

N°d'ordre:20/2008-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARI BOUMEDIENE»

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
EN CHIMIE

Spécialité : **Chimie et Physique des Matériaux inorganique**

Par: **FEZANI Ouahiba**

Thème

**ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA RESINE AMBERLYST 15
EN PRESENCE D'IONS METALLIQUES ET DE SOLVANTS
ORGANIQUES POLAIRES**

Soutenu le 21/07/2008, devant le jury composé

Mr. A. BOUGUELIA

Professeur (U.S.T.H.B.)

Président

Mr. M. AMARA

Maître de conférences (U.S.T.H.B.)

Directeur de thèse

Mr. D.E AKRETCHÉ

Professeur (U.S.T.H.B.)

Examineur

Mr. A. SAHMOUNE

Professeur (U.M.M.T.O)

Examineur

Mme. H. SAOULI GOUALEM

Maître de conférences (U.S.T.H.B.)

Examineur

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé, au laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie inorganique moléculaire, sous la direction de Monsieur M. AMARA, Maître de conférences à l'USTHB, Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude et mes plus vifs remerciements les plus respectueux, pour avoir dirigé ce travail et de m'avoir aidé par ses conseils judicieux.

Je remercie Monsieur H. KERDJOU DJ, professeur à l'U.S.T.H.B et directeur de notre laboratoire de m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour sa sympathie.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur A. BOUGUELIA, Professeur à l'U.S.T.H.B, qui m'a fait l'insigne honneur de présider le jury d'examen de ce mémoire et qui a accepté d'apporter un jugement avisé sur ce travail.

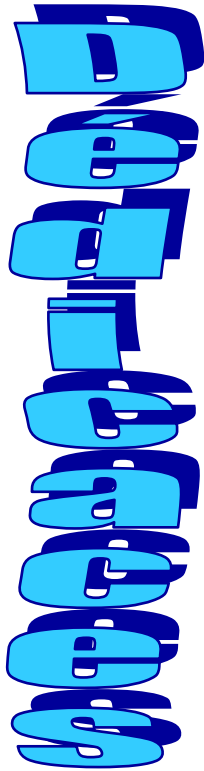
Je suis reconnaissante à Messieurs, D. E. AKRETCHÉ Professeur à l'U.S.T.H.B, A. SAHMOUNE, Professeur à l'U.M.M.T.O et Madame H. SAOUILI GHOUALEM, Maître de conférences à l'USTHB pour avoir accepté d'apporter leurs jugements, des remarques et des commentaires avisés à ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur O. Arous Maître de recherches au CRAPC pour son aide et ses conseils.

Je remercie également tous les membres du laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie inorganique moléculaire.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé et encouragé à mener à terme ce travail, ainsi que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation et particulièrement Monsieur O. BENALI-BAÏTICHE.

Enfin, mes remerciements les plus particuliers vont à mon mari Ramdane pour sa présence à mes côtés et pour ses encouragements durant tout mon travail.



Ce modeste travail est dédié particulièrement à :

☪ La mémoire de ma très chère sœur
NASSIMA,

☪ **Mes très chers parents,**

☪ **Mes chers frères : Djamel, Farid et Karim,**

☪ **Mon très cher mari Ramdane,**

☪ ***Ma famille et ma belle famille,***

☪ **Toutes mes amies.**

SOMMAIRE

[illegible]

I.2.2 Capacité d'échange.....	20
I.2.2.1 Capacité totale.....	20
I.2.2.2 Capacité utile.....	20
I.2.2.3 Détermination de la capacité.....	20
I.2.3 Stabilité.....	21
I.2.3.1 Stabilité chimique.....	21
I.2.3.2 Stabilité thermique.....	21
I.2.3.3 Stabilité mécanique	22
I.2.3.4 Stabilité osmotique.....	23
I.2.3.5 Résistance au séchage.....	23
I.2.4. Empoisonnement des résines.....	23
I.2.5. Densité.....	23
I.2.6. Gonflement.....	24
I.2.7. Rétention d'humidité.....	25
I.2.8. Granulométrie.....	26
I.3. PHENOMENE D'ECHANGE D'IONS.....	27
I.3.1. Mécanisme d'échange.....	27
I.3.2. Cinétique d'échange.....	27
I.3.3. Réaction d'échange.....	29
I.3.4. Charge d'une résine.....	29
I.3.5. Constante d'échange.....	29
I.3.6. Coefficient et courbe de partage.....	30
I.3.7. Coefficient de sélectivité ou facteur de partage.....	31
I.3.8. Equilibre de Donnan.....	31
I.3.8. 1 Sorption des non électrolytes.....	31
I.3.8. 2. Sorption des électrolytes et Equilibre de Donnan.....	31
I.3.9. Mise en œuvre de l'échange d'ions.....	32
I.3.9.1. Méthode en batch.....	32
I.3.9.2.Méthode en continue.....	32
I.3.9.3. Fixation.....	32
I.3.9.4. Elution.....	32
I.3.9.5. Détassage ou lavage à contre courant.....	33
I.3.9.6. Régénération pour les échangeurs de cations.....	33

I.3.9.7. Régénération pour les échangeurs d'anions.....	33
I.3.9.8. Rinçage.....	33
I.3.9.9. Changement de solvant.....	33
I.3.10. Equilibre d'échange d'ions en présence d'agents complexants.....	34
I.3.11. Métaux lourds.....	35
I.3.11.1.Caractéristiques des cations étudiés (Cuivre (II), Zinc (II) et Nickel (II) lors de l'échange ionique.....	35
I.3.11.2. Effets sur la santé et impacts sur l'environnement.....	36

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE : PRODUITS UTILISES ET METHODES D'ANALYSES

II.1. PRODUITS UTILISES.....	38
II.1.1. La résine échangeuse de cation.....	38
II.1.2. Solvants utilisés.....	39
II.1.3. Produits de modification de la surface de résine.....	39
II.1.3.1. Le polyéthylèneimine.....	39
II.1.3.2. Tris (2-Ethylhexyl) Phosphate.....	40
II.1.4. Autres produits.....	41
II.2. MATERIELS UTILISES.....	41
II.3. METHODES EXPERIMENTALES.....	41
II.3.1. Prétraitement de la résine.....	41
II.3.2. Mise en œuvre de l'échange d'ions.....	41
II.3.3. Imprégnation de la résine avec des ligands chelatents.....	42
II.4. METHODES D'ANALYSES.....	43
II.4.1. Suivi de la fixation par des mesures du pH.....	43
II.4.2 Suivi de l'échange ionique par des mesures conductimétriques.....	43
II.4.3. Suivi de l'échange ionique par spectrophotométrie d'absorption atomique.....	44

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION.....	45
III.2 fixation par la méthode en continu (en colonne)	45

III.2.1. Influence de la quantité des ions métalliques.....	45
III.2.2. La nature du solvant.....	47
III.2.2.1. Mélange (eau –méthanol).....	47
III.2.2.2 Mélange (eau –éthanol).....	48
III.2.2.3. Mélange (eau –Propan-2-ol).....	48
III.3. Fixation par la méthode statique(en Batch).....	49
III.3.1. Fixation en milieu aqueux.....	49
III.3.1.1. Influence de la concentration initiale.....	49
III.3.1.2. Influence du temps de contact	52
III.3.1.3. Influence de la quantité de la résine.....	53
III.3.1.4. Influence du pH	55
III.3.2. Fixation En Milieu Non Aqueux.....	56
III.3.2.1. Influence du temps de contact.....	56
III.3.2.2. Nature du solvant.....	60
III.3.3. Coefficient de partage.....	63
III.3.4 Coefficient de sélectivité.....	64
III.4. IMPREGNATION DE LA RESINE.....	64
III.4.1. Résines imprégnées.....	64
III.4.2. Caractérisation des résines imprégnées.....	65
III.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier.....	65
III.4.4. Etude de la fixation des ions métalliques.....	71
III.4.4.1. Influence du temps de contact (milieux aqueux).....	71
III.4.4.2. Influence de la nature de l'agent d'imprégnation.....	72
III.4.4.3. Influence de la nature du solvant.....	74
III.5. Mise au point d'une procédure de traitement par élution.....	75
III.5.1. Elution des ions métalliques par l'acide chlorhydrique	75
III.5.2. Elution des ions métalliques par des ligands.....	76
CONCLUSION GENERALE.....	81
BIBLIOGRAPHIE.....	82

LISTE DES FIGURES

Figures	Page
Fig.I.1. Polycondensation phénol- formol	7
Fig.I.2. Copolymérisation du styrène en présence de divinylbenzène	8
Fig.I.3. Exemple d'obtention de squelette polyacrylique	9
Fig.I.4. Résine PSS (Polystyrène Sulfonique) fortement acide	10
Fig.I.5. Obtention d'une résine carboxylique ou faiblement acide par hydrolyse d'un squelette polyacrylique	11
Fig.1.6. Réaction de Friedel et Crafts (Chlorométhylation du polystyrène)	13
Fig.I.7. Deuxième étape de la préparation de résines échangeuses d'anions polystyrénique.	14
Fig.I.8. Préparation de résines échangeuses d'anions polyacryliques	16
Fig.I.9. Exemple de groupes fonctionnels chélatants.	17
Fig.I.10. Structure schématique des mailles des résines de type gel macroporeuse	19
Fig.I.11. Réaction de dégradation d'Hoffman	22
Fig.I.12. Variation de rétention d'eau par rapport au taux de réticulation d'une résine de polystyrène sulfonée sous forme Na^+ , de type gel.	26
Fig.I.13. Echange $(\text{H}^+)_R$ avec $(\text{Na}^+)_S$: (R et S symbolisent la résine et la solution).	27
Fig.I.14. Diffusion à travers un film et au sein d'une particule	28
Fig.I.15. Courbe de partage d'un élément M	30
Fig.II.1. Structure développée du polyéthylèneimine ramifiée	40
Fig. II.2. Structure développée du Tris (2-Ethylhexyl) phosphate	40
Fig.III.1. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en mode continu en fonction du volume total versé (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de la résine 1 g).	46
Fig.III.2. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixés sur l'Amberlyst 15 en mode continu en fonction des fractions de volumes versé (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de la résine 1 g).	46
Fig.III.3. Effet de la nature du solvant contenant le mélange des ions métalliques sur le taux de fixation en mode continu pour le mélange (eau-méthanol).	47
Fig.III.4. Effet de la nature du solvant contenant le mélange des ions métalliques sur le taux de fixation en mode continu pour le mélange (eau-éthanol).	48
Fig.III.5. Effet de la nature du solvant contenant le mélange des ions métalliques sur le taux de fixation en mode continu pour le mélange (eau-propan-2ol).	48

Figures	Page
Fig.III.6. Histogramme représentant les concentrations initiales ainsi que les concentrations restantes pour les solutions de 0.5 ,0.75, 1 et 5 mmol/l de CuSO ₄ .	50
Fig.III.7. Histogramme représentant les concentrations initiales ainsi que les concentrations restantes pour les solutions de 0.5, 0.75, 1 ,5 mmol/l de NiSO ₄ .	50
Fig.III.8. Histogramme représentant les concentrations initiales ainsi que les concentrations restantes pour les solutions de 0.5, ,0.75, 1 ,5 mmol/l de ZnSO ₄ .	51
Fig.III.9. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixés sur l'Amberlyst 15 en fonction de la concentration initiale des métaux (temps de contact 24h; quantité de résine 1 g)	51
Fig.III.10. Effet du temps de contact sur l'échange ionique de Ni ²⁺ Zn ²⁺ et Cu ²⁺ sur la résine Amberlyst 15 (concentration initiale, 5×10^{-3} M; quantité de résine, 1 g ; volume 20 ml).	53
Fig.III.11. Effet de la quantité de la résine sur l'échange ionique de Ni ²⁺ , Zn ²⁺ et Cu ²⁺ (Concentration initiale des métaux : 5×10^{-3} M; volume : 20 ml).	54
Fig.III.12. Effet du pH sur l'échange ionique de Ni ²⁺ , Zn ²⁺ et Cu ²⁺ (Concentration initiale des métaux : 5×10^{-3} M; volume : 20 ml).	55
Fig.III.13. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en fonction du temps (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de résine 1 g ; volume, 20 ml ; Solvant, eau/méthanol (75/25)).	56
Fig.III.14. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en fonction du temps (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de résine 1 g ; volume, 20 ml ; Solvant, eau/éthanol (75/25)).	57
Fig.III.15. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en batch en fonction du temps (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de résine 1g ; volume : 20 ml ; Solvant, eau/ isopropanol (75/25)).	57
Fig.III.16. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en batch en fonction du temps (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de résine 1 g ; volume : 20 ml eau/méthanol (50/50)).	58
Fig. III.17. Quantités de Ni(II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en fonction du temps (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de résine 1g ; volume : 20 ml eau/éthanol (50/50)).	59
Fig. III.18. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en fonction du temps (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de résine 1 g ; volume : 20 ml.). Solvant, eau/ isopropanol (50/50)).	59

Figures	Page
Fig.III.19. Histogramme représentant les résultats de la fixation des ions métalliques en fonction de la nature de solvant : eau/alcool (75/25).	60
Fig.III.20. Cinétique de fixation des ions métalliques sur la résine Amberlyst 15 en fonction de la nature du solvant pour le mélange eau/alcool (75/25).	60
Fig.III.21. Histogramme représentant les quantités fixées des ions métalliques en fonction de la nature du solvant	61
Fig.III.22. Cinétique de fixation des ions métalliques sur la résine Amberlyst 15 en fonction de la nature du solvant pour le mélange eau/alcool (50/50).	62
Fig.III.23. Illustration de la solvation du cation (M^{2+}) comme le nickel en utilisant l'eau comme solvant, ou des mélanges eau- alcool	63
Fig.III.24. Spectre FT IR de la résine Amberlyst 15 non imprégnée	66
Fig.III.25. Spectre FT IR du PEI	67
Fig.III.26. Spectre FT IR de la résine Amberlyst 15 imprégnée avec le PEI	68
Fig.III.27. Spectre FT IR du TEHP	69
Fig.III.28. Spectre FT IR de la résine Amberlyst 15 imprégnée avec le TEHP	70
Fig.III.29. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en batch en fonction du temps (résine imprégnée avec le PEI)	71
Fig.III.30. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en batch en fonction du temps (résine imprégnée avec le TEHP)	71
Fig.III.31. Histogramme représentant les quantités fixées des ions métalliques en fonction	72
Fig.III.32. Schéma du traitement successif du mélange des ions métalliques par les résines imprégnées avec le PEI, TEHP et la résine non imprégnée.	73
Fig.III.33. Quantités des ions métalliques en solution en fonction de l'agent d'imprégnation	73
Fig.III.34. Histogramme représentant les quantités fixées des ions métalliques en fonction de la nature du solvant (Imprégnation avec le PEI)	74
Fig.III.35. Histogramme représentant les quantités fixées des ions métalliques en fonction de la nature du solvant (Imprégnation avec le PEI)	74
Fig.III.36. Elution Ni (II), Zn(II) et Cu(II) par HCl	76
Fig.III.37. Elution Ni (II), Zn(II) et Cu(II) par le SODIUM SALICYLATE	77
Fig.III.38. Elution Ni (II), Zn(II) et Cu(II) par l'acide citrique	78
Fig.III.39. Spectre FTIR de la résine Amberlyst 15 après élution avec le PEI	78
Fig.III.40. Elution Ni (II), Zn(II) et Cu(II) par le PEI	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Page
Tableau I.1 : Les différentes propriétés des trois métaux (Cu, Zn et Ni)	36
Tableau II.1 : Principales caractéristiques de la résine Amberlyst 15 utilisée	38
Tableau II.2 : Propriétés de différents solvants utilisés	39
Tableau II.3 : Les valeurs de conductivité de quelques ions	44
Tableau III.1: Influence de la concentration sur la fixation des ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+})	49
Tableau III.2: Influence du temps de contact résine-solution sur la fixation des ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+})	52
Tableau III.3 : Pourcentage de fixation des ions métalliques en fonction de la quantité de résine.	54
Tableau III.4 : Coefficient de partage des ions métalliques	63
Tableau III.5 : Coefficient de sélectivité des ions métalliques	64
Tableau III.6 : Logarithmes des constantes de stabilité des complexes de Cu , Ni et Zn avec l'ion $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$	76
Tableau III.7: Logarithmes des constantes de stabilité des complexes de Cu , Ni et Zn avec l'ion CITRATE	77
Tableau III.8 : Pourcentages d'élution par rapport à la quantité fixée.	80

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation, le stockage et le rejet imparfaitement contrôlés de composés chimiques ont fortement contribué à l'évolution de la pollution. En effet, durant ces dernières décennies on a enregistré une augmentation considérable de la quantité de déchets industriels du fait des milliers de différentes Substances produites dans le monde et qui, en grande partie, ont un impact nocif sur la nature et l'environnement [1-3]. C'est ce qui incite actuellement, les gouvernements et les chercheurs, à s'intéresser de plus en plus aux différents moyens permettant d'assurer la protection de la biosphère. Avec l'accroissement de la population mondiale, on peut dire sans risque d'erreur que la lutte contre la pollution sera perpétuelle [4].

