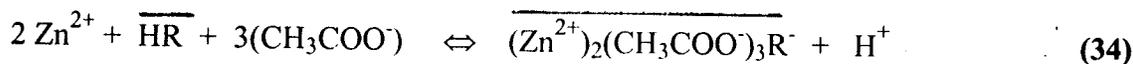


Fig. 27 Variation du rendement d'extraction du Zn (II) en fonction de la concentration du D2EHPA

On remarque sur la figure (28) que la courbe donnant l'évolution de Log D en fonction du Log[D2EHPA] est une droite de pente égale à un (1), ce qui nous permet d'écrire l'équation (34) sous la forme finale suivante.



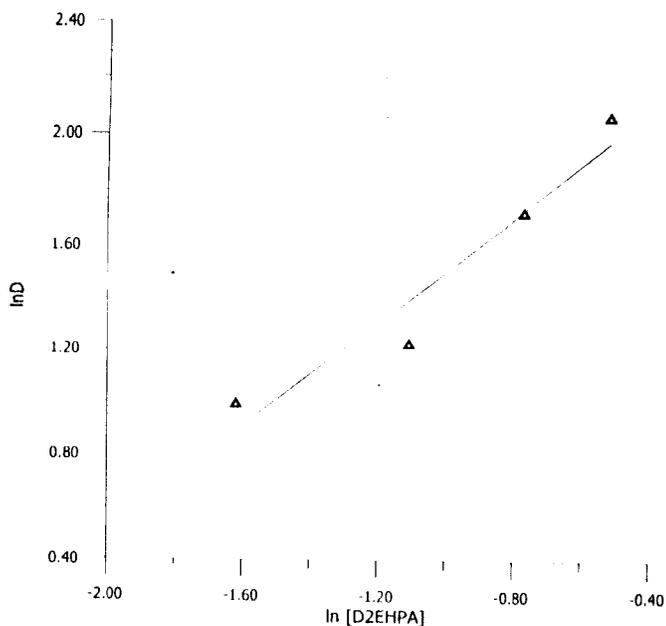


Fig. 28 Variation du Log D en fonction du Log[D2EHPA]

VI-3-3. Etude de l'effet de la masse de résine imprégnée

D'après la figure (29) on remarque que le rendement d'extraction du Zinc(II) augmente avec l'augmentation de la quantité de résine imprégnée.

Donc, pour avoir une extraction avec un rendement élevé il faut utiliser une grande quantité de résine imprégnée.

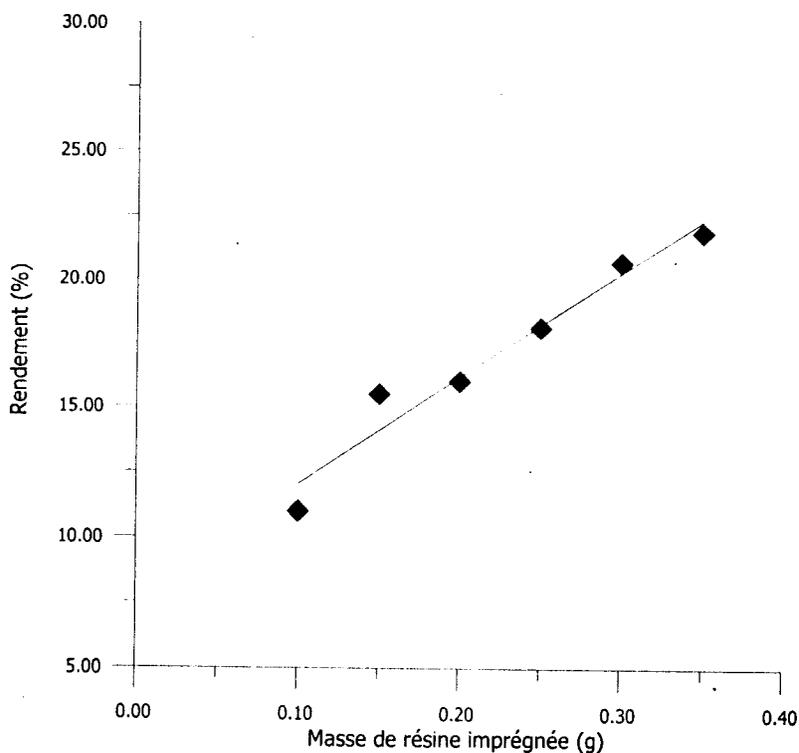


Fig. 29 Evolution du rendement d'extraction du Zinc(II) en fonction de la masse de résine XAD-4 imprégnée du D2EHPA

VI-3-4. Etude de l'effet de l'ajout d'un ion commun

La courbe représentant le rendement (figure 30) montre que, plus la concentration en CH_3COONa augmente et plus le rendement d'extraction en zinc diminue, et ceci quelle que soit la concentration en extractant. Lorsque la concentration en Na^+ augmente, celui-ci rentre en compétition avec Zn^{2+} lors de l'extraction.

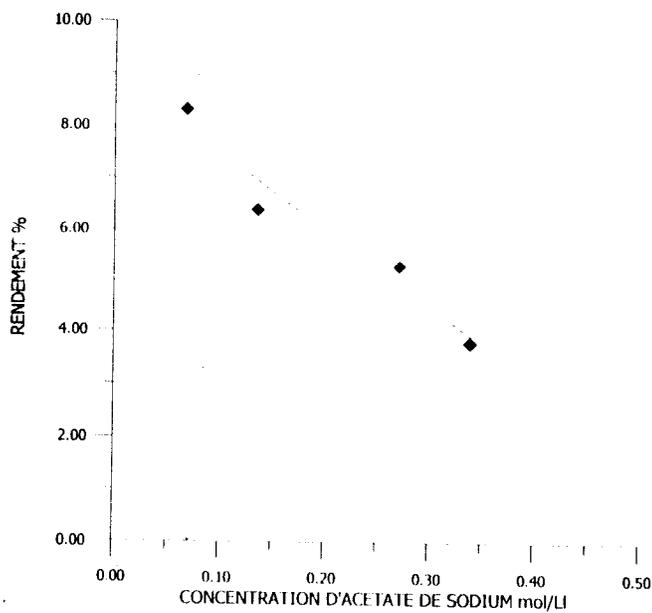


fig. 30 Effet de l'ajout de l'acétate de sodium sur l'évolution du rendement d'extraction du Zinc(II) par la XAD-4 imprégnée du D2EHPA

VII. EXTRACTION DU ZINC PAR LA XAD-1180 IMPREGNEE PAR LE D2EHPA

VII-1. Introduction

L'imprégnation de la résine XAD-1180 par le D2EHPA et son utilisation dans l'extraction du $\text{Zn}(\text{II})$ dans un milieu aqueux acétate sont réalisées de la même manière que dans le cas des résines étudiées précédemment, les XAD-4 et XAD-7.

VII-2. Etude cinétique

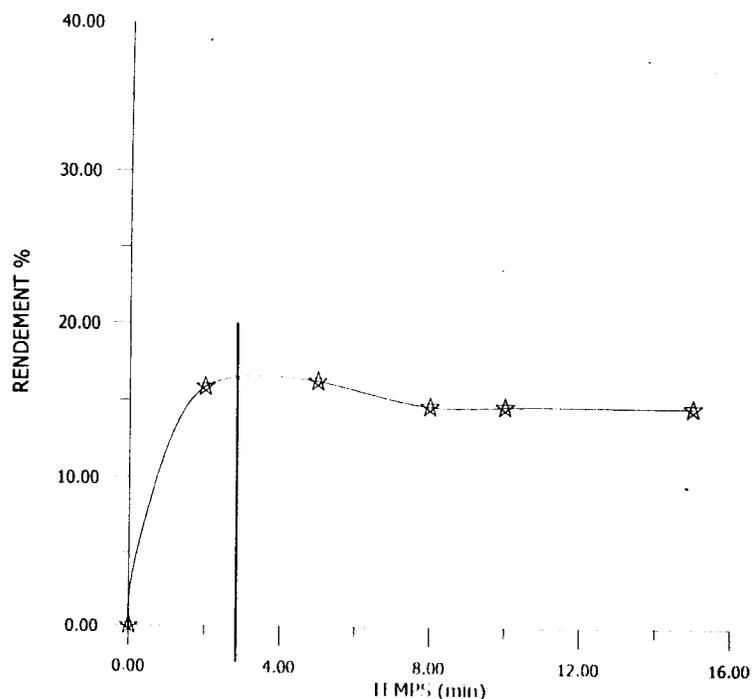


Fig. 31 Cinétique d'extraction du Zinc par la XAD-1180 imprégnée par le D2EHPA.

On constate, de la figure (31), que le temps d'équilibre est atteint au bout de 4 minutes, et On observe qu'après un temps supérieur à 4 minutes le début d'une désorption, qui est due probablement au passage de l'extractant imprégné dans la résine vers la phase aqueuse.

VII-3. Etude paramétrique

VII-3-1. Etude de l'effet du pH

On observe sur la figure (32) suivante, que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu. Ce résultat prouve que l'extraction de Zn^{2+} se fait aussi par échange de protons avec la phase aqueuse. L'avancement de la réaction d'extraction fait diminuer le pH de la phase aqueuse, c'est pourquoi on doit travailler dans un milieu moins acide afin d'augmenter le rendement.

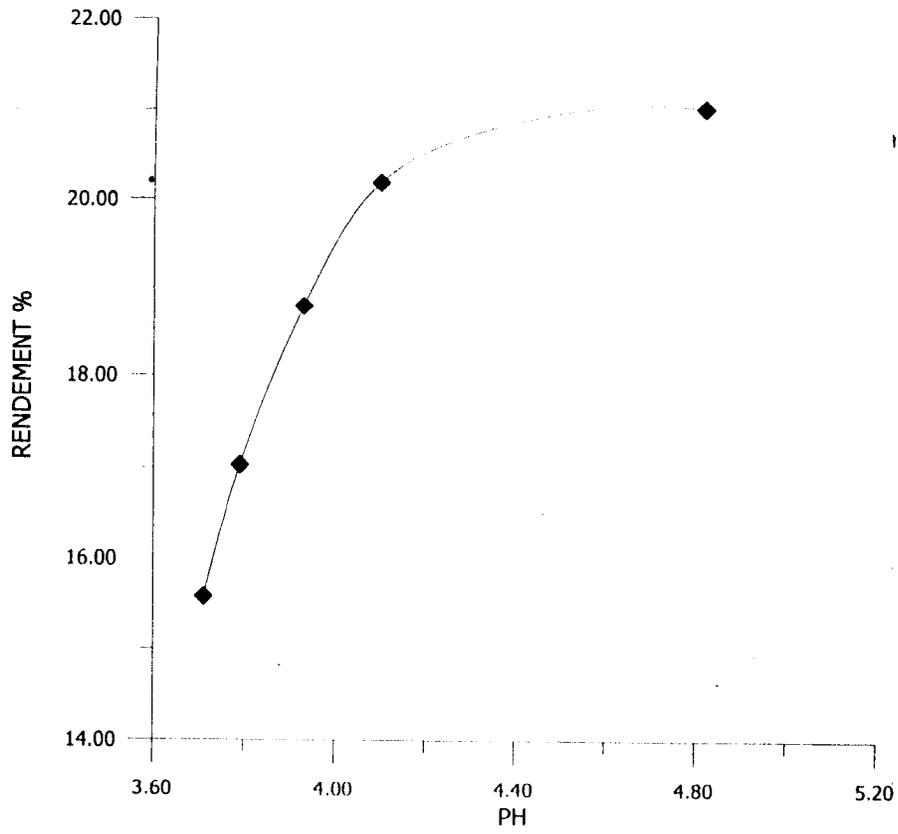


Fig. 32 Evolution du rendement d'extraction du Zn(II) en fonction du pH

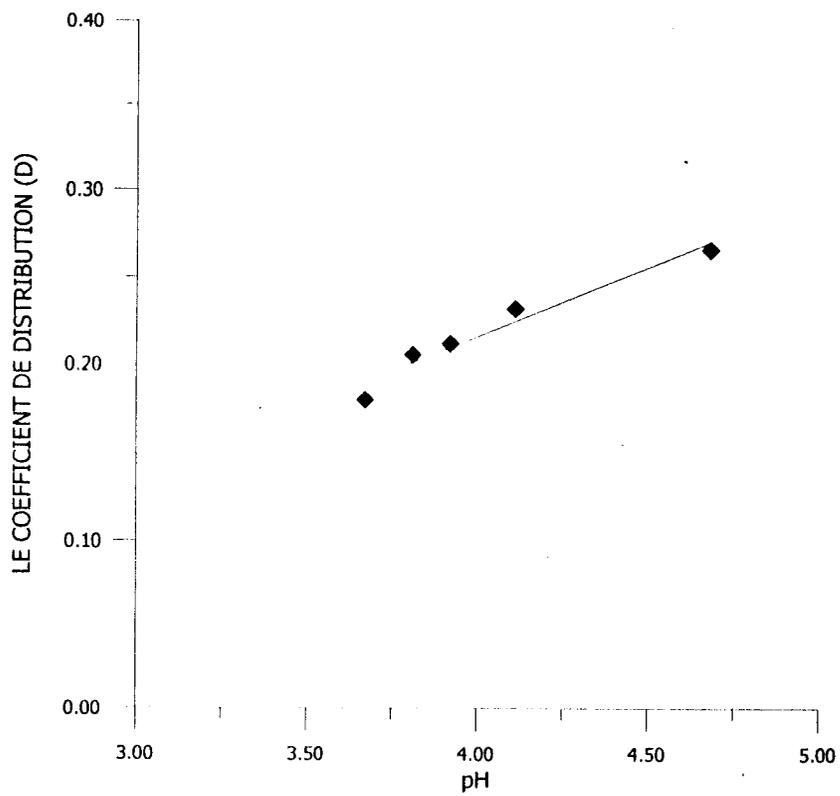


Fig. 33 Evolution du coefficient de distribution d'extraction du Zinc (II) par la résine XAD-1180 imprégnée du D2EHPA en fonction du pH.

D'après la figure (33), on observe que le coefficient de distribution du métal augmente avec l'augmentation du pH, c'est à dire que le transfert de l'ion métallique de la phase liquide vers la phase solide croit, donc une meilleure extraction nécessite un milieu moins acide.

Afin de pouvoir écrire l'équation à l'équilibre, on trace la courbe qui donne la variation du logarithme de coefficient de distribution en fonction du pH à l'équilibre figure (34).

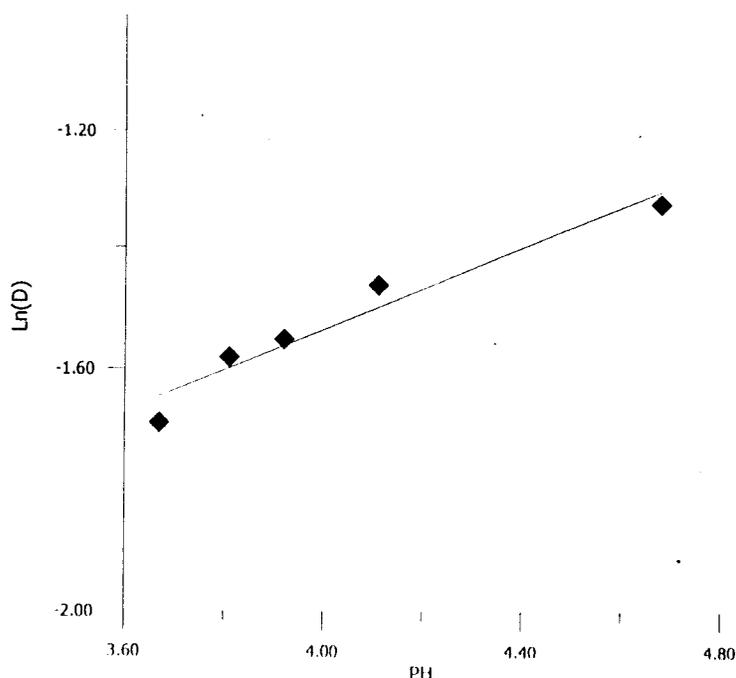
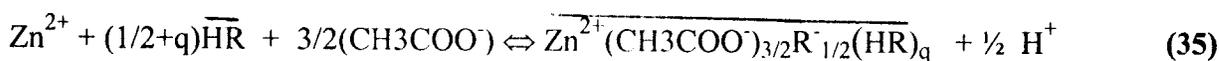


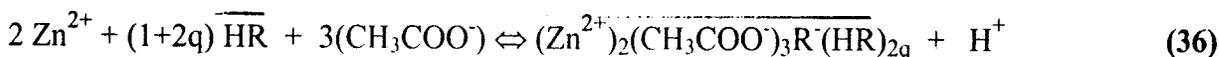
Fig. 34 Evolution du Log D en fonction du pH

De l'équation (25), la pente de la droite $\text{Log } D = f(\text{pH})$ est égale à $2-t$. Comme nous avons trouvé une pente égale à 0.5, alors $t = 3/2$.

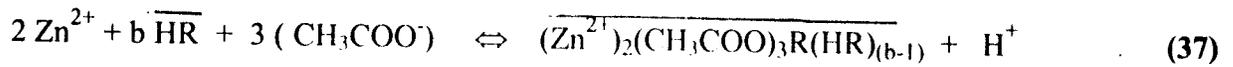
L'équation (24) qui décrit l'extraction du Zn(II) par une résine imprégnée de l'extractant D2EHPA devient :



En multipliant par 2 on obtient :



L'équation à l'équilibre d'extraction du Zn(II) par la résine XAD-1180 imprégnée de D2EHPA prend la forme finale suivante :



VII-3-2. Effet de la quantité d'extractant

D'après la figure 35 suivante, on observe que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la quantité d'extractant imprégnée sur la résine.

On peut conclure que pour avoir une extraction avec un rendement élevé il faut utiliser une résine imprégnée d'une quantité maximale d'extractant sans dépasser le rapport $m_r / m_{\text{ext}} = 10/3$.

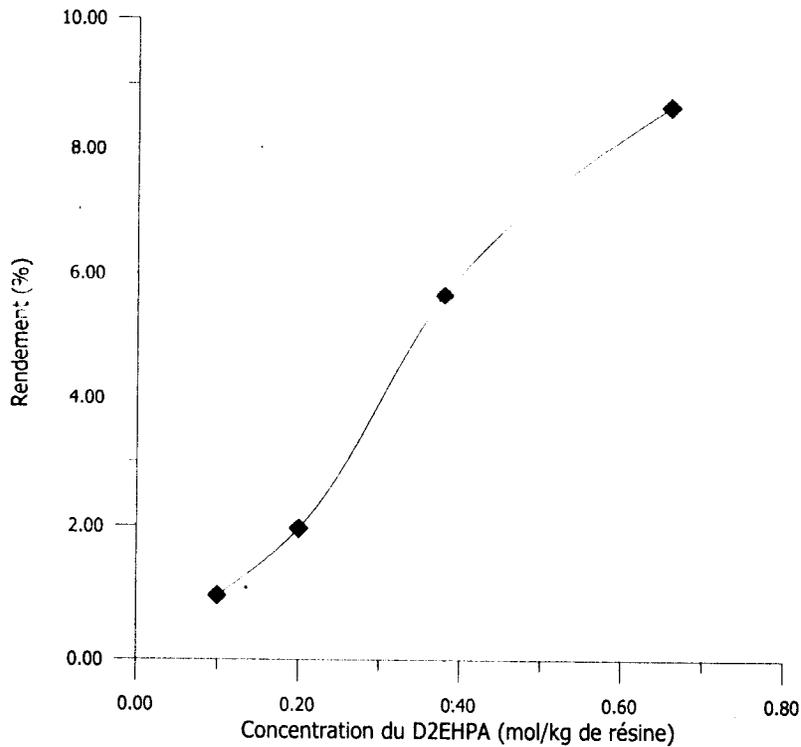
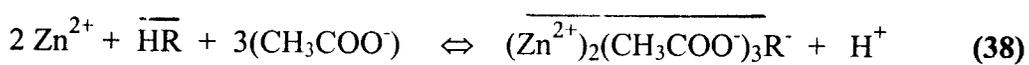


Fig. 35 Evolution du Rendement d'extraction du Zinc par la résine XAD-1180 imprégnée du D2EHPA, fonction de la concentration du D2EHPA

On observe sur la figure 36 suivante que la droite donnant la variation de Log D en fonction du Log [D2EHPA] a une pente égale à 1, ce qui nous permet d'écrire l'équation (37) sous la forme finale suivante :



La forme générale du complexe formé dans la phase résine XAD-1180 est $Zn_2R(Ac)_3$.

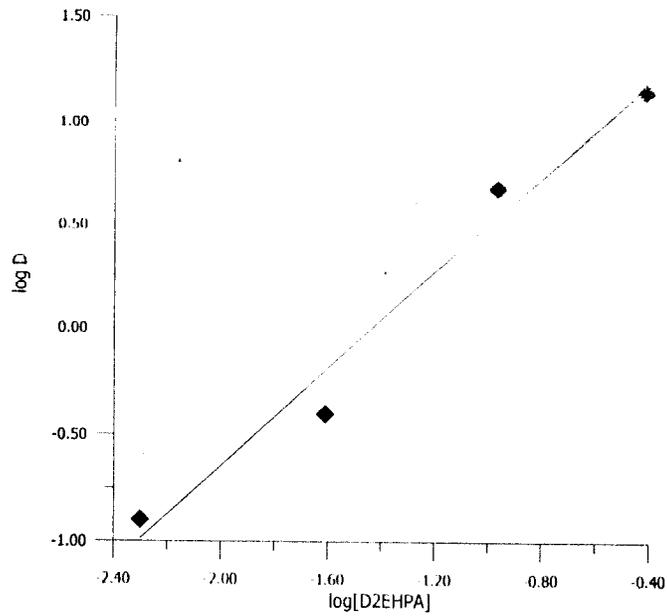


Fig. 36 Evolution du Log D en fonction du Log [D2EHPA]

VII-3-3- Etude de l'effet de la quantité de résine imprégnée

D'après la figure (37) on remarque que le rendement d'extraction du Zinc(II) augmente avec l'augmentation de la quantité de résine imprégnée.

On peut conclure que pour avoir une extraction avec un rendement élevé il faut utiliser une grande quantité de résine imprégnée.