Les plus dangereux des déchets industriels sont notamment ceux contaminés par les ions des métaux lourds (boues résiduaire, déchets liquides, etc.) Ou des particules radioactives (telles que les résines utilisés dans les stations d'énergie atomique).

Nous nous intéressons particulièrement à la pollution par des ions des métaux lourds. Cette dernière peut être d'origine naturelle (éruption volcanique, érosion des roches, etc.) ou industrielle (traitement de surface, de minerais, etc.) [5]. Un autre danger consiste dans la transmission de la pollution par la chaîne alimentaire (poissons et crustacés contaminés par le cadmium, le zinc, le cuivre, le nickel...etc.). Les effets nocifs des métaux lourds sur les êtres vivants et les autres corps biologiques font qu'il est intéressant, voire indispensable, d'envisager des possibilités de séparation et de récupération de ces métaux [6].

Les séparations au moyen des méthodes relativement récentes est en constante amélioration, telles que la précipitation chimique, osmose inverse, électrodialyse, électrodéionisation et plusieurs adsorbants peu coûteux tels que les charbons actifs, [7, 8]. Cependant les résines échangeuses d'ions, constituent un moyen indispensable, voire irremplaçable, lorsqu'il s'agit de la séparation de corps voisins ou de traces [9].

La présente étude consiste à illustrer l'application de l'échange d'ions sur une résine dénommé Amberlyst 15 à la fixation des ions métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} dont les propriétés sont comparable, en présence de l'eau et de solvants organiques polaires (méthanol, éthanol et propan-2-ol) puis l'élution sélective en utilisant quelques réactifs complexants.

Le présent mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre porte sur l'aspect théorique des échangeurs d'ions et des résines échangeuses d'ions ; il rappelle les lois fondamentales sur les échangeurs d'ions et les différents types et établit les équations qui permettent de calculer les différents paramètres d'échange.

Le deuxième chapitre traite l'aspect expérimental, à savoir la description et la préparation des équipements nécessaires ainsi que le mode opératoire (conditions et profils expérimentaux) des techniques utilisées.

Le chapitre III est consacré aux résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations inhérentes où l'influence de différents paramètres (temps de contact ; quantité de la résine, nature du solvant ; influence de l'agent d'imprégnation). A ce chapitre s'attellent les principales conclusions dégagées.

Chapitre I

I.1.GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

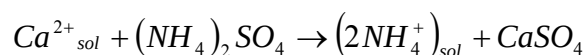
I.1.1. Echange d'ions.

On réserve le terme échange d'ions au processus d'échange d'ions de même signe entre une solution électrolytique et un matériau solide et insoluble dit "échangeur d'ions" [10].

I.1.2. Historique

L'échange d'ions est un phénomène très courant dans la nature et il est paradoxal de constater qu'il est resté longtemps ignoré des chimistes aux yeux de qui les réactions ne pouvaient avoir lieu qu'entre espèces dissoutes.

La découverte de l'échange d'ions date du milieu de XIX^e siècle [11] : c'est l'échange d'ions dans le domaine minéral qui a fait l'objet des premières publications. Sur une observation de **THOMSON** concernant l'échange de cations dans le sol, **WAY** a démontré qu'il s'agissait d'une réaction des silicoaluminates et en a donné le premier mécanisme correct. Il expliquait la fixation du sulfate d'ammonium dans le sol :



Ces échanges ont évidemment une importance primordiale en agriculture et ont joué un rôle important dans l'évolution géologique des terrains [12]. Pendant longtemps les seuls exemples connus ont été des réactions appelées alors échange de bases, mettant en jeu des cations. On a étendu l'observation originale à divers silicoaluminates du groupe des zéolites. Le plus anciennement employé fut le sable vert ou glauconie qui servait déjà à l'adoucissement de l'eau [10].

Ces minéraux sont des cristaux à structure lacunaire ou lamellaire et l'on pouvait supposer que les ions mobiles se localisaient dans leurs interstices. La préparation de silicoaluminates synthétiques colloïdaux actifs en 1905 par **GANS** pour l'adoucissement de l'eau chargée en ions métalliques nous apporte le premier exemple de gel échangeur d'ions et montre que, comme dans les gels organiques, la structure chimique est seule responsable du phénomène et qu'il n'est nullement nécessaire d'avoir une structure cristalline déterminée [11]. Malheureusement les échangeurs minéraux sont décomposés en solutions acides ; aussi leur emploi est restreint à l'échange de cations autre que l'hydrogène.

En outre il n'y a pas d'échangeurs d'anions minéraux pratiquement utilisables, quoique certaines apatites possèdent cette propriété.

L'emploi de cette réaction a donc été limité pendant très longtemps, jusque vers 1940, à la permutation (adoucissement) de l'eau et de quelques liquides industriels comme le jus de betterave. C'est encore maintenant sa principale application mais les possibilités ont été considérablement étendues par la découverte des échangeurs organiques stables en milieu acide ou basique et capables d'échanger les ions les plus divers.

Maintenant on peut considérer l'échange d'ions comme un procédé de base de la chimie. Les principales étapes ayant permis d'atteindre ce résultat sont les suivantes.

C'est en 1934 qu'on a découvert que la sulfonation des lignites donnait des composés insolubles capables d'échanger les ions H^+ . Cette propriété est due aux groupements $-SO_3H$ résultant de la sulfonation mais aussi aux fonctions acides organiques $-COOH$ provenant d'une oxydation parallèle et nous trouvons là les deux groupes fonctionnels les plus usuels. Vers la même époque ont été étudiées les propriétés d'échangeurs d'anions du noir d'aniline et la première installation expérimentale de désionisation de l'eau mise en marche [10].

Les macromolécules citées jusqu'à présent sont soit des produits naturels (lignite), soit des composés résultant de condensation non contrôlée (noir d'aniline).

L'étape finale a été la synthèse de macromolécules échangeuses d'ions de structure connue et contrôlable. Les résines de condensation (type phénol-formol) d'Adams et Holmes datent de 1934 également et furent commercialisées par l'I.G.Farben.

C'est en 1944 que d'Alelio a inventé la première résine à base de polystyrène ; deux ans plus tard, Mc Burney produisait les échangeurs d'anions correspondants, par chlorométhylation et amination du même type de squelette.

Les échangeurs d'anions connus jusqu'alors étaient faiblement basiques et ne fixaient que les acides minéraux.

Les nouvelles résines produites selon le procédé de Mc Burney, de plus forte basicité, ont permis l'adsorption des acides faibles tels que le dioxyde de carbone ou la silice.

Pour faire face à deux problèmes d'exploitation, l'empoisonnement des résines par les acides organiques naturels présents dans les eaux de surface et les contraintes mécaniques provenant des débits de plus en plus élevés des installations, trois producteurs indépendants The permutit company, Farben Fabriken Bayer, Rohm and Hass ont inventé des résines plus fortement réticulées mais contenant des pores artificiels ouverts,

sortes de canaux d'un diamètre allant jusqu'à 150 nm, qui permettaient l'adsorption de molécules de grande taille. Par convention, on appelle résines macroporeuses celles où le polymère est gonflé artificiellement par addition d'une substance dite porogène, qui est soluble dans le monomère mais ne polymérise pas. Les autres résines sont dites de type gel [13].

Entre 1970 et 1972, un nouveau type de résines échangeuses d'anions à squelette Polyacrylique est apparu sur le marché. Ces produits ont une résistance exceptionnelle à l'empoisonnement organique et une très bonne stabilité mécanique due à l'élasticité du polymère. Leur utilisation est en expansion remarquable.

La technologie de fabrication des résines a atteint une certaine maturité : l'effort des fabricants porte aujourd'hui davantage sur la stabilité des résines et sur l'uniformité de leur distribution granulométrique que sur la recherche de nouveaux polymères ou de groupes fonctionnels inédits.

De nouveaux types de résines dites imprégnées viennent d'apparaître récemment. Il s'agit de résines modifiées par imprégnation dans des solutions contenant des ions organiques qui peuvent lui procurer de nouvelles propriétés [14].

I.1.3. Les différents types d'échangeurs d'ions

L'échangeur d'ions est un matériau solide, insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques et dont le réseau renferme des charges ioniques fixes portées par des groupements fonctionnels (groupes actifs) liés chimiquement au réseau. Ces charges fixes sont équilibrées par un nombre équivalent d'ions antagonistes dits "contre-ions" qui sont relativement mobiles. Ce sont ces ions mobiles qui peuvent être échangés contre d'autres ions de même signe en solution.

Selon le signe des contre-ions, l'échangeur est dit :

- Echangeur de cations s'il renferme des contre ions cationiques ;
- Echangeur d'anions s'il renferme des contre ions anioniques ;
- Echangeurs amphotères s'il contient à la fois des contre ions cationiques et des contre ions anioniques suivant la nature du réseau, on distingue deux classes d'échangeurs d'ions :
 - Les échangeurs d'ion minéraux ;
 - Les échangeurs d'ions organiques.

Les matériaux échangeurs d'ions peuvent se présenter sous deux formes :

- Granulaires, appelés résines échangeuses d'ions ;
- Films constituant une barrière à travers laquelle peuvent migrer des ions. Ce sont les membranes échangeuses d'ions [14].

I.1.3.1. Échangeurs d'ions Minéraux

Les premiers produits utilisés industriellement comme échangeurs d'ions étaient des produits minéraux [15].

On distingue :

- Les échangeurs naturels : les silicoaluminates cristallins tels que les argiles, les minerais de type zéolites, etc [16].
- Les échangeurs synthétiques : les zéolites synthétiques tels que les tamis moléculaires, les oxydes de métaux hydratés, etc.

Parmi les échangeurs d'ions les plus utilisés, on retrouve par exemple [15, 17,18] : le phosphate de zirconium, le phosphomolybdate d'ammonium hydraté, etc.

I.1.3.2. Échangeurs d'ions organiques

On distingue :

- Les échangeurs d'ions organiques naturels : ce sont des substances organiques naturelles telles que la cellulose, la tourbe, les cheveux humains [19] (échangeurs d'anions), etc. qui sont très peu utilisés.
- Les échangeurs d'ions organiques semi-synthétiques : ils sont préparés par traitement chimique des matériaux naturels (cellulose, charbon, coton, etc.) et sont eux aussi rarement utilisés, à l'exception de la cellulose [20].
- Les échangeurs d'ions organiques synthétiques : ce sont des résines synthétiques dont le réseau est un hydrocarbure tridimensionnel auquel sont greffés des groupes fonctionnels minéraux ou organiques.

Du fait de leur stabilité chimique et mécanique, de leur grande insolubilité dans bon nombre de solvants et de la possibilité qu'elles offrent d'avoir une variété de groupements fonctionnels, les résines sont très utilisées tant en analyse que dans divers procédés industriels [21].

I.1.4. Définition des résines échangeuses d'ions

Ce sont des solides organiques, minéraux ou des solvants qui ont la propriété essentielle de pouvoir échanger des ions mobiles qu'elles contiennent avec des ions de même signes contenus dans l'électrolyte qui les entoure. Elles se présentent comme des particules sphériques, insolubles dans l'eau, mais hydratées [14,22].

Les résines sont constituées par un réseau macromoléculaire tridimensionnel appelé « matrice », portant des charges fixes qui sont les groupements fonctionnels retenant par attraction électrostatique des ions de signe opposé mobile et échangeables [23].

I.1.5. Classification des résines échangeuses d'ions

I.1.5.1. Classification Suivant le type de squelette

I.1.5.1.1. Résines de polycondensation

Le squelette est une macromolécule résultant de la polycondensation du phénol et du formol élaborée par Adams et Holmes (fig. I.1) [24].

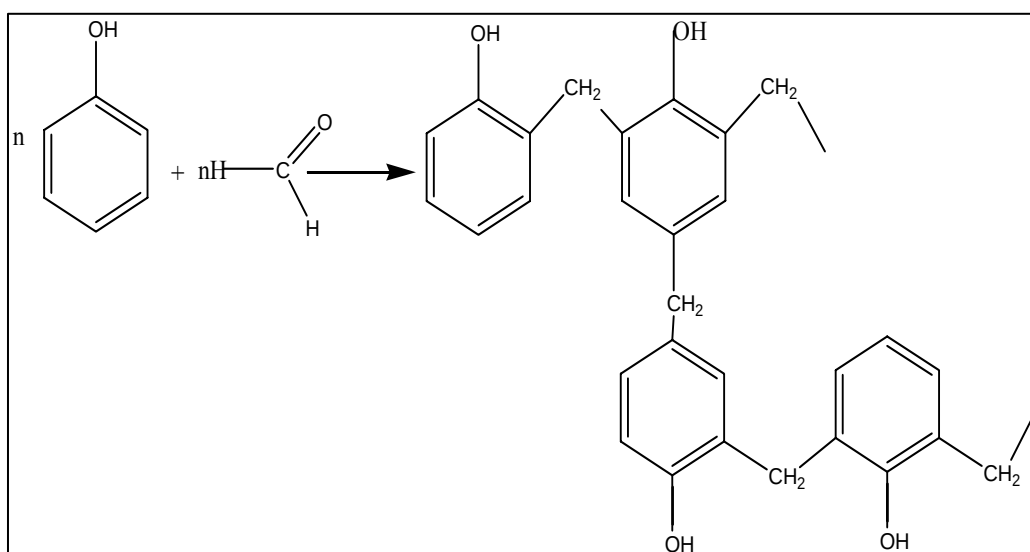


Fig. I. 1. Polycondensation phénol- formol

Les résines cationiques ou anioniques correspondantes ont une faible capacité d'échange due aux OH phénoliques libres. Aussi, elles manquent de stabilité. Ce qui les a fait disparaître du marché.

I.1.5.1.2. Résines de polymérisation

On distingue deux types de squelettes de polymérisation :

- **Squelette polystyrénique :**

Ce type de squelette est obtenu par copolymérisation du styrène (S) en présence d'une petite quantité de divinylbenzène (DVB) pour en assurer la réticulation (Fig. I.2), la polymérisation se fait généralement en suspension. Des gouttelettes d'oligomère se forment dans ce milieu et croissent jusqu'à devenir des billes dures et sphériques de polymère [25].

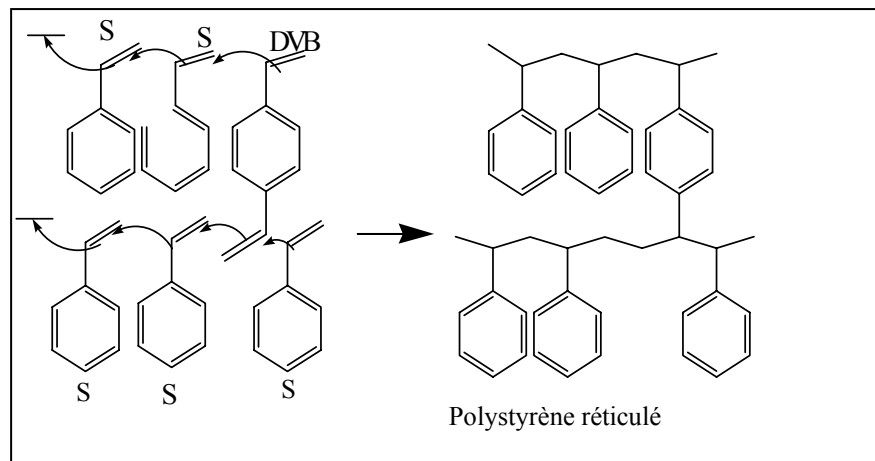


Fig. I.2: Copolymérisation du styrène en présence de divinylbenzène.

- **Squelette polyacrylique :**

Ce type de squelette est obtenu en polymérisant un acrylate d'alkyle ou un acrylonitrile en présence d'une petite proportion de DVB pour la réticulation du polymère polyacrylique (Fig.I.3).

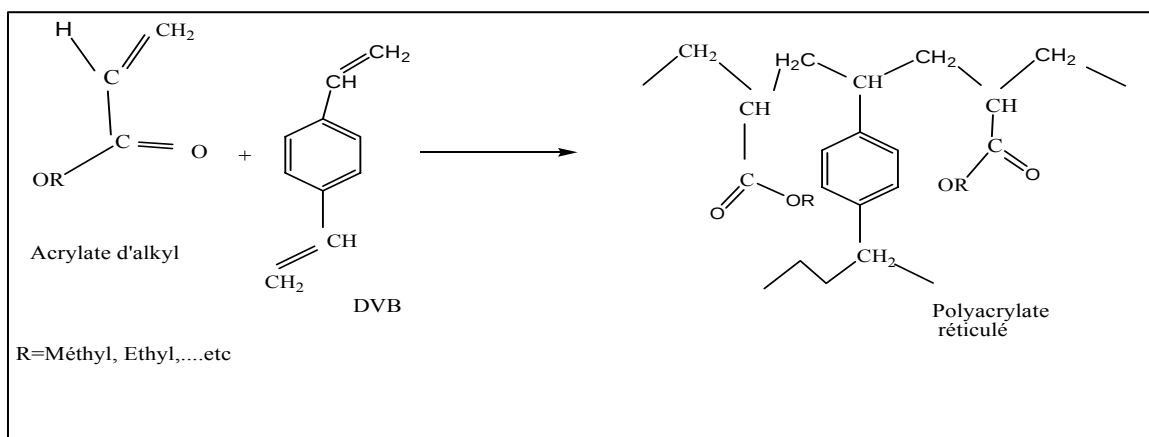


Fig.I.3. Exemple d'obtention de squelette polyacrylique

I.1.5.2. Classification Suivant les groupements fonctionnels

I.1.5.2.1. Résines échangeuses de cations

Les Résines échangeuses de cations sont des macromolécules réticulées sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels anioniques tels que $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-CH_2COO^-$, $-O^-$, $-PO_3^-$, $-OPO_3^{2-}$, $-HPO_2^-$, $-AsO_3^{2-}$, $-SeO_3^{2-}$, etc. . Ces charges négatives sont équilibrées par une quantité équivalente de contre ions cationiques (H^+ , Na^+ , NH_4^+ , etc.).

Les résines les plus fréquentes sont notamment les résines sulfoniques ($R-SO_3^-$) et les résines carboxyliques ($(R-COO^-)$ [26].

I.1.5.2.1.1. Résines échangeuses de cations fortes ou (fortement acides):

Le groupement fonctionnel des résines fortement acides est généralement $-HSO_3$ greffé sur un radical de polystyrène, ayant des activités voisines à celles de l'acide sulfonique (Fig. I.4). Elles sont donc totalement ionisées dans un grand domaine de pH.

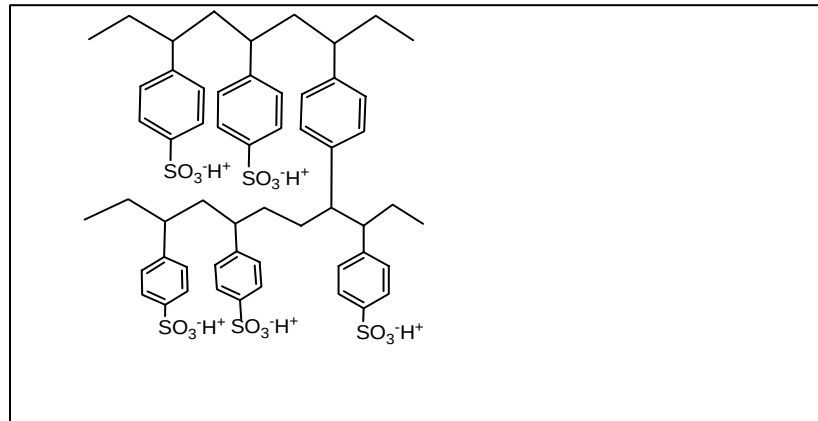
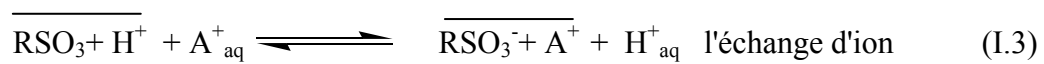
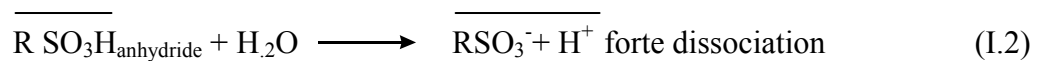
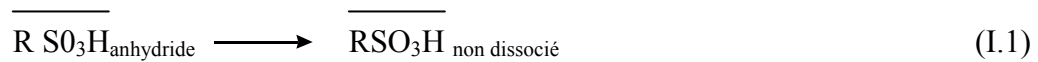


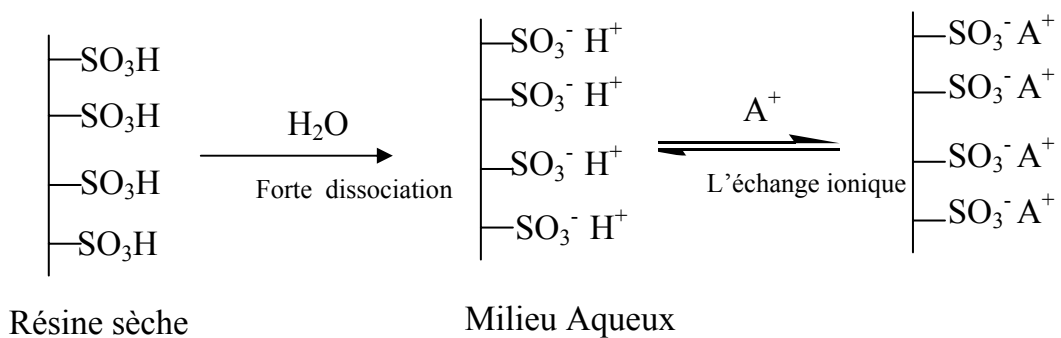
Fig.I.4. Résine PSS (Polystyrène Sulfonique) fortement acide

La réaction de ce type de résine est représentée comme suit [27]:



La notation barre représente la phase solide (la résine) et R représente la matrice du polymère.

Ou encore :



I.1.5.2.1.2. Résines échangeuses de cations carboxyliques ou (faiblement acides)

A l'inverse des résines échangeuses de cations fortes, les résines échangeuses de cations faibles fixent très bien les protons, en général beaucoup mieux que tous les autres ions. Elles sont obtenues par hydrolyse du squelette polyacrylique, (Fig.I.5).

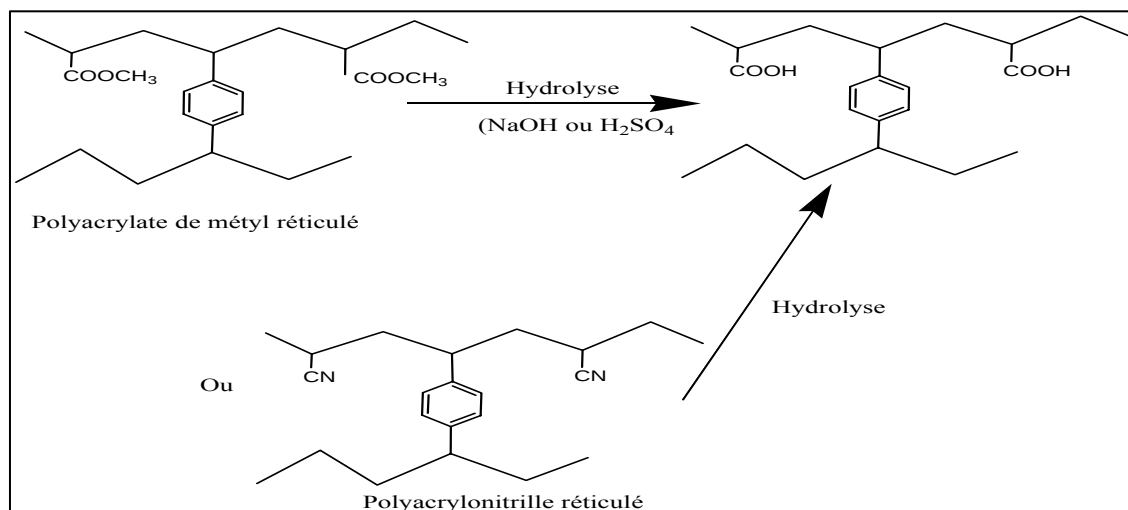
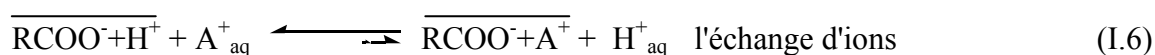
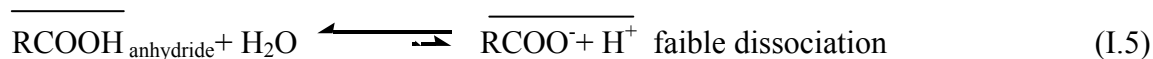
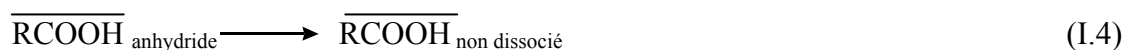


Fig.I.5. Obtention d'une résine carboxylique ou faiblement acide par hydrolyse d'un squelette polyacrylique

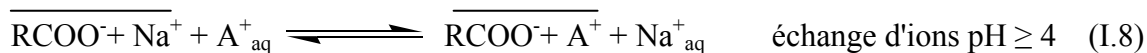
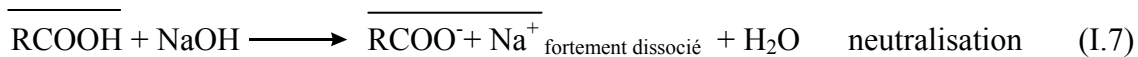
Ce sont des résines faiblement acides, leur ionisation dépend donc du pH du milieu. L'échange avec des ions métalliques en solution ne se réalisera que lorsque ceux-ci sont associés en solution avec des ions d'acide faible.

La réaction de ce type de résine est représentée comme suit [27] :

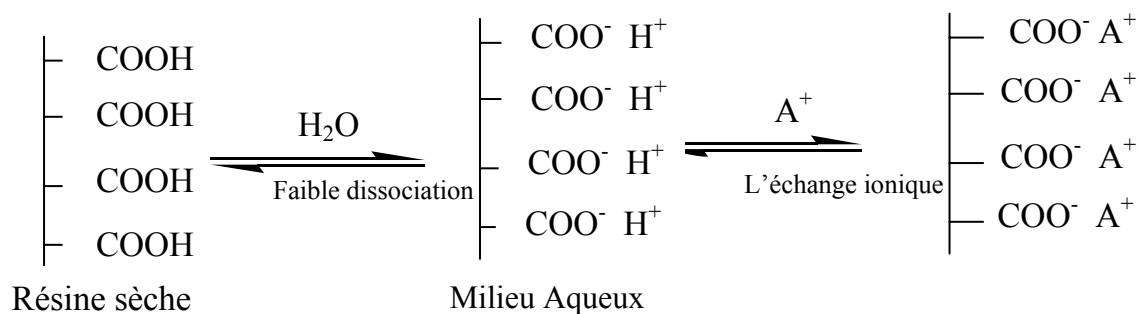


La notation barre représente la phase solide (la résine) et R représente la matrice du polymère

Nous pouvons avoir un degré de dissociation plus élevé du groupement fonctionnel de la résine en le transformant à la forme saline. Par la neutralisation (I.7) avec une solution alcaline (pH élevé).



On peut ainsi représenter l'échange comme suit :



I.1.5.2.2. Résines échangeuses d'anions:

Alors que les résines échangeuses de cations courantes se divisent en deux types seulement selon leur groupe actif : fortement acide (groupe sulfonique), faiblement acide (groupement carboxylique). Une variété bien plus grande existe pour les résines échangeuses d'anions, dont la basicité peut être choisie « sur mesure » en raison du grand nombre d'amines disponibles. On distingue les résines échangeuses d'anions de type condensation et les résines échangeuses d'anions de type polymérisation.

- **Résines échangeuses d'anions de type condensation**

Elles sont préparées, par exemple, par condensation d'amines aromatique avec du formaldéhyde ou de polyamines aliphatique avec les aldéhydes, etc. [24]. Elles sont généralement polyfonctionnelles. Elles peuvent contenir une amine primaire, secondaire, tertiaire ou le groupe ammonium quaternaire.

Les résines contenant les groupes amine primaire, secondaire, tertiaire sont faiblement basiques. Elles ne fixent donc pas les anions d'acides faibles (silicates, borates, etc.) et n'utilisent leur capacité totale qu'en solutions acides.

- **Résines échangeuses d'anions de type polymérisation**

- a. **Résines échangeuses d'anions polystyrénique :**

Leur synthèse s'accompagne d'une chlorométhylation (addition de $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$) du copolymère styrène-DVB suivie d'une amination (Fig. I.6). En raison

de la disponibilité d'un grand nombre d'amines, on peut donc choisir convenablement la basicité de l'échangeur à obtenir (Fig. I.7).

On appelle résines de **types 1** celles renfermant les groupes benzyltriméthylammonium et résine de **type 2** celles contenant les groupes benzyldiméthyléthanolammonium [24] (Fig. I.7).

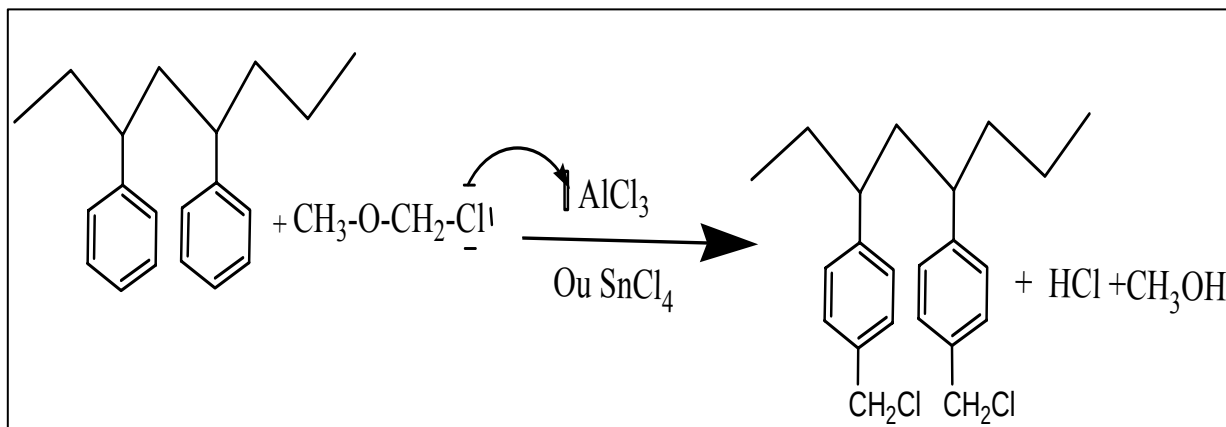


Fig.1.6. Réaction de Friedel et Crafts (Chlorométhylation du polystyrène)

Les résines de type 1 sont des bases fortes possédant une bonne stabilité thermique si elles sont sous forme saline.

Les résines de type 2 sont moins basiques que celles de type 1 et moins stable, mais sont d'un emploi plus économique en raison de leur régénération beaucoup plus facile.