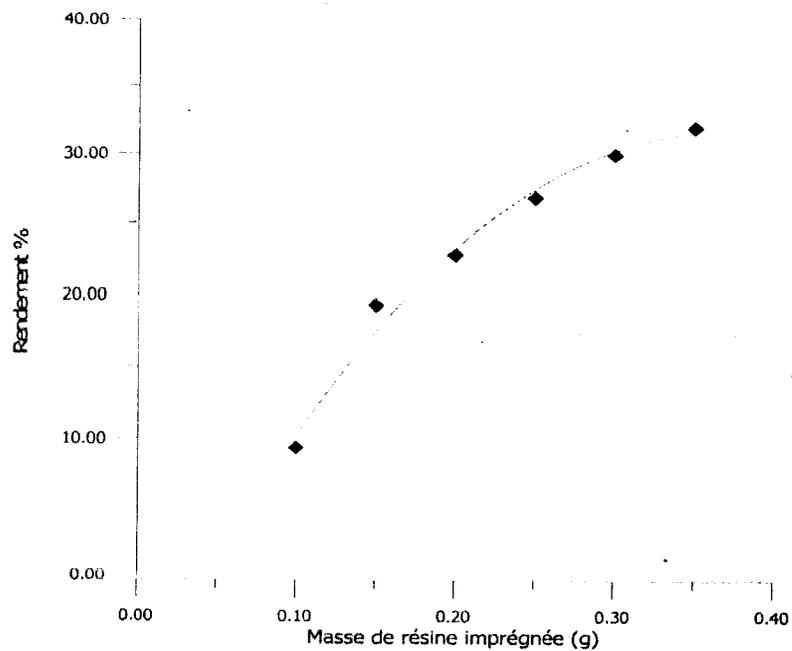


Fig. 37 Evolution du Rendement d'extraction du Zn (II) par la résine XAD-1180 imprégnée du D2EHPA en fonction de la masse de résine imprégnée

VII-3-4. Etude de l'effet d'ajout d'un ion commun

On observe, sur la figure suivante, que le rendement d'extraction de Zn(II) par la résine XAD-1180 imprégnée de D2EHPA augmente légèrement puis diminue.

L'augmentation légère du rendement peut être attribuée à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse par l'ajout de l'acétate de sodium. En effet, l'ajout d'un ion commun comme l'ion acétate, favorise le déplacement d'équilibre vers l'extraction du zinc en solution aqueuse vers la résine. La diminution du rendement, par contre, peut être attribuée à l'extraction compétitive du zinc et du sodium simultanément.

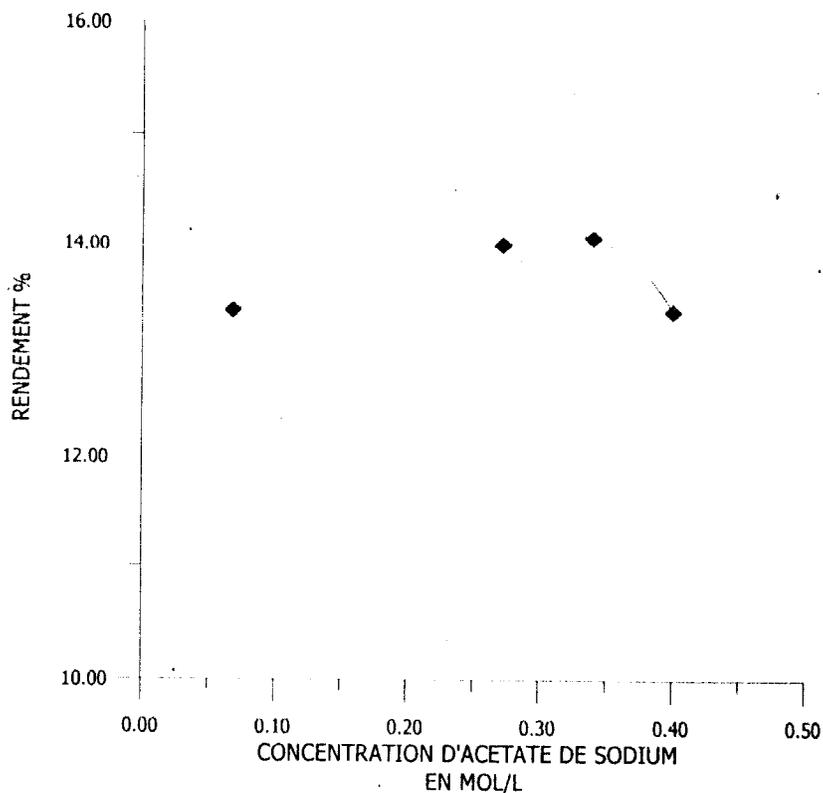


Fig. 38 Variation du Rendement d'extraction de Zn(II) par la résine XAD-1180 imprégnée de D2EHPA en fonction de la concentration d'acétate de sodium en solution aqueuse.

On conclue, lors de cette étude que la meilleure condition d'extraction est de travailler dans un milieu faiblement acide, d'imprégner la résine avec un maximum d'extractant, d'utiliser un maximum de résine imprégnée pour un volume aqueux le plus petit possible et d'ajouter l'acétate de sodium pour une concentration n'excédant pas 0,35 M.

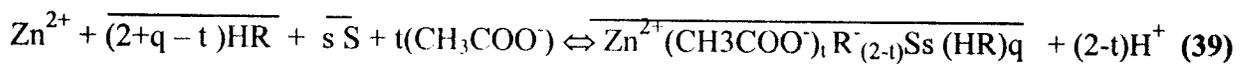
VIII. ETUDE DE L'EXTRACTION DE Zn (II) PAR LA RESINE XAD-1180 IMPREGNEE PAR LE MELANGE D'EXTRACTANTS D2EHPA + TOPO

VIII-1. Introduction

Afin de voir si l'imprégnation des résines par le mélange de deux extractants organophosphorés, l'un solvatant et l'autre échangeur cationique, améliore le rendement; notre étude a porté sur la résine XAD-1180 qui a donné les meilleurs rendements dans l'extraction du Zn(II) en milieu aqueux acétate. La XAD-1180 a été imprégnée par le mélange D2EHPA et TOPO, puis utilisée pour extraire Zn(II) en milieu aqueux acétate, dans des rapports TOPO/D2EHPA et des pH différents.

VIII-2. Effet du rapport TOPO/D2EHPA

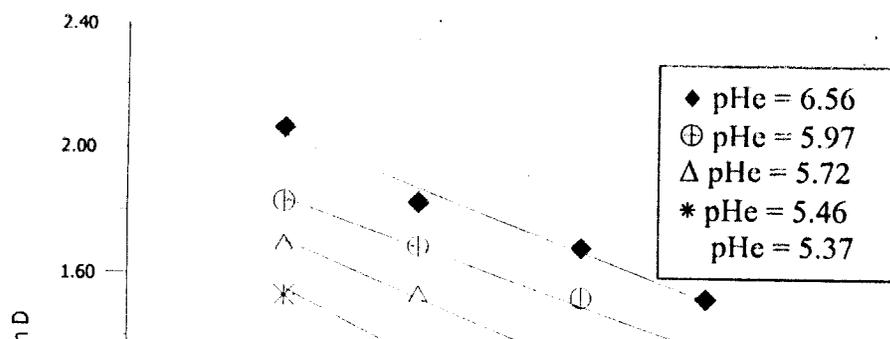
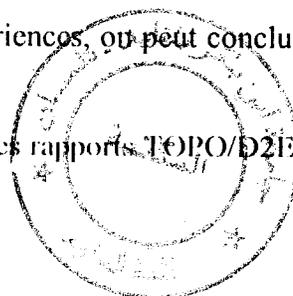
L'extraction d'ions métalliques de type M^{2+} avec XAD-1180 + D2EHPA + TOPO peut être décrite par l'équation générale [8] :

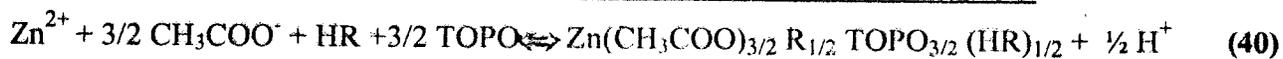


On observe sur la figure 39 que le logarithme du coefficient de distribution diminue en augmentant le rapport TOPneO/D2EHPA. Le rapport molaire TOPO/ D2EHPA varie en fixant la concentration en D2EHPA à 0.5 g / Kg de résine, et en ajoutant des quantités différentes en TOPO.

Comme l'augmentation du TOPO a pour effet de diminuer le rendement pour une concentration en D2EHPA fixe tout au long de nos expériences, on peut conclure que l'ajout du TOPO a un effet négatif sur l'extraction.

Les pentes des droites décroissent de 1 à 0.5 pour des rapports TOPO/D2EHPA qui varient de 1/20 à 1/2.





On peut également faire la même étude en représentant Log D en fonction de la concentration de l'acide acétique ajouté à la solution initiale (voir figure n° 41).

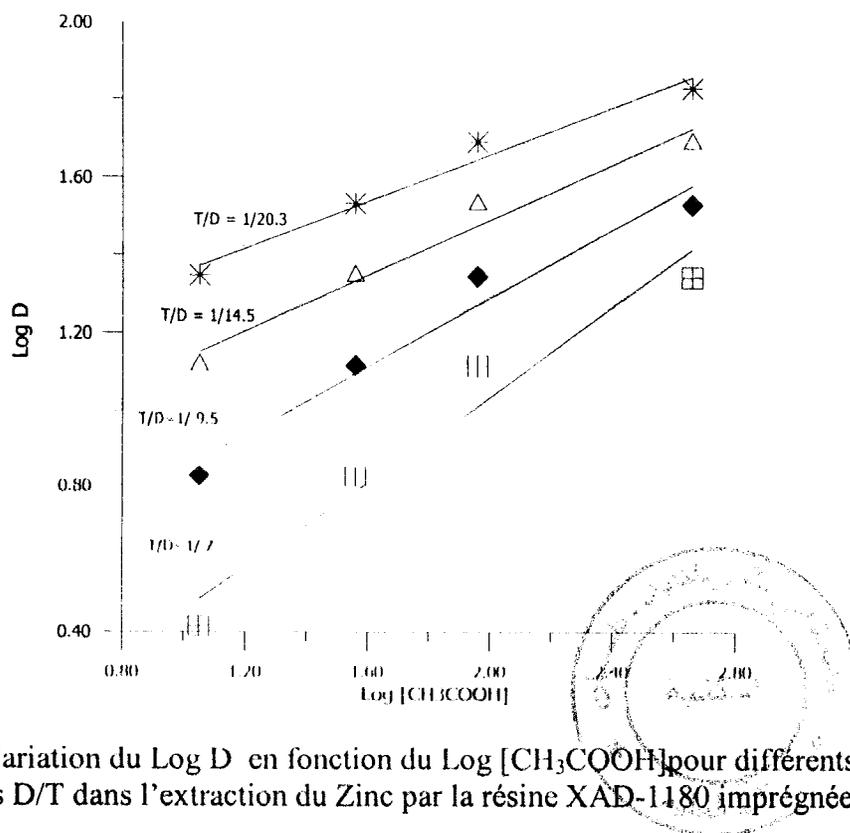


Fig. 41 Variation du Log D en fonction du Log [CH₃COOH] pour différents rapports molaires D/T dans l'extraction du Zinc par la résine XAD-1180 imprégnée.

Dans nos conditions expérimentales, l'effet d'ajout du TOPO à différentes concentrations d'acide acétique ajouté ne produit non seulement aucun effet synergique, mais en plus diminue le rendement d'extraction du zinc.