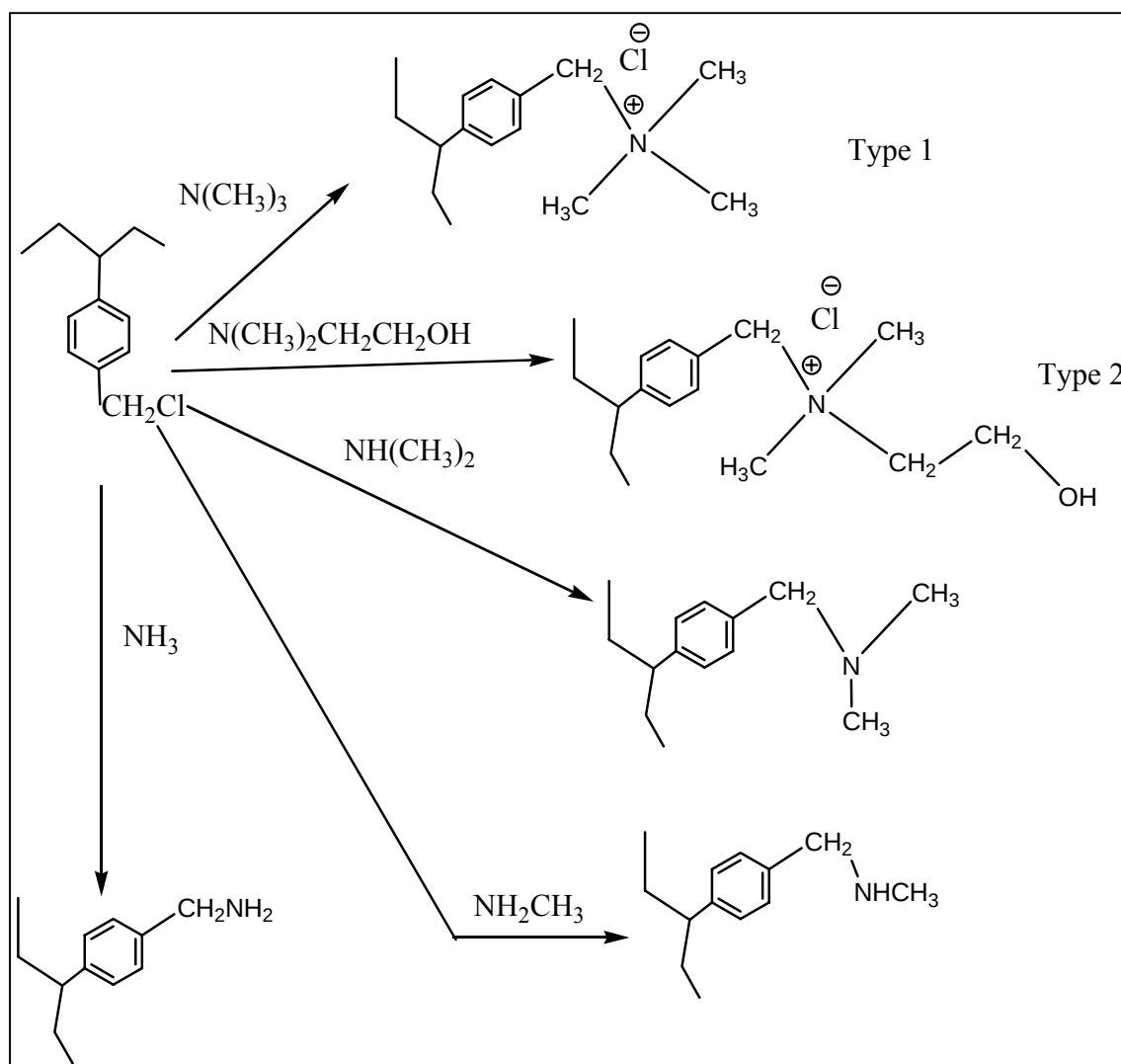
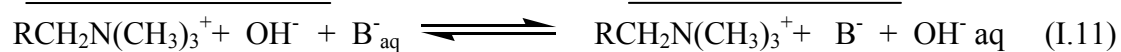
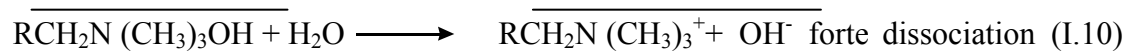
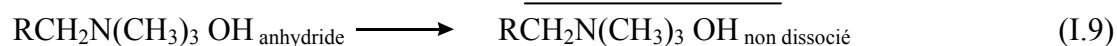
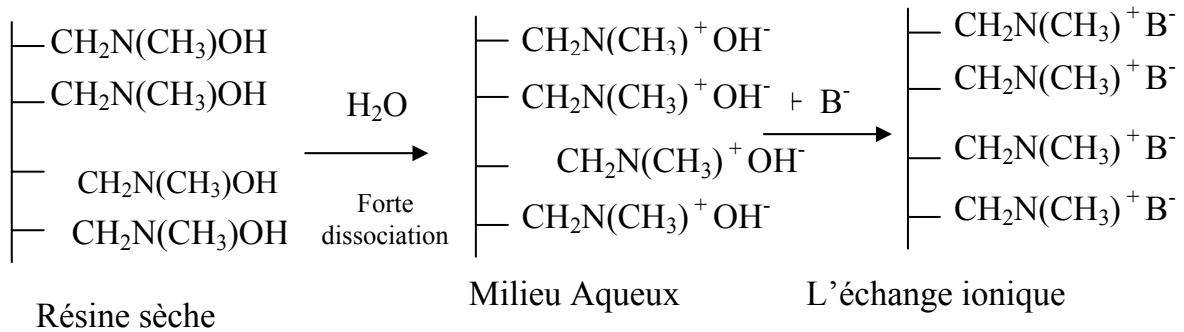


Fig. I.7. Deuxième étape de la préparation de résines échangeuses d'anions polystyrénique.

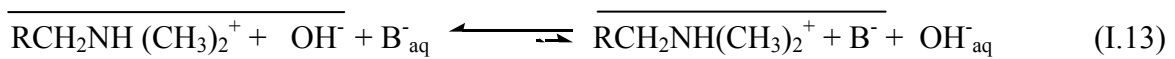
- Les Résines échangeuses d'anions fortes ou (fortement basiques) ont la propriété d'échanger très facilement leurs anions mobiles contre d'autres anions, et peuvent être employées sur la gamme entière du pH [14]. La réaction de ce type de résines est représentée comme suit :



Ou encore :



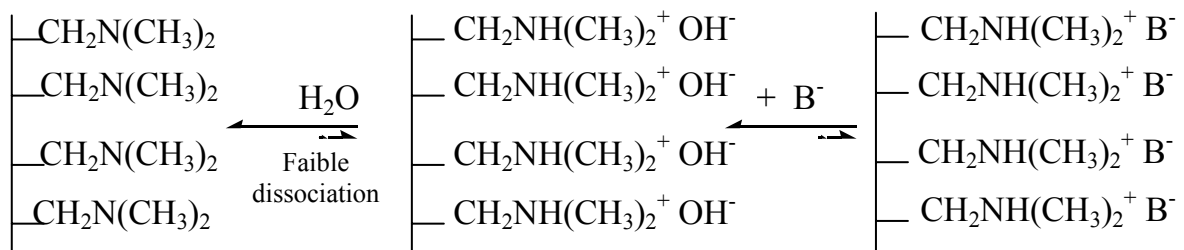
- Les résines échangeuses d'anion faibles ont l'avantage d'être stables thermiquement et peuvent être employées jusqu'à 100°C. La réaction de ce type de résines est représentée comme suit:



On peut procéder à une neutralisation par un acide fort (I.14), en transformant la résine sous la forme saline fortement dissociée.



On peut aussi représenter l'échange ionique comme suit :



b. Résines échangeuses d'anions polyacryliques :

Elles sont préparées de la manière suivante [24] :

- Copolymériser un ester acrylique et le DVB en suspension.
- Faire réagir avec le polyester obtenu polyamine contenant au moins une amine primaire et une amine secondaire ou tertiaire (Fig. I.8).

On obtient donc par cette méthode une résine faiblement basique. Toute fois, on peut par chlorométhylation ou par addition de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ la rendre fortement basique (Fig. I.8).

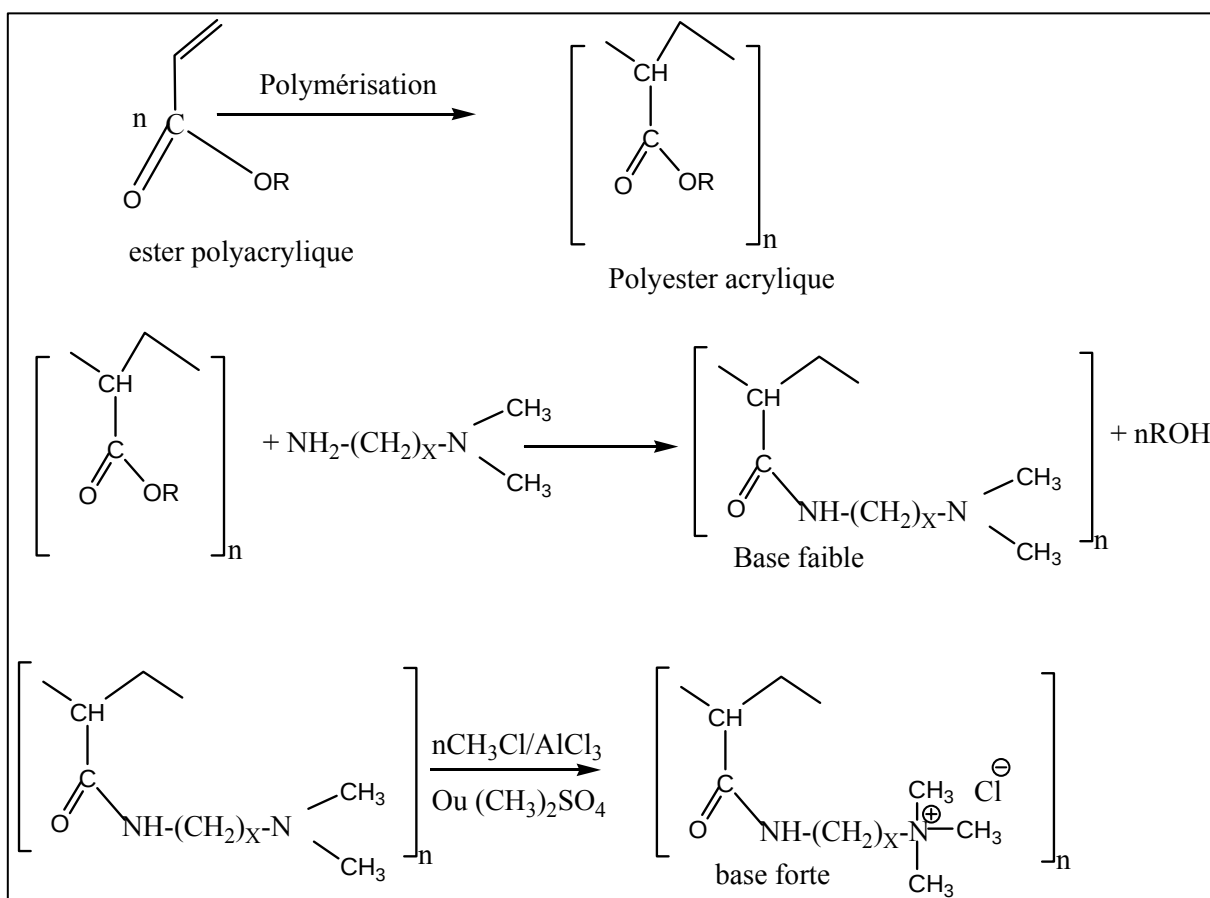


Fig. I.8. Préparation de résines échangeuses d'anions polyacryliques

I.1.5.2.3. Résines chélatantes

Les résines synthétiques présentent l'avantage d'offrir la possibilité de greffer une très grande variété de groupements fonctionnels chélatants au réseau macromoléculaire [28]. Ainsi, la fixation de groupements fonctionnels capable de former des complexes chélates confère à la résine des propriétés de sélectivité d'une très grande importance en séparations analytiques.

Connaissant les constantes de stabilités des complexes formés par ces groupements chélatants avec les métaux en solution et leur variation en fonction des conditions opératoires (pH, température, concentration, etc.), il est possible de fixer sélectivement les métaux [29-31].

Parmi ces groupes on distingue notamment les groupes iminodiacétique, aminophosphonique et amidoxime (Fig.19).

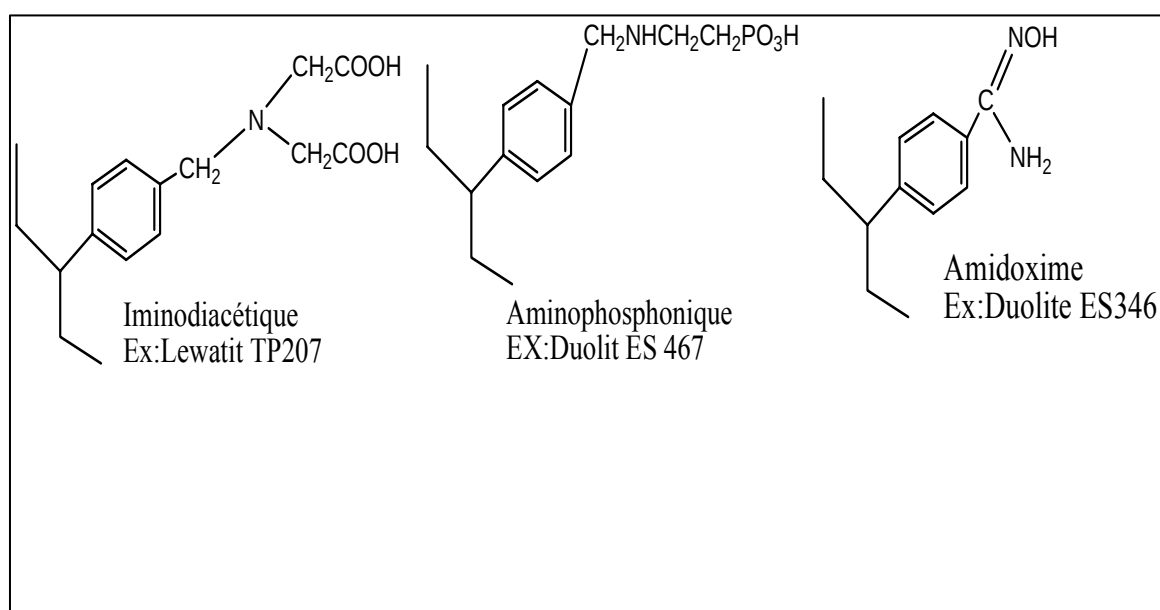


Fig. I.9. Exemple de groupes fonctionnels chélatants.

I.1.5.2.4. Résines Amphotères

Les résines amphotères, contenant à la fois des groupements fonctionnels cationiques et anioniques, elles échangent simultanément des cations et des anions, peuvent être préparées par condensation ou par polymérisation.

On peut citer deux types de telles résines qui sont certainement intéressantes du point de vue pratique [32] :

- Celles obtenues par copolymérisation du styrène et du chlorure de vinyle, en présence d'un agent réticulant, suivie d'un traitement par la triméthylamine et d'une sulfonation.
- Celles obtenues en saturant par l'acide acrylique (monomère) un échangeur polystyrénique fortement basique puis en polymérisant l'acide acrylique en place, l'échangeur acide est ainsi bloqué à l'intérieur de l'échangeur basique.

I.2. Propriétés des résines échangeuses d'ions

La séparation par échange d'ions dépend largement des propriétés physiques (granulométrie, gonflement, etc.) et de la nature chimique (type du squelette, nature et nombre des groupements fonctionnels) de l'échangeur d'ions utilisé.

I.2.1. Porosité

On appelle porosité du squelette le volume rempli par l'eau (ou un autre solvant) à l'intérieur des pores du squelette. Selon les dimensions des pores, on distingue : les résines de type gel et les résines macroporeuses (Fig. I.10).

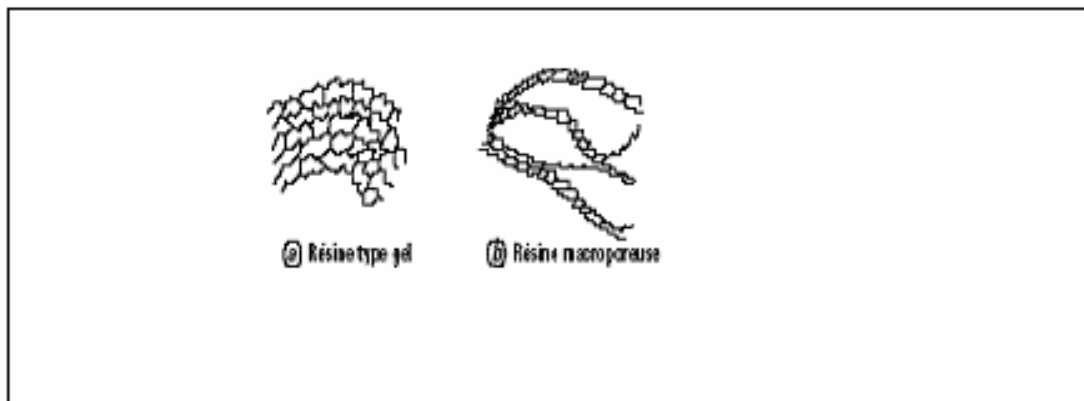


Figure I .10 . Structure schématique des mailles des résines de type gel et macroporeuse.

- **Résines type gel**

Ce sont les résines ayant une faible porosité :

- Le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 1 nm.
- Pour atteindre un site actif, les ions parcourent une distance allant jusqu'à 250µm [24].

- **Résines macroporeuses**

En ajoutant, lors de la polymérisation, au mélange de monomère un agent porogène (alcools, acide gras saturés, etc.), il se forme au sein du grain de résine des canaux constituant ainsi une porosité artificielle. Les résines de ce type sont dites macroporeuses, à l'inverse des résines de type gel qui ont une porosité beaucoup plus faible. Ces résines contiennent donc, en plus des micropores, des canaux de type spongieux qui leur confèrent d'autres propriétés.

Parmi leurs caractéristiques [19, 24, 33, 34] :

- Le diamètre des macropores est de l'ordre de 100 nm,
- Pour atteindre un groupe actif, les ions parcourent une distance plus courte de l'ordre de 0.1 μm ,
- Elles sont plus fortement réticulées pour compenser les vides des macropores laissés par l'agent porogène,
- Elles résistent bien aux contraintes physiques et absorbent les chocs osmotiques,
- Elles résistent aux milieux oxydants et à des températures élevées (70 à 120°C),
- Elles permettent de grandes vitesses d'échange,
- Elles absorbent de grosses molécules sans empoisonnement.

I.2.2. Capacité d'échange

I.2.2.1. Capacité totale

La capacité totale d'échange d'ions d'une résine est définie comme étant le nombre total de groupements fonctionnels (en milliéquivalents) par unité de masse de résine sèche (meq/g) ou par unité de volume de résine gonflée (meq/l).

Les échangeurs fortement acides ou fortement basiques ont des groupements fonctionnels totalement ionisés, la capacité d'échange correspondante restera constante dans un grand domaine de pH.

La capacité d'échange des échangeurs acides ou basiques faibles (groupes actifs faiblement dissociés) dépend du pH du milieu [32].

I.2.2.2. Capacité utile

On appelle capacité utile la partie de la capacité totale réellement utilisée lors de l'échange d'ions. Elle est souvent très inférieure à la capacité totale de la résine.

Plusieurs facteurs peuvent agir sur la variation de la capacité utile qui ne reste pas constante. Parmi ceux-ci on cite :

- Les variations de volume,
- Le débit de percolation,
- La température
- Le type et la concentration du régénérant
- Le type et la concentration des ions à échanger, etc.

I.2.2.3. Détermination de la capacité d'échange

La capacité d'échange d'une résine échangeuse de cations peut être mesurée au laboratoire en déterminant le nombre de milliéquivalents de Na^+ absorbés par 1g de résine sèche sous forme H^+ . Il suffit alors de déterminer le nombre de milliéquivalent de H^+ passés en solution (par titrage potentiométrique, pH métrique, etc.) [35].

De même, la capacité d'une résine échangeuse d'anions fortement basique est évaluée en mesurant la quantité d'ions Cl^- absorbée par 1g de résine sèche sous forme OH^- .

I.2.3. Stabilité

I.2.3.1. Stabilité chimique

La stabilité chimique dépend principalement de la nature et de la structure chimique de l'échangeur. Une résine neuve peut dégager dans la solution traitée de petites quantités de « bas polymères » ou d'autres substances solubles, mais ce phénomène (dit décrassage) disparaît rapidement après quelques cycles d'échange [24].

Les résines synthétiques sont insolubles en solution aqueuse et dans les solvants organiques, mais sont sujets à une dégradation chimique par les réactifs oxydants (Cl_2 , Fe, acide chromique,...etc.) et par les solutions alcalines concentrées [19]. Cette sensibilité aux attaques oxydantes devient plus faible si le taux de réticulation est élevé. Ainsi, les résines de polymérisation sont plus résistantes aux réactifs chimiques que les résines de condensation. Aussi les échangeurs de cations sont chimiquement plus stables que les échangeurs d'anions.

I.2.3.2. Stabilité thermique

Sous l'effet de la température, les résines peuvent subir une dégradation thermique qui engendre une diminution, de la capacité d'échange au cours du temps.

Les squelettes de polymérisation contenant des groupements carboxyliques peuvent résister à des températures jusqu'à 160°C [19]. Les squelettes styrène-DVB contenant les groupes sulfonate sont très stables thermiquement. Cependant, à des températures supérieures à 100°C , il peut se produire une certaine désulfonation (la forme Na^+ étant plus résistante que la forme H^+ à une telle dégradation).

Les échangeurs d'anions fortement basiques, de forme OH^- ou HCO_3^- , sont très instables thermiquement. Sous l'effet de la chaleur, ils peuvent se décomposer selon la réaction de dégradation d'HOFFMAN (Fig. I.11).

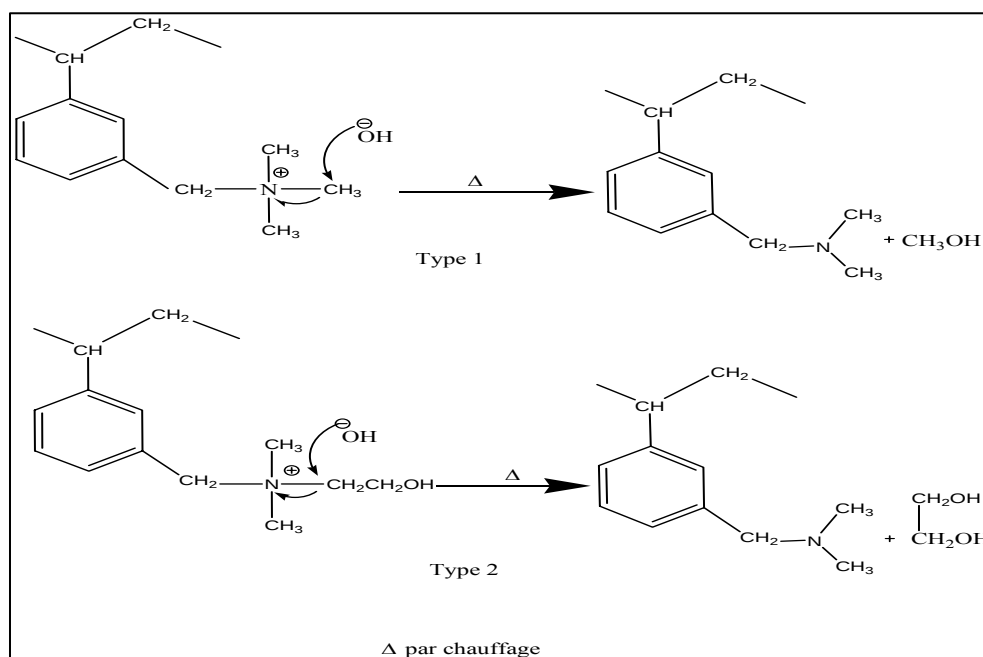


Fig. I.11. Réaction de dégradation d'Hoffman.

Il y a donc lieu de conserver les résines anioniques sous forme saline (Cl^-) plutôt que sous la forme alcaline (OH^-).

I.2.3.3. Stabilité mécanique

La résistance mécanique varie considérablement d'une résine à une autre. Les grains de résine possédant des fissures internes se cassent facilement sous l'effet de contraintes mécaniques.

La stabilité mécanique des résines commercialisées est généralement satisfaisante pour les applications analytiques ; elle devient un facteur important seulement lors des applications industrielles [19].

Les résines macroporeuses sont les plus solides. Elles sont plus généralement utilisées dans des conditions plus dures où les contraintes mécaniques sont considérables, les résines acryliques sont plus élastiques que les résines polystyréniques et résistent généralement à toutes les contraintes mécaniques rencontrées en pratique [24]. Les résines anioniques de type gel sont en général moins résistantes que les résines cationiques aux efforts mécaniques.

En général, la résistance mécanique augmente avec l'élasticité du réseau, ce qui a pour avantage d'absorber les forces de compression et d'augmenter la solidité de la résine.

On détermine la stabilité mécanique d'un échangeur par un test comparatif au tamis avant et après qu'il soit utilisé pour quelques cycles d'échange, ou avant et après l'avoir fait passer au Broyeurs à boulets [19].

I.2.3.4. Stabilité osmotique

Au cours de l'échange d'ions, la résine est soumise à un gonflement ou à une rétraction due à l'adsorption des ions. Ces mouvements d'ions créent des tensions appelées forces osmotiques pouvant amener à la destruction de la résine. Cette dernière devra toujours être conservée humide afin d'éviter une déshydratation externe des billes qui créeraient des pressions osmotiques trop élevées [24]

I.2.3.5. Résistance au séchage

Le séchage et la réhydratation répétée conduisent à des tensions (analogues à celles dues aux chocs osmotiques) et à la rupture de la plupart des résines de type gel. Il est recommandé de conserver toujours les résines à l'état humide.

I.2.4. Empoisonnement des résines

Dans certains cas, les résines peuvent subir un empoisonnement qui peut être d'origine physique ou chimique, on peut citer :

- Les sels de fer et de manganèse qui s'oxyde et précipitent sur la résine sous forme d'hydroxydes très peu éliminés lors de la régénération.
- Les acides organiques (acides humiques des eaux de surfaces par exemple), pénètrent et restent pris au piège dans les résines anioniques fortes.
- La présence d'ions possédant une affinité très élevée pour la résine et qui sont difficilement éluées.

I.2.5. densité

La densité des résines est une caractéristique importante, car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de flux ascendant. Elle varie selon la nature de l'échangeur de 1.02 à 1.38 g/cm³.

I.2.6. Gonflement

Bien qu'elles soient insolubles dans l'eau, les résines absorbent des molécules d'eau qui pénètrent à l'intérieur des pores du réseau macromoléculaire conduisant ainsi à une augmentation de volume. Cet effet est dû à la tendance des ions à s'hydrater. Les forces élastiques du squelette s'opposent aux forces de dilatation et empêchent ainsi le gonflement d'aller au-delà d'une certaine limite.

Le gonflement dépend de différents paramètres, notamment le taux de réticulation, la nature des groupements fonctionnels et la capacité de la résine.

- **Taux de réticulation :**

Le taux de réticulation s'exprime par le pourcentage en masse de divinylbenzène (DVB), dans le monomère, qui caractérise l'élasticité de la résine.

En augmentant le pourcentage de DVB, on obtient une résine de plus en plus dure, donc de moins en moins élastique. Les résines plus réticulées résistent mieux aux milieux oxydants qui dérétyculent le polymère. Toutefois, au-delà de 10 à 12 % de DVB, la structure devient trop rigide et compacte. L'activation de l'échange ionique devient difficile car l'accès au coeur de la bille est entravé par la densité du squelette.

Par ailleurs, la vitesse de l'échange est d'autant plus grande que les ions peuvent circuler à l'intérieur de la bille de l'échangeur : une structure trop dense ralentit le mouvement des ions et diminue donc la capacité utile de la résine. Pour les résines sulfoniques, on obtient ainsi une capacité totale maximale vers 8 % de DVB.

Pour un échangeur donné, le gonflement est relié au taux de réticulation par la relation [19] :

$$\frac{V_{\text{gonflé}}}{V_{\text{sec}}} - 1 = \frac{A}{X}$$

Où:

$V_{\text{gonflé}}$: le volume de l'échangeur gonflé (humide),

V_{sec} : le volume de l'échangeur sec,

X : taux de réticulation (%DVB),

A : constante dépendant uniquement de la nature du contre- ion.

Moins le réseau est serré (taux de réticulation faible), plus la pénétration des molécules d'eau devient plus facile. Le gonflement varie donc en sens inverse du taux de réticulation.

- **Nature des groupements fonctionnels**

La quantité d'eau adsorbée dépend du taux d'hydratation des contre-ions. Le gonflement sera donc d'autant plus important que les contre-ions sont plus fortement hydratés (que les groupements fonctionnels sont plus dissociés).

- **Capacité de la résine:**

En général, le gonflement est d'autant plus important que la capacité d'échange de la résine est élevée [10, 19, 32,33]

I.2.7. Rétention d'humidité [24].

Une fois activées, les résines portent des ions fixes et des ions mobiles. Ces ions sont toujours environnés de molécules d'eau au sein même des billes de résine. Cette capacité de rétention d'humidité des résines est une grandeur essentielle pour la compréhension des propriétés d'une résine échangeuse d'ions.

La rétention d'humidité R_H d'une résine est définie par la relation :

$$R_H = \frac{\text{masse de résine hydratée} - \text{masse de résine séchée}}{\text{masse de résine hydratée}}$$

Elle s'exprime également par la grandeur dite «matière sèche» M_s définie par :

$$M_s = \frac{\text{masse de résine sèche}}{\text{volume de résine hydratée}} \text{ en g/l.}$$

La teneur en eau d'une résine échangeuse d'ions est une fonction inverse du taux de réticulation et la figure I.12 représente la rétention d'humidité en fonction du taux de réticulation pour une résine polystyrénique échangeuse de cations sous forme Na^+ .

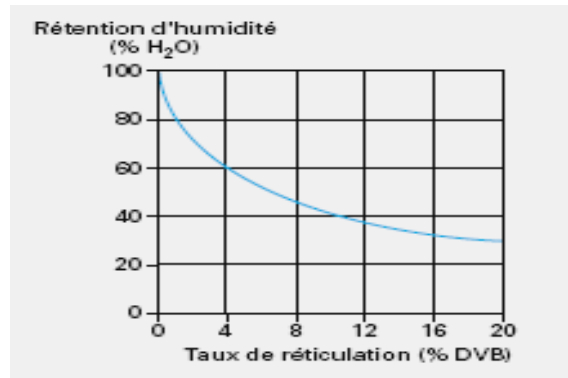


Fig. I.12: Variation de rétention d'eau par rapport au taux de réticulation d'une résine de polystyrène sulfonée sous forme Na^+ , de type gel.

I.2.8. Granulométrie

La taille des perles de résine est d'une importance primordiale en ce sens qu'elle influe considérablement sur la vitesse de la réaction d'échange d'ions et la perte de charge.

- Pour des applications industrielles, on utilise des granulométries élevées : 20 à 30 mesh.
- Pour des applications analytiques, on utilise des granulométries fines: 50 à 100 mesh, 100 à 200 mesh, etc.
- Pour des échanges sous pression, on peut utiliser des granulométries beaucoup plus fines (>400 mesh).

Avec : Φ (mm) = (16/U.S. mesh) **[19,36]**.

I.3. Phénomène d'échange d'ions

I.3.1. Mécanisme d'échange

Lorsqu'on met en contact une résine (par exemple résine échangeuse de cation sous forme H^+) avec une solution (par exemple solution de NaCl) contenant des ions, ces derniers traversent les mailles du réseau tridimensionnel et diffusent jusqu'aux centres actifs. Une quantité équivalente d'ions fixés passe dans la solution, jusqu'à établissement d'un phénomène réversible qui obéit en tous points aux règles d'un équilibre (Figure I.13).

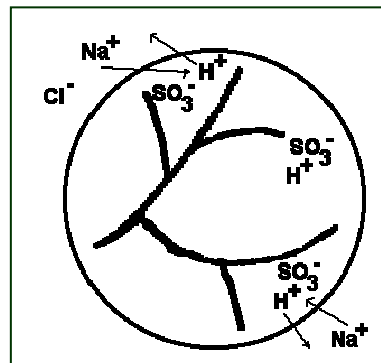


Fig. I.13 : échange $(H^+)_{\text{R}}$ avec $(Na^+)_{\text{S}}$:
(R et S symbolisent la résine et la solution).

I.3.2. Cinétique d'échange

A l'intérieur de l'échangeur, l'ion A diffuse à travers les pores de la matrices jusqu'à atteindre les sites actifs occupés par l'ion B. Au niveau du site actif, l'ion B est échangé par l'ion A. Cependant, le procédé d'échange d'ions fait intervenir les étapes suivantes :

1. Diffusion de l'ion A de la résine vers la solution.
2. Diffusion de l'ion A à travers l'interface de la résine.
3. Diffusion de l'ion A dans le grain de la résine.
4. Echange de l'ion A par l'ion B à l'intérieur du grain de la résine.
5. Diffusion de l'ion B vers l'extérieur du grain de la résine.
6. Diffusion de l'ion B à travers l'interface de la résine
7. Diffusion de l'ion B dans la solution loin du grain de la résine [33].

Un modèle mathématique basé sur la théorie du film de NERNST décrit la diffusion dans la solution autour de la résine à l'aide de l'équation suivante [27]:

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{3D_s}{r_0\delta} (C_S - C'_S) \quad (\text{II.1})$$

δ : Epaisseur du film autour de grain de résine en centimètre.

C'_S : Concentration de la solution homogène en mole/L.

C_S : Concentration de la solution à la surface du grain en mole/L.

D_s : Coefficient de diffusion de soluté dans la résine en cm^2/s .

r_0 : rayon de grain de résine en cm.

C_R : Concentration du soluté dans la phase de résine.

La figure I.14 montre la diffusion des ions de Na^+ par exemple à travers le film de Nernst et la résine.