IX. ETUDE COMPARATIVE DES TROIS RESINES

IX-1. Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction consiste à déterminer le temps d'équilibre entre la phase aqueuse riche en zinc et la phase résine imprégnée. Les courbes cinétiques de la figure 42 permettent de constater que la résine XAD-1180 imprégnée par le D2EHPA est la plus rapide dans le temps à atteindre son maximum d'extraction de Zn^{2+} , tandis que seule la XAD-4 ne présente pas un phénomène de désorption après le temps d'équilibre.

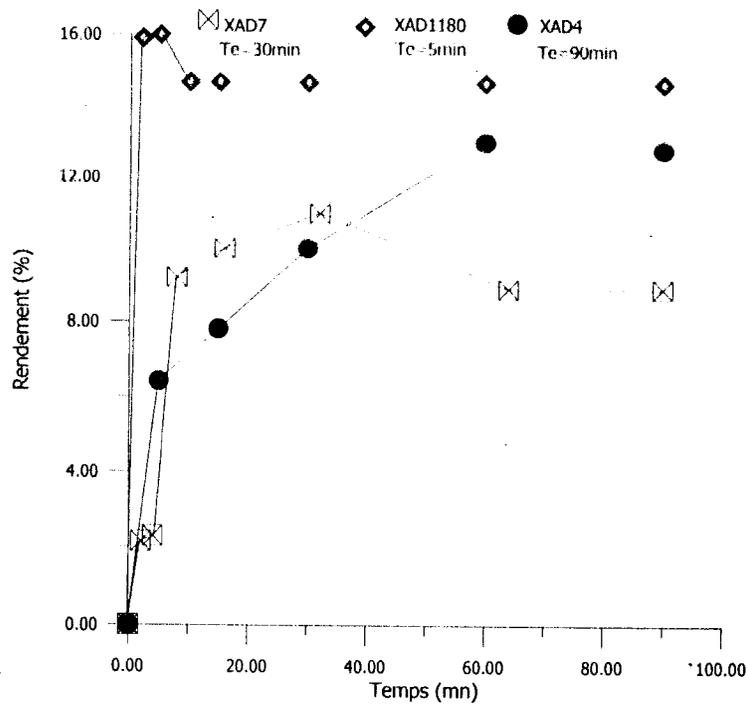


Fig. 42 Cinétique d'extraction du Zinc (II) par les trois résines XAD-7, XAD-4 et XAD-1180 imprégnées par le D2EHPA

IX-2. Effet de la quantité de masse de résine imprégnée

Le paramètre de quantité de masse est important dans la détermination du meilleur coefficient de distribution. Toutefois, afin d'éviter l'utilisation d'une quantité importante, on procède souvent à un recyclage de la masse déjà utilisée par une désorption. Ce qui permet de réutiliser la même quantité de résine plusieurs fois. Toutefois il y a lieu de déterminer la quantité minimale à partir de laquelle l'extraction commence à donner un rendement significatif.

On observe sur la figure 43 que pour les trois résines le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation des quantités utilisées des résines imprégnées, mais pas avec la même intensité, ceci en effectuant les expériences dans les mêmes conditions.

Pour des extractions avec des masses faibles de résines imprégnées [0.1 à 0.125g], c'est l'utilisation de la XAD-4 qui est plus rentable.

Lorsque les masses de résines imprégnées dépassent 0.15 g c'est la XAD-1180 qui devient plus performante.

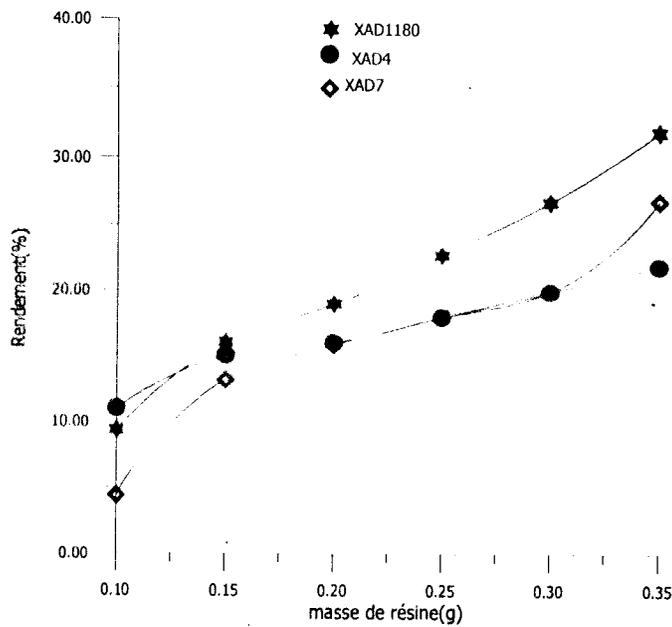


Fig. 43 Evolution des rendements d'extraction du Zinc par les trois résines imprégnées par le D2EHPA en fonction de l'augmentation de la masse des résines

IX-3.Effet d'ion commun

L'acétate de sodium peut jouer un double rôle, le premier par l'anion acétate pour déplacer l'équilibre dans le sens favorable à l'extraction du zinc par la résine, le second par le cation Na^+ qui peut entrer en compétition avec le zinc lors de l'extraction par l'une des résines imprégnées.

On observe sur la figure 44 que la présence d'acétate de sodium [0.05 M – 0.4 M], en milieu aqueux, défavorise l'extraction de Zn^{2+} par les deux résines XAD-7 et XAD-4 imprégnées. Na^+ entre donc en compétition avec Zn^{2+} . Dans le cas de la XAD-1180, le rendement augmente lorsque la concentration d'acétate de sodium varie de 0.07 à 0.13 M, Na^+ n'entre donc pas en compétition avec Zn^{2+} ; puis diminue de 0.13 M à 0.4 M.

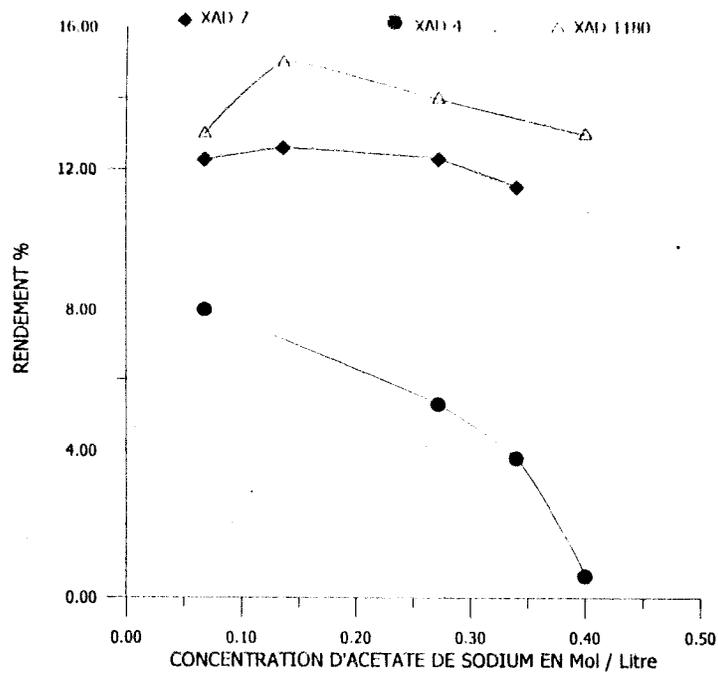


Fig. 44 Effet de l'ajout d'acétate de sodium sur le rendement d'extraction du Zinc par les trois résines imprégnées avec le D2EHPA.

IX-4. Effet du pH

La variation du pH à l'équilibre est un facteur important car il permet de déterminer si l'extraction a lieu par échange cationique ou non.

On observe sur la figure 45, que l'effet de pH est important pour les trois résines. Toutefois il demeure plus important dans l'ordre :

$$\text{XAD-1180} > \text{XAD-7} > \text{XAD-4}$$

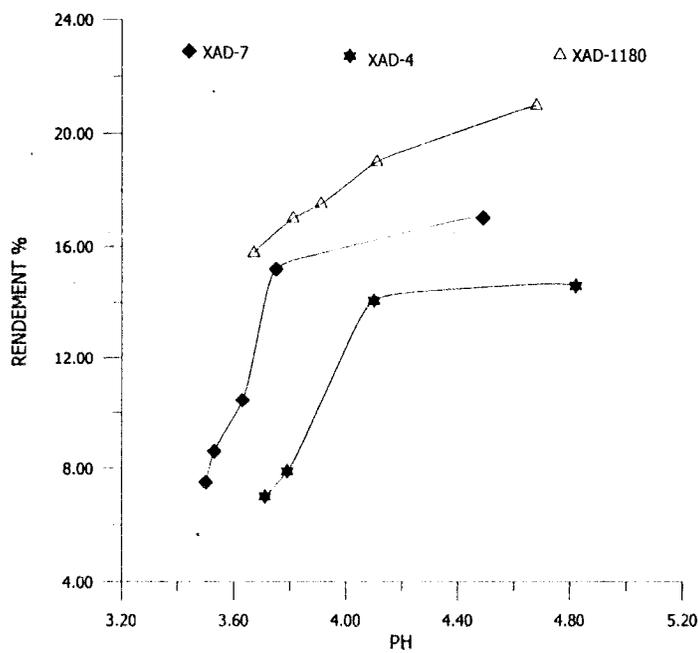
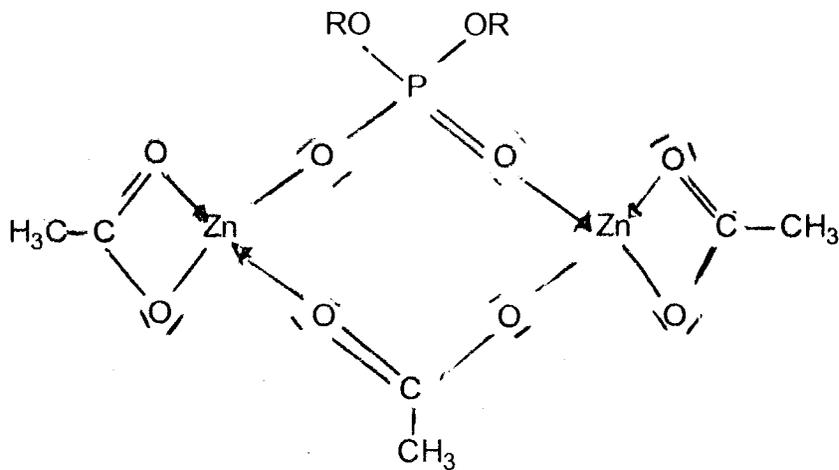


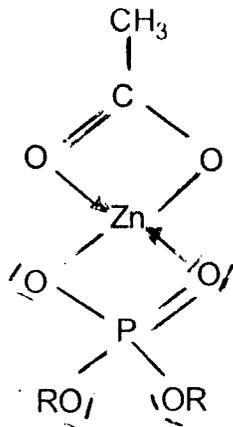
Fig. 45 Evolution du rendement d'extraction du Zinc en fonction du pH par les trois résines imprégnées du D2EHPA

IX-5. Effet de la quantité d'extractant

La XAD-1180 imprégnée présente un seul mode d'échange, de type cationique (voir équation 38), selon la figure proposée suivante :



Par contre, la XAD-7 imprégnée présente le mode d'échange cationique par le D2EHPA renforcé par la présence de l'ester lié à la résine (voir équation 30), selon la figure proposée suivante:



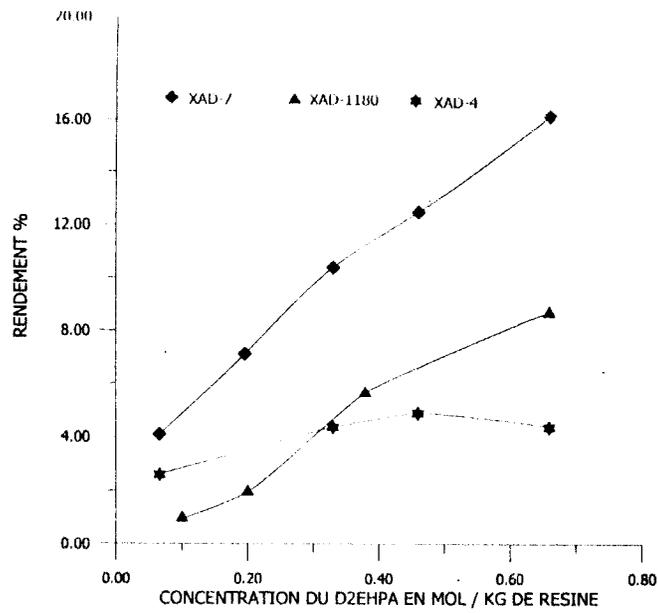


Fig. 46 Evolution du rendement d'extraction du Zinc en fonction de la concentration du D2EHPA dans les trois résines .