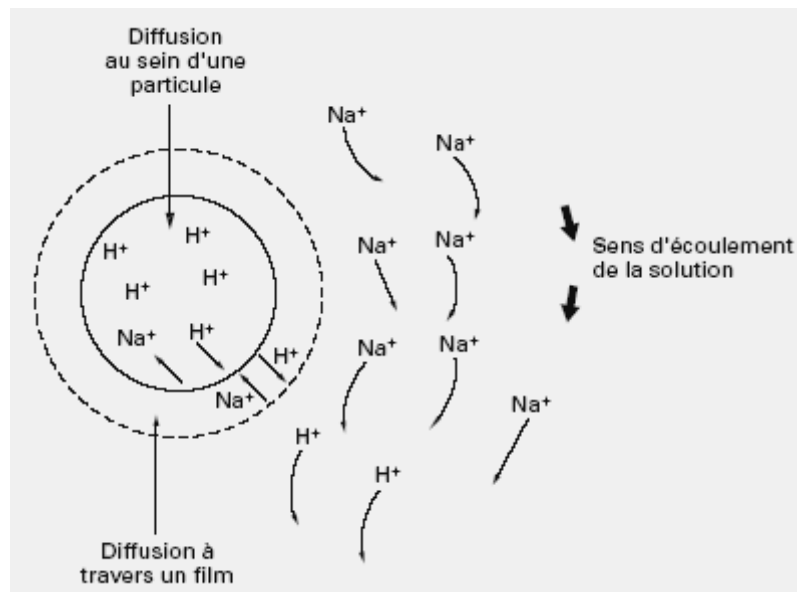
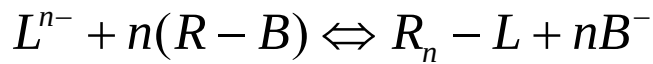
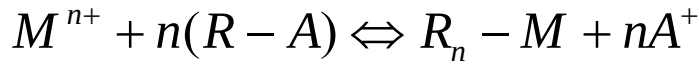


Fig. I.14 : Diffusion à travers un film et au sein d'une particule

I.3.3. Réaction d'échange

L'échange d'ion est un procédé par lequel, dans certaines conditions, une substance insoluble (résine) attire un ion positif ou négatif d'une solution, et rejette un autre ion de même signe.

La réaction général sur laquelle repose ce phénomène est une réaction stoechiométrique et réversible.



Où R représente le radical de l'échangeur. Le cation A^+ ou l'anion B^- présents dans l'échangeur sont échangés respectivement par le cation M^{n+} ou l'anion L^{n-} .

I.3.4. charge d'une résine

La charge q d'une résine échangeuse d'ions par un ion M est définie par la relation suivante [9]

$$q = \frac{n[M]_{res}}{C_E}$$

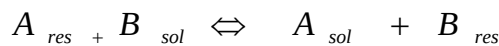
n : La charge de l'ion M (M^{n+} ou M^{n-}),

$[M]_{res}$: Concentration de M dans la résine (meq/g),

C_E : Capacité d'échange de la résine (meq/g).

I.3.5. Constante d'échange

Par application de la loi d'action de masse à l'équilibre



Où : A_{res} et B_{res} sont les ions fixés dans la résine,

A_{sol} et B_{sol} sont les ions d'électrolyte en solution.

La constante K de cet équilibre à une température donnée est : $K = \frac{(B)_{res}(A)_{sol}}{(B)_{sol}(A)_{res}}$

Où : $(B)_{res}$ et $(A)_{res}$ sont les activités de B et A dans la résine,

$(B)_{sol}$ et $(A)_{sol}$ sont les activités de B et A en solution.

Dans des solutions non diluées, les concentrations et les activités ne se confondent plus. En dehors du lit de la résine, les coefficients d'activités en solution peuvent être calculés grâce à des données numériques qu'on trouve dans la littérature. Par contre, il est très difficile d'atteindre les coefficients d'activité dans la phase résine. C'est ainsi qu'on étudie généralement la constante de concentration au lieu de la constante thermodynamique.

Pour l'équilibre d'échange précédent cette constante de concentration s'écrit :

$$K_A^B = \frac{[B]_{res} [A]_{sol}}{[B]_{sol} [A]_{res}} \quad \text{avec} \quad K_A^B = \frac{1}{K_B^A}$$

I.3.6. Coefficient et courbe de partage

Le coefficient de partage représente la répartition d'un élément M entre la phase solide (résine) et la phase liquide.

Il est défini comme étant le rapport de la concentration (C_R) de l'élément présent dans la résine exprimé en mmol/g à celle de la concentration de ce même élément (C_S) présent dans la solution.

On définit le coefficient de partage P d'un élément par le rapport suivant :

$$P_M = \frac{C_R}{C_S} \quad (\text{II.6})$$

On considère souvent le partage global d'un élément à l'aide de la représentation d'une courbe de partage qui donne la concentration C_R en fonction de la concentration C_S de ce même élément (Figure I.15).

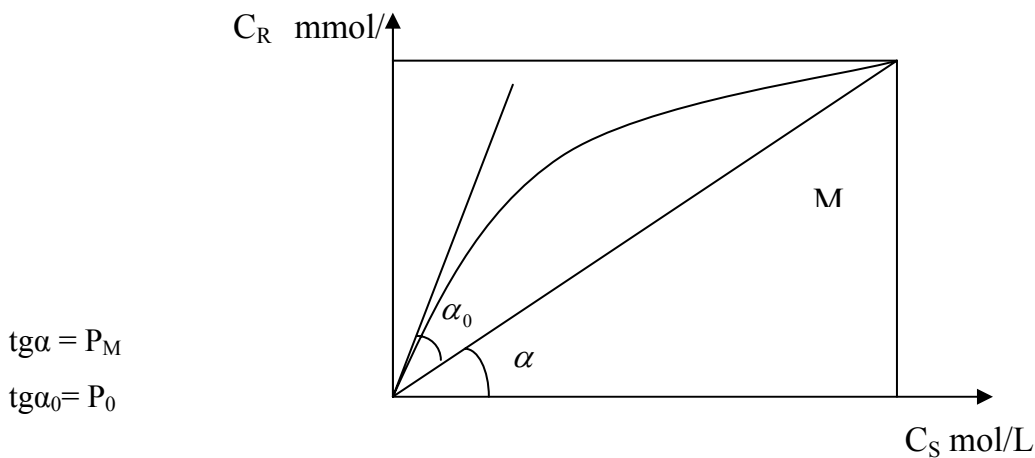


Fig. I.15. Courbe de partage d'un élément M

Si la courbe de partage est rectiligne, le coefficient de partage est constant quelques soient les concentrations.

Dans le cas contraire, il varie avec C_R et C_S , et on définit alors un coefficient de partage limite P_0 qui représente la pente de la tangente à l'origine.

I.3.7. Coefficient de sélectivité ou facteur de partage

Lorsque qu'on désire séparer deux éléments, le rapport de leur coefficient de partage est particulièrement intéressant à connaître. La possibilité d'effectuer une séparation de deux ions, M_1 et M_2 s'exprime par le facteur de séparation S qui est égal au rapport de coefficient de partage rapporté à un ion standard [9]. Le coefficient de sélectivité est donné par la relation suivante :

$$S = \frac{P_{M_1}}{P_{M_2}} \quad (\text{II.7})$$

Plus S est éloigné de l'unité plus la séparation est meilleure.

I.3.8. Equilibre de Donnan

I.3.8.1. Sorption des non électrolytes

Généralement, il n'y a pas une théorie qualitative pour l'adsorption des non électrolytes par une résine échangeuse d'ions, l'activité osmotique de la phase de résine est élevée après la dissolution des contre-ions, ce qui favorise l'adsorption des solvants polaires.

I.3.8.2. Sorption des électrolytes et Equilibre de Donnan

L'eau de gonflement d'une résine échangeuse d'anions forte par exemple, (avant l'échange d'ions), a une composition très particulière. Cette eau ne contient que des anions (contre-ions) libres (B^-), les cations (A^+) correspondants sont fixés à la matrice, le potentiel s'établit à l'interface résine-solution est positif.

Le contact avec un électrolyte (A^+B^-), entraîne l'échange anionique, mais si la concentration des co-ions (A^+) dans cette solution externe est plus élevée que les cations fixes, on aura une diffusion de ces co-ions à l'intérieur de la résine et donc une sorption de certaine quantité de l'électrolyte (A^+B^-) qui n'intervienne pas à l'échange ionique.

Lorsque la coexistence de deux phases est la condition d'une inaptitude d'un ou plusieurs composés ($A^+ B^-$) ioniques de passer d'une phase à une autre, un particulier type

d'équilibre est appelé (équilibre de Donnan), ce type d'équilibre est approprié pour les absorbants contenant des ions fixes, l'isotherme décrivant chaque équilibre diffère du modèle de Langmuir, Freundlich, et autres.

I.3.9. Mise en œuvre de l'échange d'ions

Le bon fonctionnement d'un échange d'ions exige plusieurs étapes, il peut être accompli par deux méthodes qui sont en batch ou en continue (en panier).

I.3.9.1. Méthode en batch

La résine et la solution sont mélangées dans un réservoir et soumises à une agitation. La concentration à l'équilibre dépend des conditions initiales telles que la concentration initiale dans la solution et la sélectivité du matériau [37].

I.3.9.2. Méthode en continue

La méthode en colonne consiste à mettre une certaine quantité de résine dans une colonne et injecter la solution à traiter à l'une de ses extrémités, l'écoulement peut être réalisé à contre ou à co-courant, c'est la technique du lit fixe. Par contre la technique du lit mobile consiste à injecter la résine à contre-courant de la solution.

La méthode en continue est satisfaisante car elle permet d'obtenir un meilleur contact entre la solution et la résine.

I.3.9.3. Fixation

L'échangeur d'ions mis en contact avec une solution quelconque cède l'ion qu'il contient en général (H^+ ou Na^+) dans le cas d'un échangeur de cations, (OH^- ou Cl^-) dans un échangeur d'anions, contre le cation ou l'anion de la solution, jusqu'à saturation, et cela suivant une réaction réversible. Le sens de déplacement est en fonction des activités des ions, de leur valence et de leur concentration suivant la loi d'action de masse.

I.3.9.4. Elution

Les échangeurs d'ions, une fois saturés, doivent être régénérés afin de leur redonner leur activité primitive.

L'élution consiste à déplacer l'ion fixé par un autre ion, de charge ou de concentration plus élevée, sous l'action d'une variation de force ionique. La régénération se fait en plusieurs phases.

I.3.9.5. Détassage ou lavage à contre courant

Au cours de la fixation, il y a risque d'accumulation de matières en suspension, accidentellement contenue dans le liquide à traiter à la surface de lit de résine, et augmenter ainsi la perte de charge, c'est pourquoi, il est indispensable de procéder avant l'élution à un lavage.

I.3.9.6. Régénération pour les échangeurs de cations

La régénération qui suit le détassage consiste à introduire dans l'échangeur d'ions des solutions contenant les ions que l'on désire échanger avec ceux de la solution à traiter. Ces ions seront :

- Des ions Na^+ introduits par passage à travers une résine cationique d'une solution de chlorure de sodium. Le sulfate de sodium est aussi parfois utilisé mais avec une limite de concentration due à sa faible solubilité
- Des protons introduits par passage à travers une résine cationique d'une solution acide (acide chlorhydrique, acide sulfurique ou acide nitrique).

I.3.9.7. Régénération pour les échangeurs d'anions

Des ions OH^- sont introduits par passage à travers l'échangeur d'anions d'une solution basique. Les résines anioniques de faible basicité peuvent être régénérées à l'aide d'une base quelconque (soude caustique, carbonate de soude, ammoniac). Par contre les échangeurs d'anions de forte basicité doivent obligatoirement être régénérés à l'aide d'une base forte telle que la soude caustique.

I.3.9.8. Rinçage

La régénération étant terminée, on procède à un lavage, qui consiste en un rinçage lent, suivi d'un rinçage rapide [38].

I.3.9. 9.Changement de solvant

Bien que l'échange d'ions dans le milieu non aqueux ait été à plusieurs reprises expliqué par plusieurs auteurs [39, 40], peu d'étude expérimentale ont été consacrés à ce sujet [41]. Les propriétés du solvant exerce une grande influence sur les paramètres d'équilibre du système, cet influence est basé sur : la polarité, la constante diélectrique de la phase liquide et sur la solvation des ions [42, 43]

I.3.10. Equilibre d'échange d'ions en présence d'agents complexants

Si, au cours de l'échange, les ions en compétition ont des affinités très voisines pour la résine (c'est un cas souvent rencontré), leur séparation devient difficile. La transformation de ces ions en composés complexes s'accompagne d'une modification de leur comportement qui, dans des cas bien étudiés, donne lieu à de nouvelles séparations sous formes de molécules complexes. En ajoutant dans la solution un agent complexant, il se forme des complexes de stabilités différentes et même de charge opposée à celle des contre- ions ; il en résulte donc une grande possibilité de séparation.

Deux équilibres au moins caractérisent un tel échange pour chaque ion :

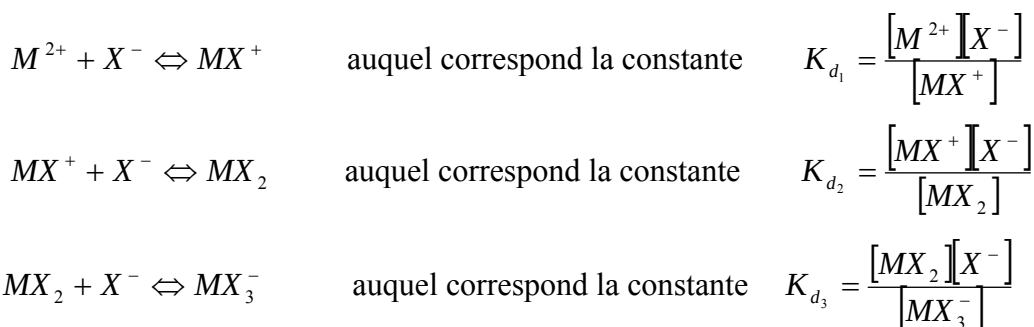
- Le partage entre la phase aqueuse et la résine ;
- Le partage entre la forme ionique libre et le complexe.

Beaucoup d'autres équilibres peuvent aussi interférer tels que :

- L'équilibre entre la résine et le complexe chargé de même signe que le contre – ions ;
- L'équilibre entre les ligands et l'ion H^+ ou l'ion OH^- , etc.

Echange de cations en milieu complexant

Soit une résine échangeuse de cations (forme H^+) immergée dans une solution contenant des ions métalliques M^{2+} et un réactif complexant X^- , on a les équilibres suivants [44] :



$$MX_{n-1}^{-(n-3)} + X^- \Leftrightarrow MX_n^{-(n-2)} \text{ auquel correspond la constante } K_{d_n} = \frac{[MX_{n-1}^{-(n-3)}][X^-]}{[MX_n^{-(n-2)}]}$$

- Les complexes anioniques supérieurs ($MX_3^-, \dots, MX_n^{-(n-2)}$) sont exclus de la résine (en solution pas trop concentrée).
- Les complexes neutres MX_2 ont également une pénétration négligeable.
- Les complexes MX^+ peuvent se fixer sur la résine, mais en raison de leur charge inférieure à celle des ions libres M^{2+} , leur concentration dans la résine reste négligeable.

La répartition du métal M (quelle que soit sa forme dans les deux phases) est caractérisée par la constante apparente d'échange « conditionnelle » :

$$K_{2H}^{M'} = \frac{[M^{2+}]_{res} [H^+]_{sol}^2}{[M^{2+}]_{sol} [H^+]_{res}^2}$$

avec :

$$[M^{2+}]_{sol} = [M^{2+}] + [MX^+] + [MX_2] + [MX_3^-] + \dots [MX_n^{-(n-2)}]$$

$$\alpha_{M(X)} = 1 + \beta_1 [X^-] + \beta_2 [X^-]^2 + \beta_3 [X^-]^3 + \dots + \beta_n [X^-]^n$$

$$\text{Par ailleurs : } K_{2H}^{M'} = \frac{K_{2H}^M}{\alpha_{M(X)}}$$

$K_{2H}^{M'}$ est appelé « constante conditionnelle d'échange ». d'autre part, le coefficient de partage conditionnelle s'écrit :

$$P_M = \frac{[M^{2+}]_{res}}{[M^{2+}]_{sol}} = \left(\frac{[H^+]_{res}}{[H^+]_{sol}} \right)^2 \frac{K_{2H}^M}{\alpha_{M(X)}}$$

En présence d'un agent fortement complexant, $\alpha_{M(X)}$ sera très grand. Le taux d'échange sur une résine échangeuse de cations peut donc devenir nul [9, 19,28].

I.3.11. Métaux lourds

L'appellation « **métaux lourds** » est classiquement utilisée dans le cas des ions métalliques présents dans l'eau et qu'il convient d'éliminer avant usage ou rejet dans le milieu.

Ils correspondent aux éléments ayant une densité supérieure à 5 000 kg. m⁻³ parmi les quels on peut citer : le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), ou encore le cadmium (Cd) [45].

I.3.11.1. Caractéristiques des cations étudiés (Cuivre (II), Zinc (II) et Nickel (II) lors de l'échange ionique

Les différentes propriétés des trois métaux (Cu, Zn et Ni) sont regroupées dans le tableau ci-dessous

Tableau I.1 : Les différentes propriétés des trois métaux (Cu, Zn et Ni)

Propriétés	Zinc	Cuivre	Nickel
Symbole, Numéro atomique	Zn, 30	Cu, 29	Ni, 28
Groupe, Période, Bloc	12, 4, d	11, 4, d	10, 4, d
Masse volumique (kg/m ³)	7140	8920	8908
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	65,37	63,546	58,71
Rayon ionique (Å°)	0,74 (+2)	0,72 (+2)	0,69 (+2)
Rayon de van der Waals (nm)	0,138	0,128	0,124
Électronégativité (Pauling)	1,6	1,9	1,8
Conductivité électrique(S/m)	16,6×10 ⁶	59,6×10 ⁶	14,3×10 ⁶
Température de fusion (°C)	420	1083	1453
Température de vaporisation (°C)	907	2595	2732

I.3.11.2 Effets sur la santé et impacts sur l'environnement

- **Effets sur la santé**

L'absorption de cuivre, de zinc et du nickel en petite quantité est nécessaire mais, quand l'absorption est trop importante, il peut présenter un risque pour la santé.

. Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'O.M.S recommande une valeur guide provisoire de cuivre de 2 mg/l [46].

. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine [47, 48].

Une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur.

Une exposition au cuivre, zinc ou nickel à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées

Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires.

L'absorption de quantités trop importantes de Nickel peut développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate

- **Impact sur l'environnement**

Les métaux lourds (cuivre, zinc, nickel ...) ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, ils peuvent s'accumuler dans les plantes et les animaux quand ils sont présent dans le sol. Sur les sols riches en métaux lourds, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre.

Quand le sol des terres agricoles est pollué par les métaux lourds (cuivre, le zinc ou le nickel) les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations.

Chapitre II

Partie expérimentale : produits utilisés et méthodes d'analyses

II.1. Produits utilisés

II.1.1. La résine échangeuse de cation

La résine échangeuse de cation utilisée est fortement acide possédant un groupement fonctionnel fixe $-\text{SO}_3^-$ d'un support macro réticulaire styrène-divinylbenzène, (figure I.4), sa structure est macroporeuse.

Cette résine est commercialisée sous le nom de l'Amberlyst 15. C'est une marque déposée enregistrée de Rohm et de Haas Co et fournit par (fluka) sous la forme H^+ . Ces caractéristiques sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques de la résine Amberlyst 15 utilisée

Caractère	Valeur
Capacité d'échange	4.7meq / g 1.8 meq/mL
Qualité	Sèche
Humidité	5% ^a , 48% ^b
pH d'utilisation	0-14
Granulométrie	20-50 mesh
Température Max	120 °C
Taux de DVB	20%

a : Commercialisé à l'état sec

b : Commercialisé à l'état humide

Cette résine a été choisie dans cette étude pour ses applications antérieures, notamment en catalyse hétérogène appliquée aux réactions d'alcools, avec les métaux lourds comme catalyseurs [49-51].

Des travaux récemment réalisés, ont montré l'applicabilité de cette résine en hydrométallurgie pour le traitement des rejets industriels de galvanoplastie [52].

II.1.2. Solvants utilisés

Nous avons utilisé l'eau comme solvant et des mélanges eau-alcool les propriétés de différents solvants sont donnés dans le tableau II.2. [53].

Tableau II.2 : Propriétés de différents solvants utilisés

Solvants		Eau	Méthanol	Ethanol	Propan-2-ol
Caractéristiques	Formule	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH
	Apparence	Liquide incolore	Liquide incolore	Liquide incolore	Liquide incolore
	Masse molaire	18	32.042	46.069	60.10
	T° de vaporisation (K)	373	337.8	351.5	355
	T° de fusion (K)	273	157.45	158.2	185
	Densité de vapeur		1.11	1.59	2.1
	Constante diélectrique (25°C)	78.34	32.7	24.6	18

II.1.3. Composés utilisés dans l'imprégnation.

II.1.3.1. Le polyethyleneimine

Le polyethyleneimine (Fluka) de masse 600000-1000000g/mol dilué dans l'eau à 50% en poids. C'est un polymère connu par ses propriétés basiques et chélatentes. Deux formes peuvent être obtenues selon le mode de polymérisation : une forme linéaire ne contenant que des amines secondaires et une forme ramifiée contenant des amines primaires, secondaires et tertiaires[54], la polymérisation privilège essentiellement la formation du PEI linéaire dans 75% des cas [55], La figure II.1 montre la structure développée du PEI ramifié employé dans ce travail.

Le PEI est soluble dans l'eau et le méthanol, il se protonne à un pH inférieure à 10. En solution aqueuse, il se comporte comme un polyélectrolyte et prend des conformations différentes selon la nature du milieu. Sa mobilité est fonction de sa viscosité en solution.

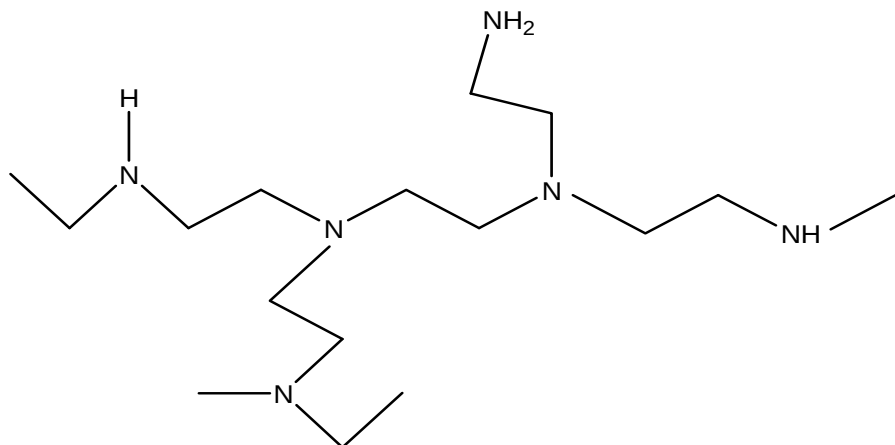


Fig. II.1. Structure développée du polyéthylèneimine ramifiée.

II.1.3.2. Tris (2-Ethylhexyl) Phosphate

Le Tris (2-Ethylhexyl) phosphate fournit par (MERCK) est un liquide clair et visqueux d'une famille des phosphates de trialkyl. Sa formule $C_{24}H_{51}O_4P$ donnant une masse moléculaire de 434.65g/mol.

La figure II.2 montre la structure développée du TEHP employé dans ce travail.

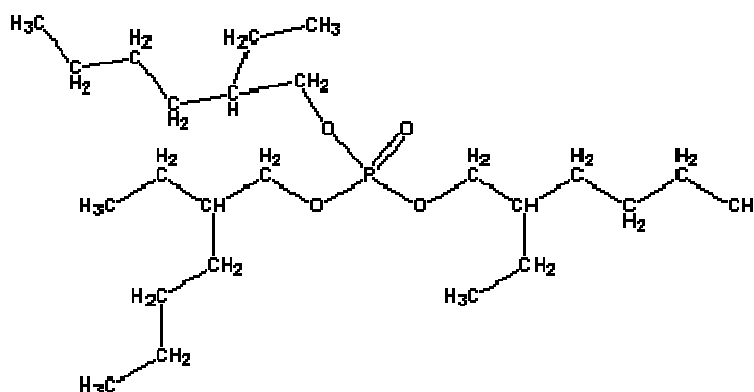


Fig.II.2. Structure développée du Tris (2-Ethylhexyl) phosphate

II.1.4. Autres produits

Les solutions contenant des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} ont été préparées par dissolution des sels de sulfate, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (NORMAPUR). $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CARLOERBA) · $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën). Nous avons réalisé des séparations du Cu(II), Zn(II) et Ni(II) par éluions (étude dynamique sur colonne) par l'acide citrique, le salicylate de sodium, le PEI et le HCl.

II.2. Matériels utilisés

La concentration des métaux a été déterminée en utilisant un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 2380 à flamme air/acétylène. Les longueurs d'onde utilisées pour Cu, Zn et Ni sont respectivement 324,8. 213,9 et 232 nm.

pH mètre à électrodes de type cyberscan500 : Ce pH mètre est reconnu par sa simplicité d'utilisation. Un étalonnage est effectué avant utilisation à l'aide des solutions étalon de pH égal à 4, 7 et 10.

Conductimètre de type Sartorius PP-20 : Il est utilisé pour mesurer les conductivités des solutions.

Agitateur magnétique : Il est utilisé pour homogénéiser les solutions .

Agitateur mécanique de marque Agitelec.: utilisé lors de l'échange ionique par la méthode en batch.

Balance : la balance utilisée est de marque Metteler AE163 de précision +/- 0.0001.

Etuve de marque Jouan : utilisée pour l séchage des produits chimiques utilisés.

II.3. Méthodes expérimentales

II.3.1. Prétraitement de la résine

La forme hydrogène de la résine échangeuse de cations Amberlyst15 est lavé par l'eau bidistillée pour enlever l'excès d'acide puis séchée à l'étuve à 373K.

II.3.2. Mise en œuvre de l'échange d'ions

La mise en œuvre de l'échange d'ions dans notre travail se fait selon deux modes

Mode statique

Nous avons utilisé pour étudier la fixation des ions métalliques des flacons de 25ml, servant comme réservoir dans lequel on introduit une quantité de résine (après un prétraitement effectué) et 20 ml de solution contenant un mélange des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}

de concentration déterminée, on procède à une légère agitation pour assurer un bon contact.), Les solutions ont été séparées par filtration sur un papier filtre.

Mode continu

Nous avons utilisée une colonne en pyrex, la hauteur du lit de résine est de 5.5 cm et le diamètre intérieur de la colonne est de 17mm

Fixation

La colonne d'échange est préparée avec 1g de résine sèche. 20ml d'une solution contenant un mélange des ions métalliques d'une certaine concentration sont versés au sommet de la colonne.

Elution

Les ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Ni(II) sont élués (étude dynamique sur colonne) par le citrate de sodium , le PEI, le sodium salicylate et l'acide chlorhydrique .

II.3.3. Imprégnation de la résine avec des ligands chelatents

Une quantité de résine préalablement traité est immergée dans une solution contenant le *polyéthylèneimine* ou le Tris (2-Ethylhexyl) phosphate de concentration déterminée et pendant une durée suffisante permettant l'adhésion à la surface. Cette adsorption sur la surface sera confirmée par des caractérisations à l'FTIR.

La résine est ensuite bien rincée afin d'éliminer les molécules non adsorbées.

II.4. METHODES D'ANALYSES

II.4.1. Suivi de la fixation par des mesures du pH

Les mesures de pH nous ont permis de suivre la fixation des cations métalliques correspondant à la libération des ions H par les fonctions fixes de la résine.

Le ΔpH de la solution après et avant l'échange d'ions, peut être utile pour calculer la concentration des H^+ libérés, selon l'équation suivante :

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{après}} - \text{pH}_{\text{avant}} \quad (\text{II.1})$$

Dans le cas de la solution CuSO_4

$$[\text{H}^+]_{\text{libérés}} = [\text{H}^+]_{\text{après}} - [\text{H}^+]_{\text{avant}} = 10^{-\text{pH}_{\text{après}}} - 10^{-\text{pH}_{\text{avant}}} = 2[\text{Cu}^{2+}]_{\text{fixés}} \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas de la solution ZnSO_4 :

$$[\text{H}^+]_{\text{libérés}} = [\text{H}^+]_{\text{après}} - [\text{H}^+]_{\text{avant}} = 10^{-\text{pH}_{\text{après}}} - 10^{-\text{pH}_{\text{avant}}} = 2[\text{Zn}^{2+}]_{\text{fixés}} \quad (\text{II.3})$$

Dans le cas de la solution NiSO_4 :

$$[\text{H}^+]_{\text{libérés}} = [\text{H}^+]_{\text{après}} - [\text{H}^+]_{\text{avant}} = 10^{-\text{pH}_{\text{après}}} - 10^{-\text{pH}_{\text{avant}}} = 2[\text{Ni}^{2+}]_{\text{fixés}} \quad (\text{II.4})$$

Cette méthode reste cependant qualitative, et ne permet pas d'estimer avec précision les concentrations échangées, car la présence d'une éventuelle quantité d'hydrogène en excès dans la résine après son prétraitement va perturber considérablement les résultats. Et ceci diminue la fiabilité de cette méthode.

II.4.2 Suivi de l'échange ionique par des mesures conductimétriques

Nous avons suivi qualitativement les échanges ioniques effectués, et ce en mesurant les conductivités des solutions traitées avant et après contact avec la résine.

La conductivité σ d'une solution diluée d'un électrolyte fort est une fonction de l'ensemble des conductivités équivalentes λ_i des espèces ioniques qui constituent cette solution, multipliées par le nombre de charge de chaque ion Z_i et la concentration de chaque espèce C_i suivant la relation :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n Z_i C_i \lambda_i \quad (\text{II.5})$$

La différence de conductivité d'une même solution avant et après contact avec la résine, et la connaissance des conductivités équivalentes des espèces ioniques mises en jeu, nous ont permis de déduire l'existence de l'échange ionique.

Les conductivités mesurées peuvent être effectuées à différentes températures, nous pouvons ramener les valeurs mesurées à $T^0=20^\circ\text{C}$ selon la relation suivante [56] :

$$\sigma_{20}^0 = \sigma_T \cdot f \quad (\text{II.6})$$

Tel que :

f : facteur de correction,

σ_T ; conductivité à température T

Tableau II.3 : Les valeurs de conductivité de quelques ions

Ions	H ⁺	Cu ²⁺	Zn ²	Ni ²⁺	SO ₄ ²⁻
Conductivité équivalentes mS/m ² .mol ⁻¹	34.985	10.7	10.56	10	16,0

Cette méthode montre une grande incertitude, vu sa sensibilité élevée à la présence de n'importe quelle trace d'une espèce ionique. Elle permet la mesure de la totalité des ions présents dans la solution.

II.4.3. Suivi de l'échange ionique par spectrophotométrie d'absorption atomique

La solution est aspirée en continu dans un nébuliseur, qui transforme la solution en un brouillard fin. Ce brouillard est alors aspiré vers le brûleur, où la flamme va rapidement évaporer l'eau et casser les molécules en leurs atomes individuels. La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre. Les longueurs d'onde utilisées pour Cu, Zn et Ni sont respectivement 324,8. 213,9 et 232 nm.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'effet de quelques paramètres influençant sur l'échange ionique des cations métalliques, afin de mettre au point les conditions favorisant leur fixation et leurs séparations.

Nous avons examinés l'échange ionique selon les paramètres suivants :

- Concentration initiale
- Temps de contact résine-solution
- pH des solutions
- Quantité de la résine
- Quantité des ions métalliques
- La nature du solvant
- Imprégnation avec les ligands

L'effet de ces paramètres a été suivi par la mesure du pH, de la conductivité et par la détermination des concentrations des cations par spectroscopie d'absorption atomique.

III.2 FIXATION PAR LA METHODE EN CONTINU (EN COLONNE)

Cette technique permet de quantifier la fixation des ions métalliques et de faire des calculs de taux de fixation en fonction des quantités initiales.

III.2.1. Influence de la quantité des ions métalliques

La figure III.1 donne l'évolution de la quantité fixée des ions métalliques en mode continu par la méthode en colonne en fonction des volumes de solutions versées.

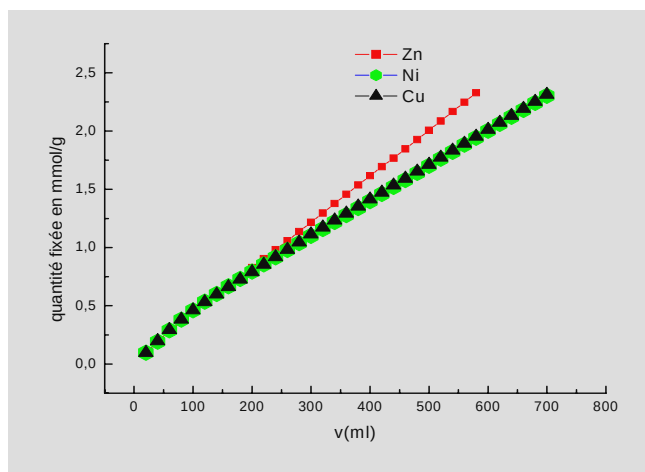


Fig.III.1. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en mode continu en fonction du volume total versé (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de la résine 1 g).

On remarque que la quantité fixée augmente avec le volume total versé ce qui indique que la résine n'a pas atteint son niveau de saturation qui est de 2.35 mmol /g (calculée sur la base de la capacité d'échange théorique totale).

Le volume total versé (700 ml) donne une fixation d'environ 2.3 mmol d'ion bivalent soit 97.8% des sites échangeables.