IX-6. Effet de la porosité des résines

Comme la porosité du squelette a été définie comme étant le volume d'eau que contient la résine à l'intérieur du squelette [4], c'est le rapport du volume des vides d'un matériau au volume total [55]. Elle est estimée en (%) volumique.

Tandis que le volume poreux spécifique est l'espace vide accessible par unité de masse, provenant des porosités intragranulaires et intergranulaires [56].

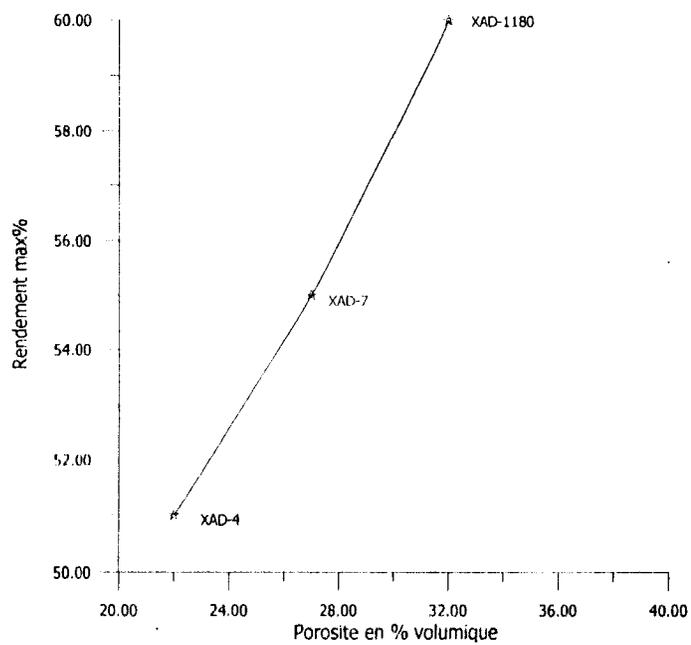


Fig.47 Effet de la porosité des trois résines sur le rendement d'extraction maximum

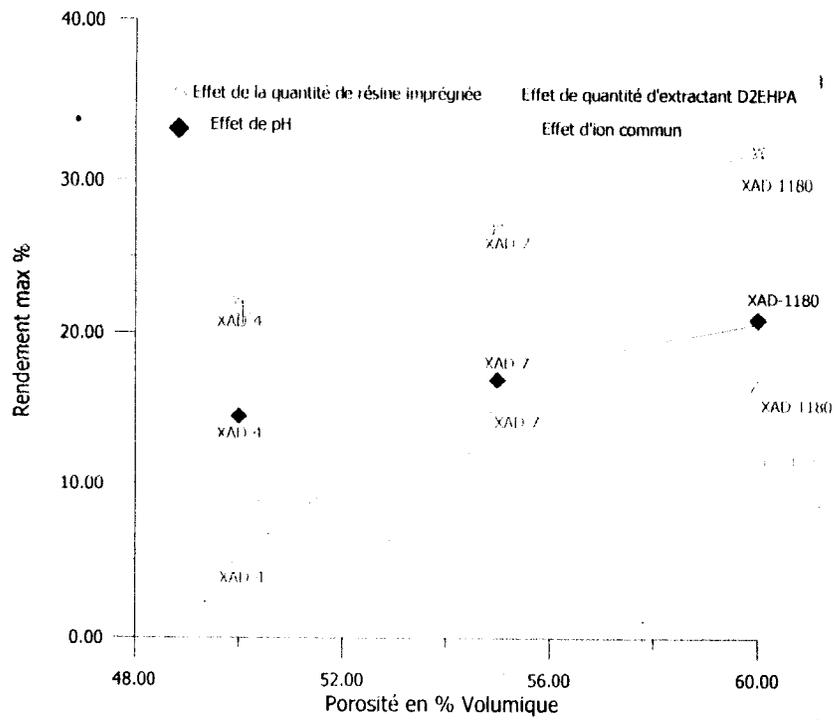


Fig.48 Influence de la porosité de chacune des trois résines sur le rendement d'extraction en fonction de divers paramètres

On peut conclure que les différents paramètres étudiés tels que le pH, la masse d'extractant, la masse de la résine imprégnée et l'ajout d'un sel commun, confirment que la porosité de la matrice est un facteur important dans l'extraction solide-liquide.

IX-7. Effet de la surface spécifique

On rappelle que la surface spécifique (m^2/g) mesure la surface accessible par unité de masse. Elle est la somme des surfaces externe et interne, c'est à dire de la surface géométrique des grains et de la surface développée par les parois des pores[10,56].

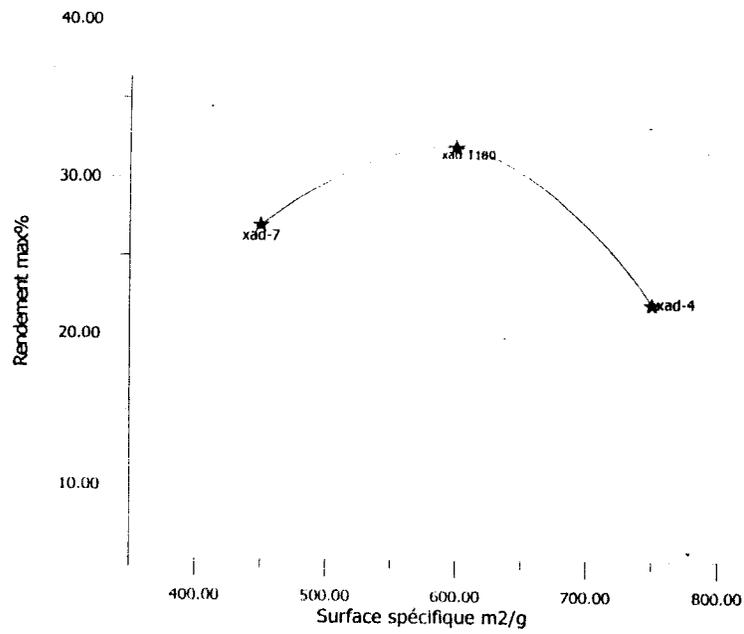


Fig. 49 Effet de la surface spécifique des trois résines sur le rendement d'extraction

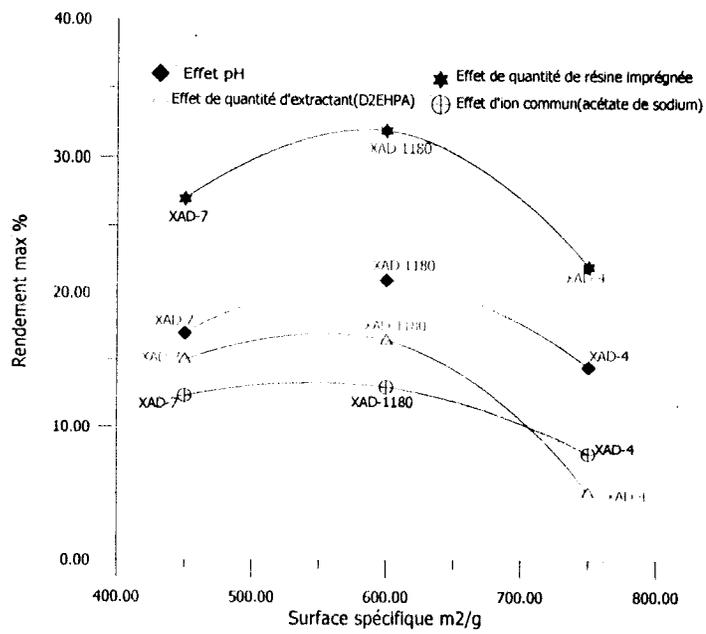


Fig. 50 Effet de la surface spécifique des trois résines sur le rendement d'extraction en fonction des paramètres étudiés

On peut conclure que la résine XAD-1180 présente une meilleure surface spécifique utile par rapport aux deux autres résines, dans nos conditions de travail.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSIONS

Au terme de cette étude, les diverses observations tout au long des expériences effectuées nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions suivantes, se rapportant à l'extraction liquide-solide du Zn(II) en milieu acétate.

1- La comparaison entre chacun des spectres FTIR des résines Amberlite XAD-7, -4 et 1180 après imprégnation avec les spectres FTIR des résines seules et du D2EHPA seul montre les déplacements, vers des nombres d'ondes plus faibles, des bandes qui caractérisent les liaisons P-OH et O-H. Le spectre FTIR de la résine imprégnée avec le D2EHPA après extraction du Zn(II) montre le déplacement vers des valeurs plus faibles des bandes caractéristiques de la liaison P-OH et de la liaison OH, ce qui laisse supposer la formation de complexes entre l'extractant et le Zn(II).

2. Le spectre RMN du ^{13}C de la résine XAD-1180 seule avec découplage du proton, à l'état solide, montre la présence de deux massifs à 43 ppm et à 127 ppm. Tandis que le spectre représentant la résine imprégnée par le D2EHPA dans le même intervalle de déplacement montre l'apparition de nouveaux pics. Le groupement éthyle du D2EHPA est celui qui est piégé dans la résine.

3. Le spectre RMN du ^{31}P de la résine imprégnée par le D2EHPA à l'état solide prouve que le D2EHPA est fixé sur la résine, sachant que les trois résines ne présentent pas d'atome de phosphore.

4. Les courbes cinétiques permettent de constater que la résine XAD-1180 imprégnée par le D2EHPA est la plus rapide dans le temps à atteindre son maximum d'extraction de Zn^{2+} , tandis que seule la XAD-4 ne présente pas un phénomène de désextraction après le temps d'équilibre.

5. Pour les trois résines le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation des quantités utilisées des résines imprégnées, mais pas avec la même intensité, ceci en effectuant les expériences dans les mêmes conditions.

6. Pour des extractions avec des masses faibles de résines imprégnées [0.1 à 0.125g], c'est l'utilisation de la XAD-4 qui est plus rentable. Lorsque les masses de résines imprégnées dépassent 0.15 g c'est la XAD-1180 qui devient plus performante.

7. La présence d'acétate de sodium [0.05 M - 0.4 M], en milieu aqueux, défavorise l'extraction de Zn^{2+} par les deux résines XAD-7 et XAD-4 imprégnées. Na^+ entre donc en compétition avec Zn^{2+} . Dans le cas de la XAD-1180, le rendement augmente lorsque la

concentration d'acétate de sodium varie de 0.07 à 0.13 M, Na^+ n'entre donc pas en compétition avec Zn^{2+} ; puis diminue de 0.13 M à 0.4 M.

8. La variation du pH du milieu aqueux est importante pour les trois résines, dans l'ordre :

XAD-1180 > XAD-7 > XAD-4

9. La XAD-1180 imprégnée présente un seul mode d'échange, de type cationique, tandis que la XAD-7 imprégnée présente le mode d'échange cationique par le D2EHPA susceptible d'être renforcé par la présence de l'ester lié à la résine.

10. Les différents paramètres étudiés tels que le pH, la masse d'extractant, la masse de la résine imprégnée et l'ajout d'un sel commun, confirment que la porosité de la matrice est un facteur important dans l'extraction solide-liquide.

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

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Habaschi, Extractive metallurgy, 2, Gordon et Breach, New york, (1970)
- [2] M..A. Awall et D. Carswell, J. chem. Rev, 66, 279 (1969)
- [3] Mémento Technique de l'eau, Tome-1, Edition du Cinquantenaire, chap. 3 (1989)
- [4] F. de Dardel, Techniques de l'ingénieur, Traité de Génie des procédés, J 2 783 p. 1-5 (1998)
- [5] G. D. Christian, Analytical chemistry, Ed John Willey and Sons, chap. 16 (1994)
- [6] R. S. Juang, Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A), Vol. 23, No. 3 , p. 353-364, (1999),
- [7] F. Mathey Actualité chimique (EC), 7, p. 19-25, (1996)
- [8] J. L. Cortina et col., Reactive & Functional Polymers 32 p. 221-229,(1997)
- [9] K. I. BENABADJI, Thèse de Magister, chimie, Univ. Oran Es-senia ,(2000)
- [10] A. Azzouz, Physicochimie des tamis moléculaires, OPU, , p. 32,(1994)
- [11] A. Warshawsky, Manuscript first received by the institution of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa on 7 December, Report, (1972)
- [12] J. L. Cortina et col., Hydrometallurgy ' 94, SCI, Chapman & Hall, p. 725-739, (1994).
- [13] Catalogue Fluka, 1997/98 chemika, biochemika analytika, A, p. 86
- [14] T. Largman et col., United States Patent, 4, 402, 917, Sept. 6, (1983)
- [15] P. K. Tewati, A. K. Singh, Talanta 56 p. 735-744, (2002)
- [16] A. Schoeneberger, Expanding the Possibilities of the Reactive-Sorption-Applications by Using the Extract.p.1- 13, (2001) .
- [17]. C. Yriex et col., Rev. Sci. Eau, 9 (3), , p. 280-281, (1996)
- [18] R. S. Juang, et J. Y. Su, Ind. Eng. Chem. Res., 31, p. 2774-2779, (1992)
- [19] K. L. Hubbard et col., Reactive & Functional Polymers 36 p. 17-30, (1998)
- [20] G..M. Ritcey et A. W. Ashbrouk, Solvent Extraction, Vol. 1,Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, 90, (1984)
- [21] A. Azzouz, M. A..Didi, Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés Ed. Gama-IASI, Roumanie, (1998)
- [22] S. Acharya et A. Nayak, Hydrometallurgy, 19, p. 319-320, (1988)
- [23] H. Shaoping, W. U. Keming et L. Zhangji, HUAXUE YU FANGSHE HUAXUE, 10(2), p. 84 -7, (1988).
- [24] S. N. Bhattacharyya et B. Ganguly, Journal of Colloid and Interface Science, 118 (1), 1519, (1987)
- [25] A. Faure, Thèse Doctorat, Sciences, université de Nancy, I, France (1987)

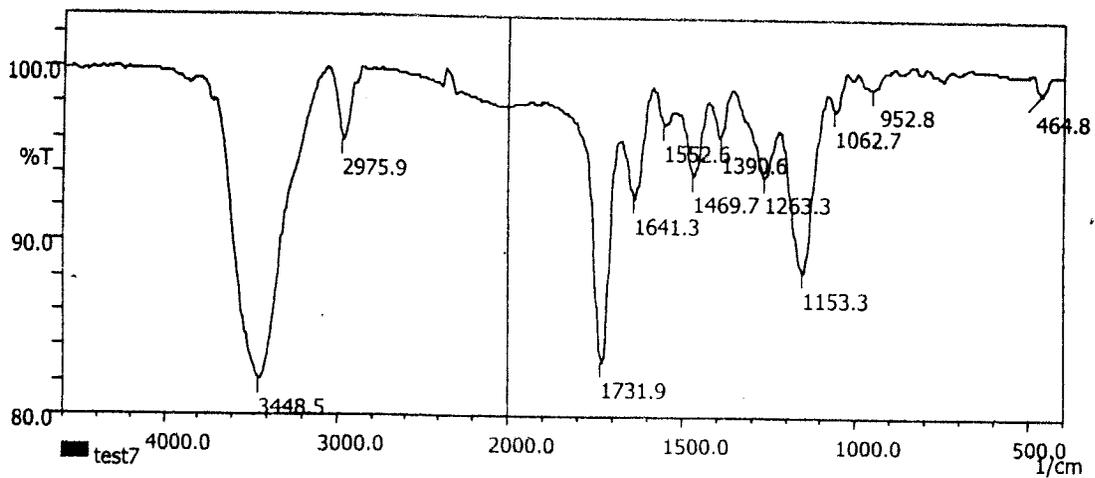
- [26] D. F. Peppard, J. R. Ferraro et G. W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, p. 231-244, (1958)
- [27] A. EliAS, Thèse Magister, HCR CDM Alger (1993)
- [28] N. Belkhouche Thèse Magister, Chimie, Univ. de Tlemcen 2001
- [29] R. S. Juang et col., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, Vol. 31, No. 12, p. 2774-2778, (1992)
- [30] S. K. Akita, T. Maeda et H. Takeuchi, *J. Chem. Eng. Jpn.* 27, p. 126-129 (1994)
- [31] S. G. Luque et M. Streat, *Hydrometallurgy*, 11, p. 227-245, (1983)
- [32] G.M. Ritcey et A. Washbrook, *Solvent extraction metallurgy*, Ed. Elsevier, Part. I. p. 87 et p. 146, (1984)
- [33] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie organique*, Vol. X Ed. Masson et Cie, Paris, p. 930-949, (1956)
- [34] K. L. Cheng, K. Ueno et T. Imamura, "Hand book of Organic analytical reagents", Ed. CRC Press INC Florida, USA, p.439, (1982)
- [35] L. Meddour, Thèse de magister, HCR CDM Alger (1993)
- [36] M. Kaid, Thèse Magister, Chimie, Univ. de Tlemcen 2001
- [37] L. Dommange, J. FLAHAUD *Précis de chimie générale et minérale tome 2*, Ed. Masson, p.494
- [38] R. B. Heslop et Robinson. *Chimie inorganique Ed. Sec.* p 789
- [39] L. Dommange et J. Flahaud, *chimie générale et minérale*, Ed. Sec. p. 156
- [40] C. Lion et al. *Soc. Chim. Belges*, 104, 515, (1995)
- [41] G. R. Palmer, I. L. Nichols, et D. C. Seidel, *Report of Investigation 8370*, United States, Department of Interior, (1979)
- [42] D. Muraviev, J. Noguerol et M. Valiente, *Hydrometallurgy* 44, p.331-346, (1997)
- [43] O. N. Kononova et col., *Acta Hydrochim. hydrobiol.* 25 4 p. 208-212, (1997)
- [44] B. A. Moyer et col., *Analytical Chemistry*, Vol. 65, No. 23, p. 3389-3395, (1993)
- [45] B. K. Esser et col., *Anal. Chem.*, 66, p. 1736-1742, (1994)
- [46] J. S. Kim et col. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, p. 544-550, (1999)
- [47] M. Kh. Umarakhunov et col., *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 68, No. 1, p. 159-160, (1994)
- [48] D. Muraviev et col., *Anal. Chem.*, 69, p. 4234-4241, (1997),
- [49] A. Seubert et col., *Journal of Chromatography A*, 782, p. 149-157, (1997)
- [50] M. Murakami et col., *Anal. Commun.*, 36, p. 185-188, (1999)
- [51] H. Egawa et col., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33, p. 1993-2005, (1987)
- [52] M. Traving et col. *Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik*, Gottlieb-Daimler-Strabe Kaiserslautern University, Kaiserslautern, Germany

- [53] A.I. Vogel, A Text Book of Analysis, Quantitative Inorganic Analysis, Chapitre IV, Longmans, London, , p. 433-434, (1961)
- [54] V. Alexeev, Analyse Quantitative, Edition Mir, Moscou, Chapitre VIII, p. 476, (1980)
- [55] Dictionnaire Le petit Larousse illustré 2002
- [56] V. Perrichon, Journal de la S. A. C., Actes du deuxième colloque Franco-Maghrebin de catalyse, V. 3S, N° 1 Ed. M. M. Bettahar, A.Azzouz, J. Barbier, p. 2, (1993)

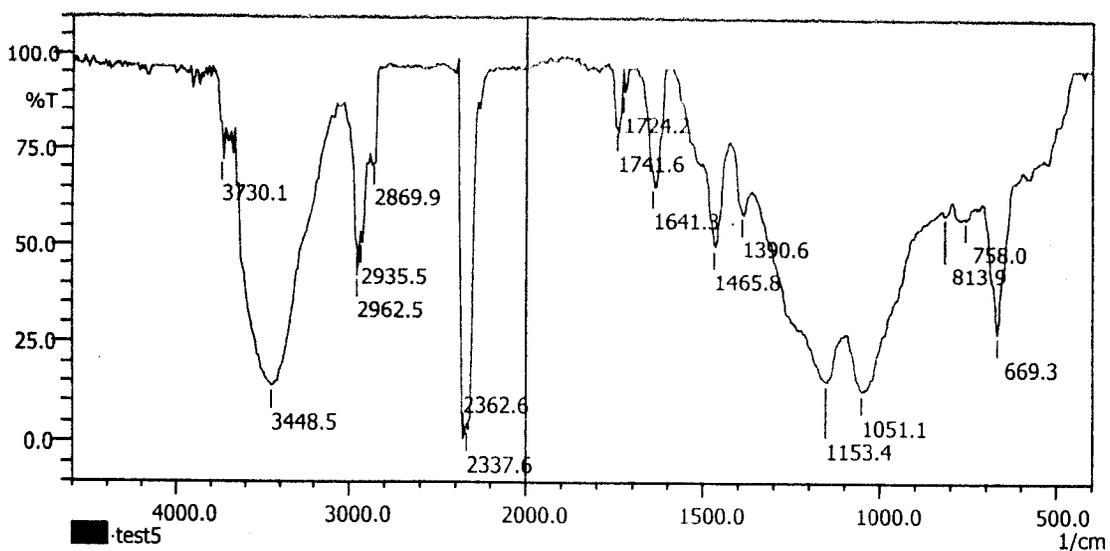
ANNEXE



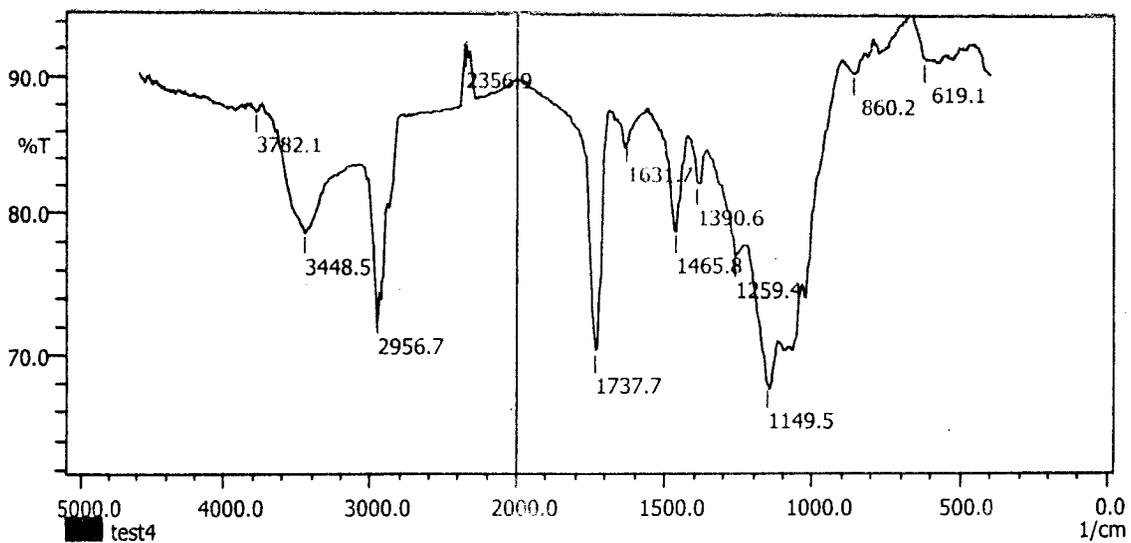
ANNEXE - 1 -



Spectre FTIR de la
RESINE XAD 7

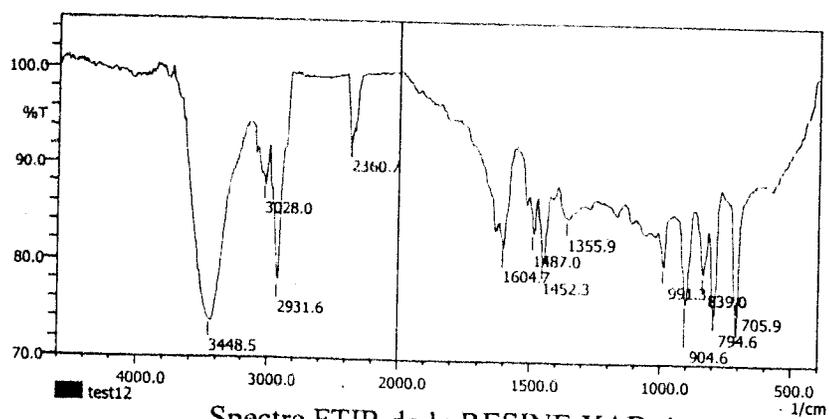


Spectre FTIR de la XAD 7-HR (imprégné avec le D2EHPA)
avant extraction

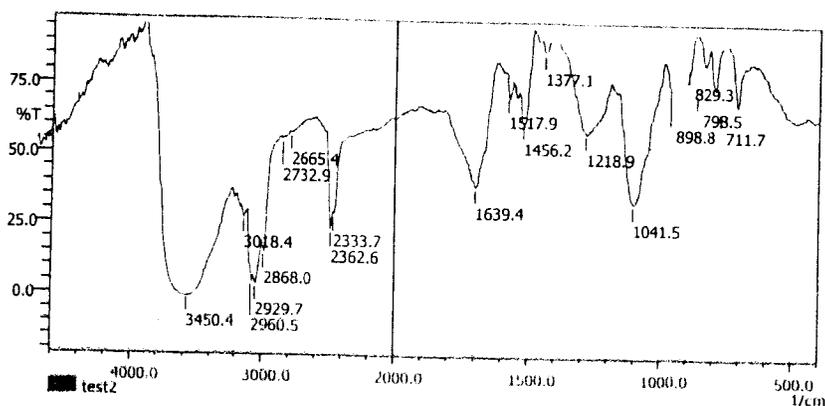


Spectre FTIR de la XAD 7 avec le D2EHPA et le zinc(II), récupéré

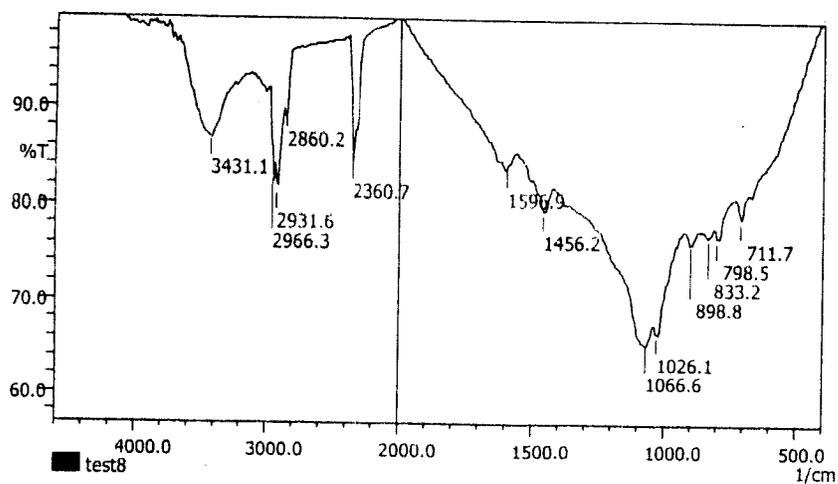
ANNEXE - 2 -



Spectre FTIR de la RESINE XAD-4

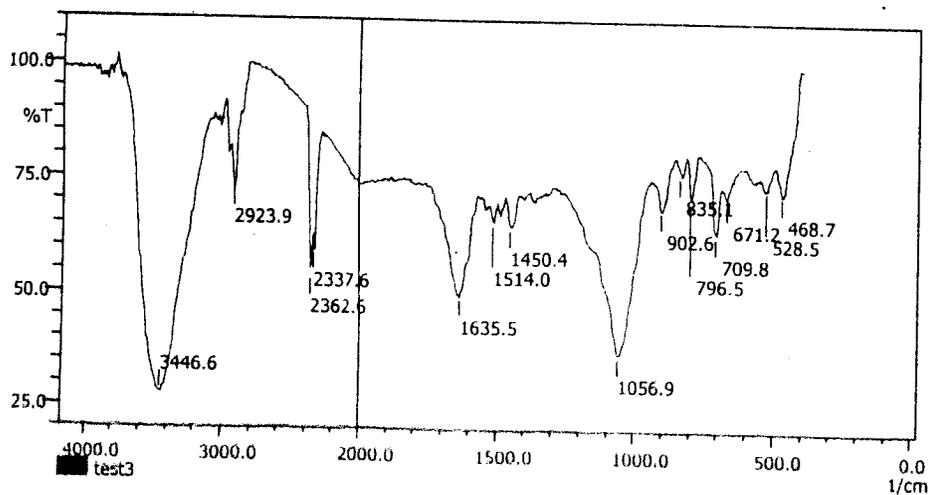


Spectre FTIR XAD 4 IMPREGNEE PAR LE D2EHPA

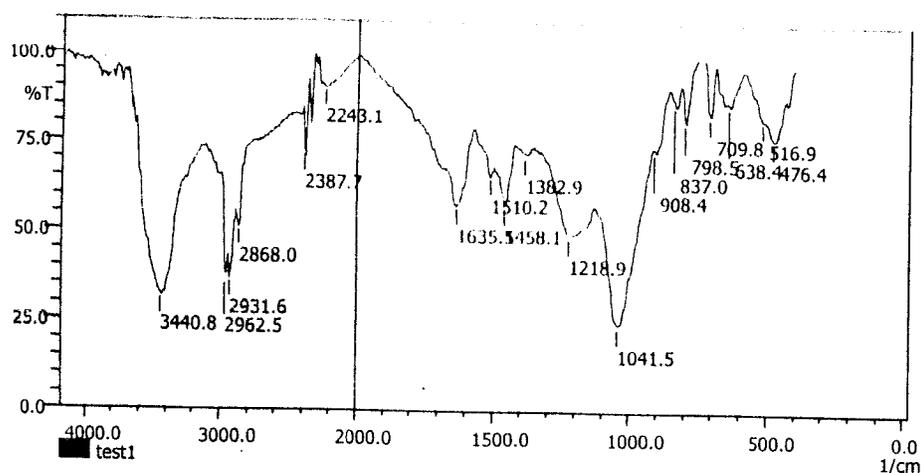


Spectre FTIR de la XAD 4 + D2EHPA + Zn(II) (après extraction)

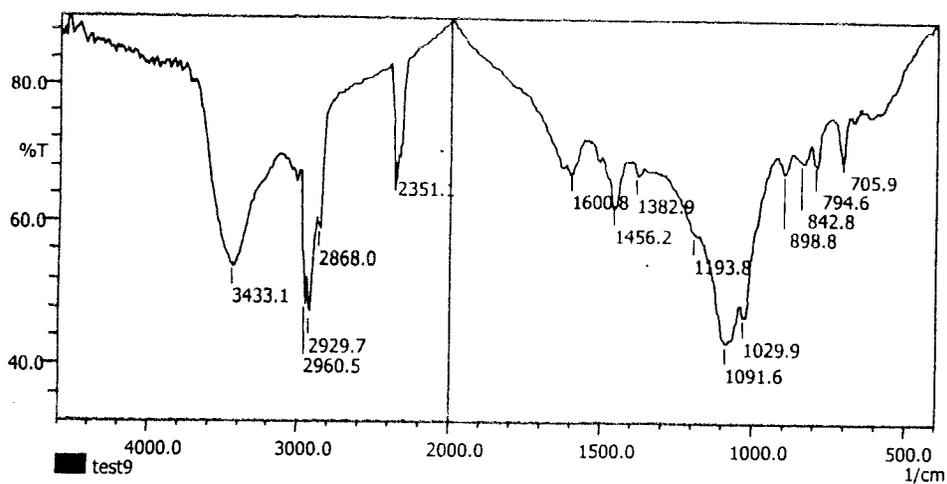
ANNEXE - 3 -



Spectre FTIR de la Résine XAD 1180



Spectre FTIR de la XAD 1180 HR (imprégné par le D2EHPA), avant extraction

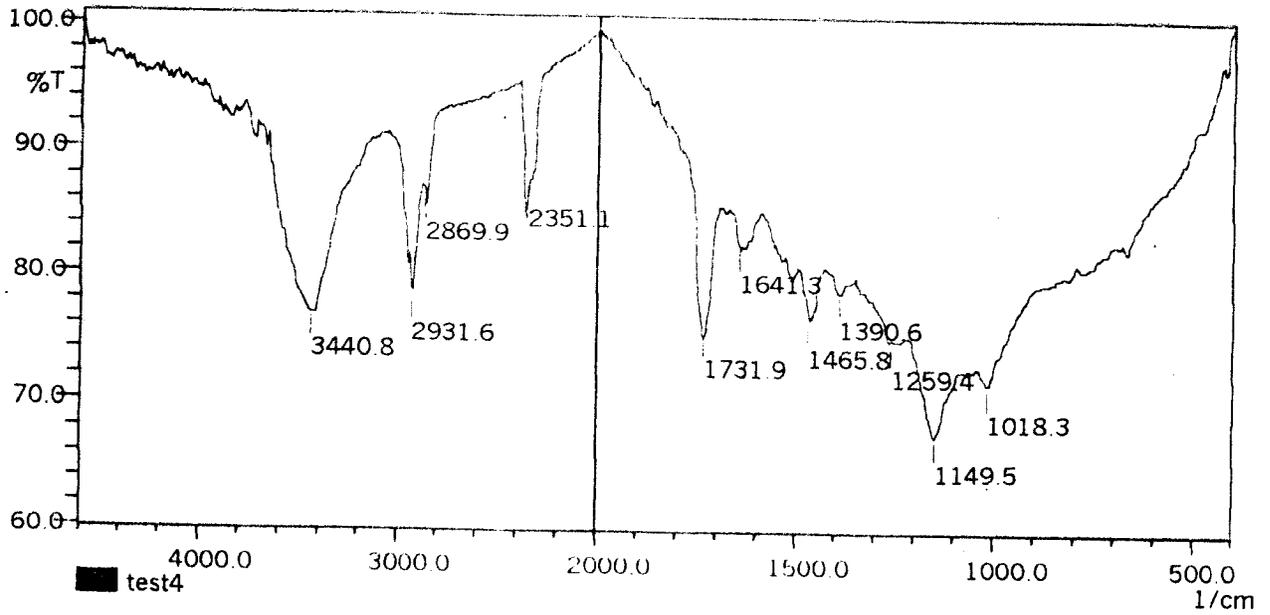


Spectre FTIR de la XAD 1180 imprégnée par le D2EHPA et par Zn(II)
(après extraction)

ANNEXE - 4 -

SPECTRE FTIR DE LA XAD-7 APRES EXTRACTION

XAD-7+D2EHPA+TOPO

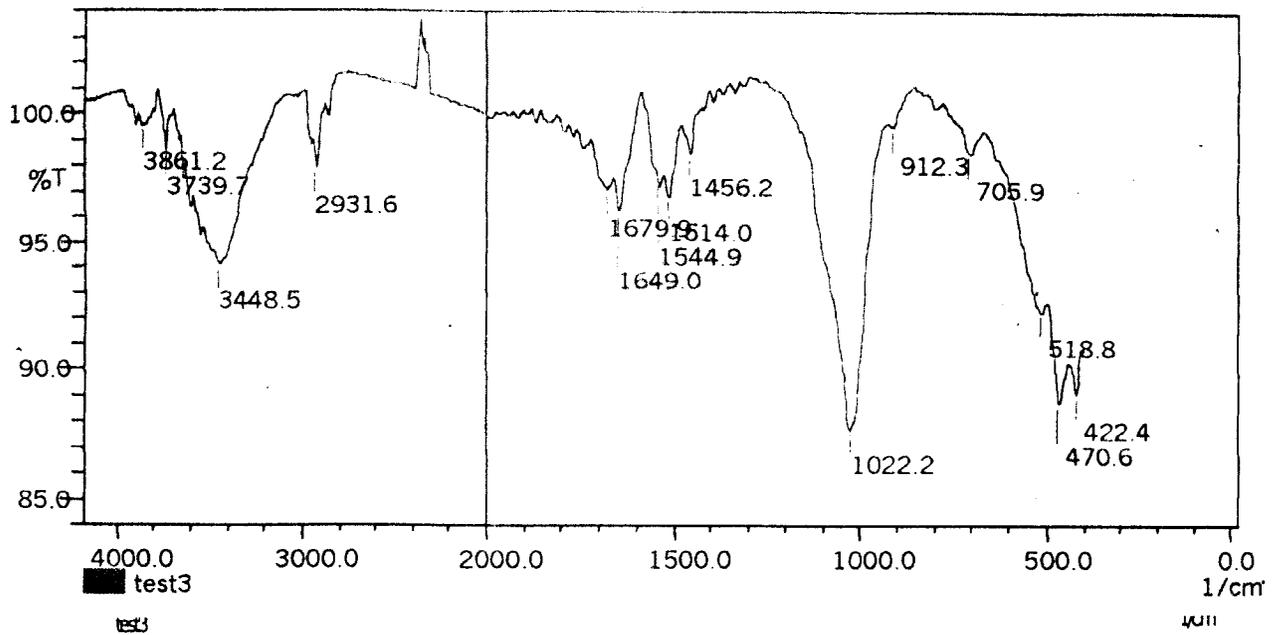


XAD7 récupérée D/T

ANNEXE - 5 -

SPECTRE FTIR DE LA XAD-4 APRES EXTRACTION

XAD-4+D2EHPA+TOPO

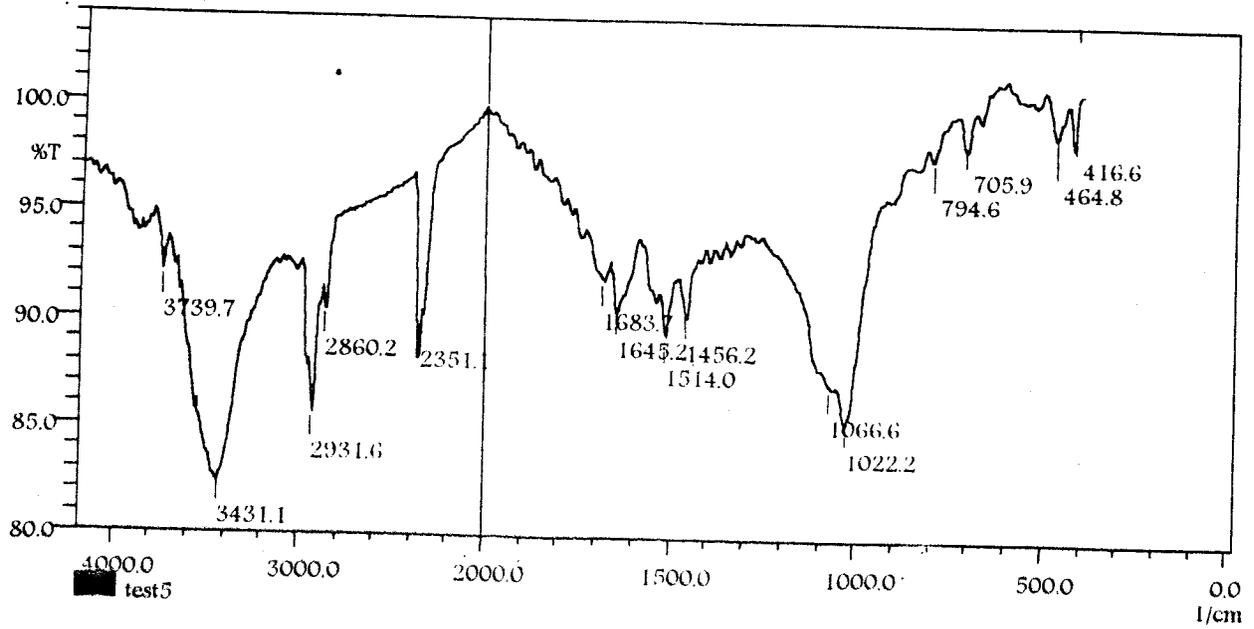


XAD4-récupérée D/T

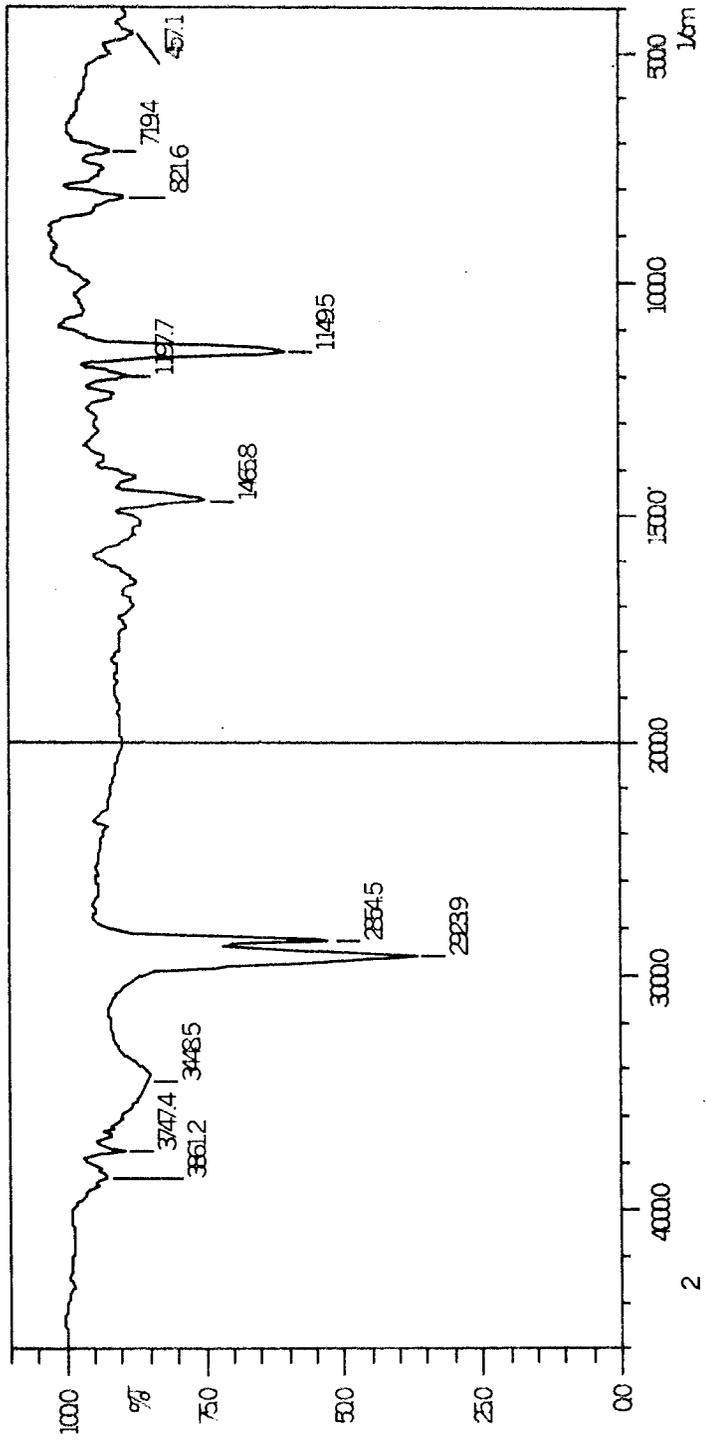
ANNEXE - 6 -

SPECTRE FTIR DE LA XAD-1180 APRES EXTRACTION

XAD-1180+D2EHPA+TOPO



XAD1180 récupérée



SPECTRE FTIR DE
TOPO

2