L'examen approfondi des fractions de 20 ml de volumes versés nous indique l'évolution de l'équilibre de partage des ions métalliques entre résine et solution. La figure III.2 montre le résultat obtenu.

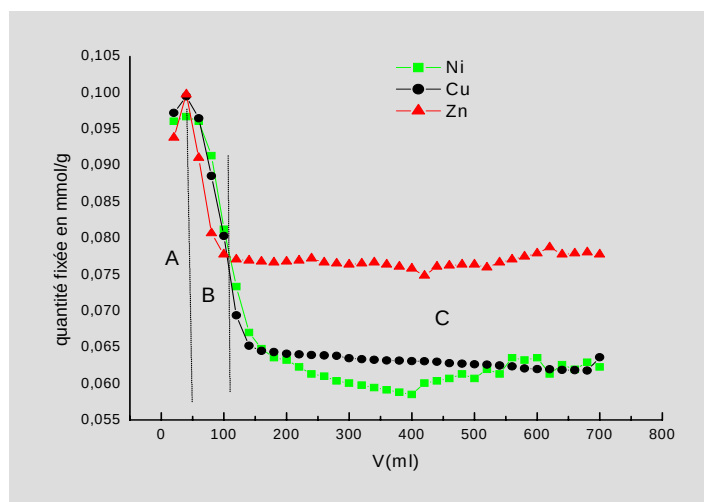


Fig.III. 2. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixés sur l'Amberlyst 15 en mode continu en fonction des fractions de volumes versé (concentration initiale des métaux 5.10^{-3} M; quantité de résine 1 g).

On distingue trois zones :

- Zone A (inférieur à 50ml de solution versée): la quantité fixée augmente avec le volume versé indiquant la disponibilité des sites échangeurs)
- Zone B : la fixation diminue à cause de l'indisponibilité du nombre de sites.
- Zone C (supérieur à 100ml) : saturation de la résine.

III.2.2. La nature du solvant

Les solutions sont des mélanges homogènes. Il est donc probable qu'il y ait un certain accord entre les propriétés chimiques et physiques du solvant et du soluté. Les substances polaires comme les sels, les acides et les bases sont soluble dans l'eau qui est très polaire. Ces substances sont appelées « hydrophiles »

L'effet du solvant sur la fixation des ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) en mélange ternaire à 5.10^{-3}M a été examiné sur 1g de résine et pour différentes proportions (eau/Alcool) .

On n'a pas pu étudier les proportions (25/75) et (100% alcool) car les ions métalliques ne sont pas solubles à ces pourcentages.

III.2.2.1. Mélange (eau –méthanol)

La figure III. 3 donne l'effet de la nature du solvant constituant la solution contenant le mélange des ions métalliques sur le taux de fixation en mode continu.

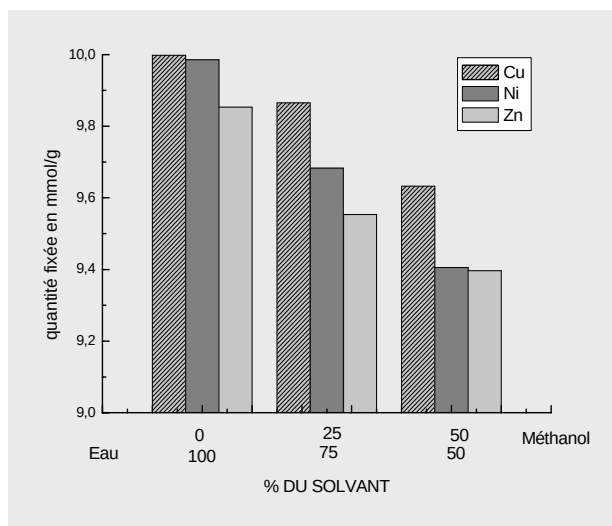


Fig.III. 3. Effet de la nature du solvant contenant le mélange des ions métalliques sur le taux de fixation en mode continu pour le mélange (eau-méthanol).

La plus faible fixation est obtenue à un mélange de solvant équivalent (50 :50). La fixation est plus importante lorsqu'on utilise le milieu aqueux

III.2.2.2 Mélange (eau -éthanol)

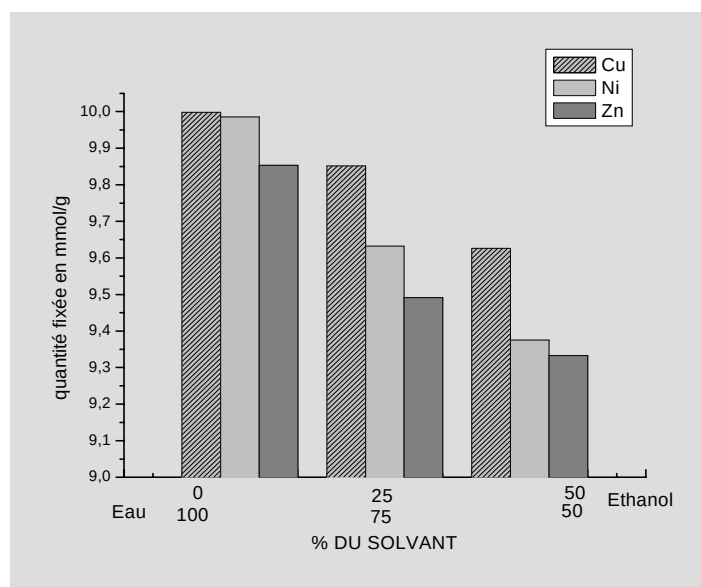


Fig .III. 4 : Effet de la nature du solvant contenant le mélange des ions métalliques sur le taux de fixation en mode continu pour le mélange (eau-éthanol).

La plus faible fixation est obtenue à un mélange de solvant équivalent (50 :50). La fixation est plus importante lorsqu'on utilise le milieu aqueux.

III.2.2.3. Mélange (eau –Propan-2-ol)

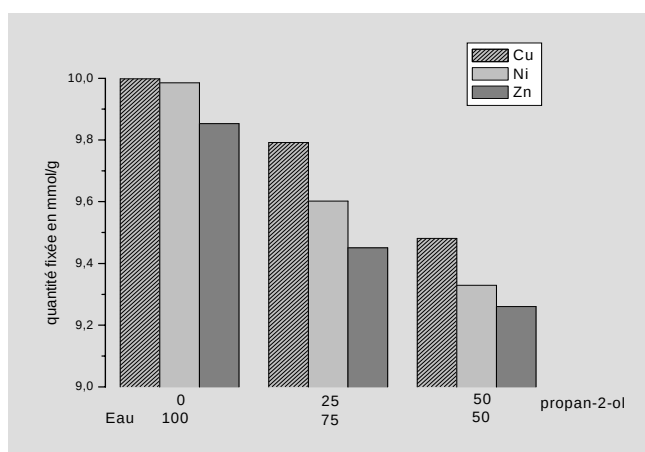


Fig.III. 5 : Effet de la nature du solvant contenant le mélange des ions métalliques sur le taux de fixation en mode continu pour le mélange (eau-propan-2ol).

La plus faible fixation est obtenue à un mélange de solvant équivalent (50 :50). La fixation est plus importante lorsqu'on utilise le milieu aqueux.

III.3. Fixation par la méthode statique (en Batch)

C'est une technique de fixation rapide et permet d'examiner plusieurs paramètres influençant l'échange ionique.

III.3.1. Fixation en milieu aqueux

III.3.1.1. Influence de la concentration initiale

La concentration initiale des ions métalliques a été examinée par la méthode en batch pour une même quantité de résine.

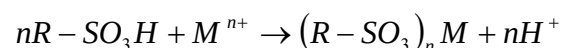
Les valeurs des concentrations des ions métalliques en mélange ont été fixées à 0.5, 0.75, 1 et 5 mmol/l.

Le tableau III.1 résume les valeurs des conductivités et du pH des solutions avant et après 24 h de contact avec la résine.

Tableau III.1: Influence de la concentration sur la fixation des ions métalliques
($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$)

Concentration du mélange ($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$) (mmol/l)	En absence de résine		Après 24h de contact avec résine	
	pH	Conductivité (ms/cm)	pH	Conductivité(ms/cm)
0.1	4.74	0.0455	3.33	0.436
0.15	4.96	0.0532	3.14	0.526
0.2	5.50	0.0755	3.13	0.647
0.25	5.58	0.104	3.11	0.682
0.4	5.75	0.105	2.97	1.100
0.5	5.78	0.291	2.11	3.240
0.75	5.79	0.403	2.06	3.650
1	5.78	0.507	2.01	4.300
5	5.82	0.608	1.93	4.824

Après le contact de la solution pendant 24h avec la résine, une diminution du pH est observée, ceci est dû à la libération des cations H^+ lors de l'échange selon la réaction suivante [57,58] :



Concernant la conductivité, les valeurs observées augmentent avec l'augmentation de la concentration. Les valeurs observées pour la même solution augmentent après contact avec la résine ce qui est justifié par la grande mobilité des ions H^+ .

La quantité des ions échangés peut être également représentée par la détermination des concentrations des ions métalliques par dosages spectrométriques après contact avec la résine.

Les figures III.6 III.7 et III.8 représentent les histogrammes donnant les concentrations initiales et restantes en fonction des concentrations initiales pour les trois ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}

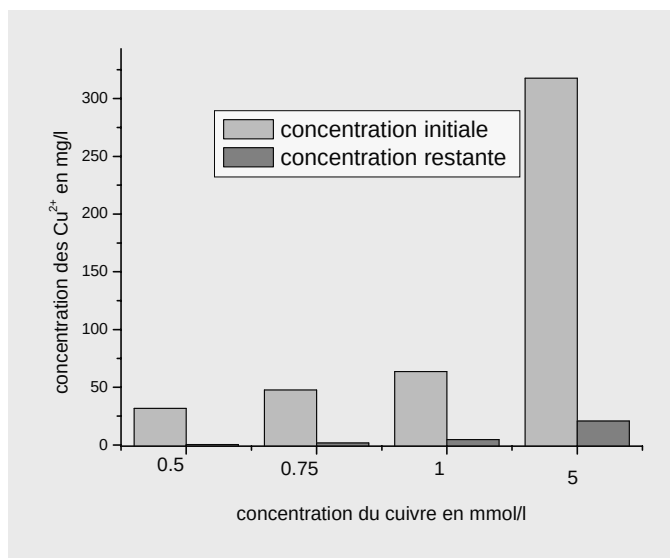


Fig.III.6. Histogramme représentant les concentrations initiales ainsi que les concentrations restantes pour les solutions de 0.5 ,0.75, 1 et 5 mmol/l de CuSO_4 .

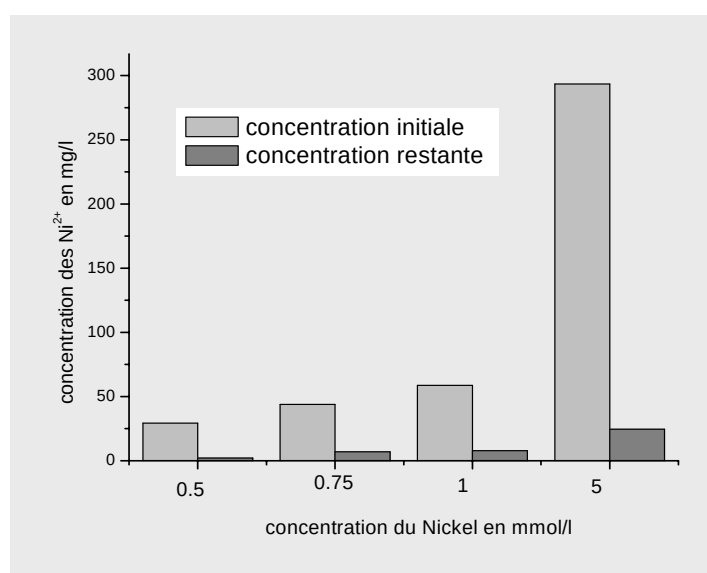


Fig.III.7. Histogramme représentant les concentrations initiales ainsi que les concentrations restantes pour les solutions de 0.5, 0.75, 1, 5 mmol/l de NiSO_4 .

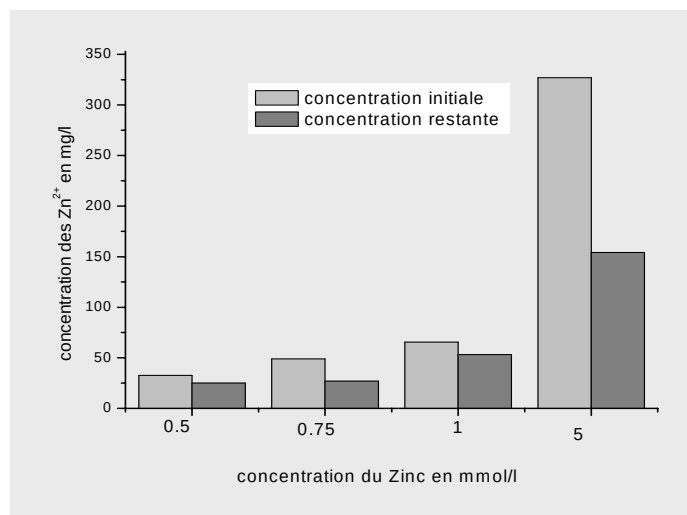


Fig. III.8. Histogramme représentant les concentrations initiales ainsi que les concentrations restantes pour les solutions de 0.5, 0.75, 1, 5 mmol/l de ZnSO₄.

Les quantités des ions fixées augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale, ce qui est prévisible, car l'évolution de la quantité fixée obéit à un équilibre thermodynamique qui dépend de la concentration initiale et du temps de contact solution – résine.

La figure III.9 montre les quantités fixées des ions métalliques étudiés en fonction de la concentration initiale.

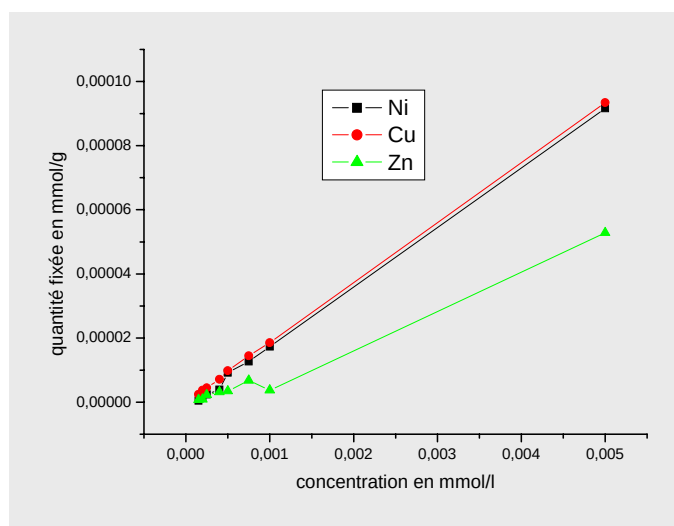


Fig. III.9. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixés sur l'Amberlyst 15 en fonction de la concentration initiale des métaux (temps de contact 24h; quantité de résine 1 g).

Il est observé une fixation des ions cuivreux qui peut atteindre la valeur 0.093 mmol par gramme de résine sèche. Ce qui correspond à 93.45% des sites échangeables, dans les conditions expérimentales de concentration de 5mmol/l pendant 24 h de contact.

La quantité fixée des Ni^{2+} qui correspond à la solution initiale de 5mmol/l, pendant 24h est de 0.91mmol/g de résine sèche, traduisant un taux de fixation de 91.64%.

La plus faible fixation est constaté dans le cas de Zn^{2+} qui correspond à la solution initiale de 5mmol/l, pendant 24h est de 0.52mmol/g de résine sèche, équivalent à un taux de fixation de 52.83%.

Ceci est peut être attribuée à la sélectivité de la résine qui suit la séquence : $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$.

III.3.1.2. Influence du temps de contact

L'échange ionique est une réaction d'équilibre qui dépend de la concentration ionique de divers ions à l'intérieur et en dehors de la perle de la résine.

L'effet du temps de contact sur l'échange ionique des ions métalliques sur la résine Amberlyst 15 a été étudié en mettant en contact 20ml d'une solution 5.10^{-3} mol/l qui contient les ions métalliques en mélanges ternaires avec 1 g de résines sèche dans des flacons pour différents temps de contact. L'agitation du système est assurée pendant 15 mn par un agitateur secoué à une vitesse d'environ 120 coups /mn

Le tableau III.2 représente les valeurs du pH et de la conductivité en fonction du temps.

Tableau III.2: Influence du temps de contact résine-solution sur la fixation des ions métalliques ($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$)

Temps de contact (mn)	$[\text{C}]_0 = 5.10^{-3}\text{M}$	
	pH	Conductivité (ms/cm)
0	5.665	0.608
10	4.02	1.132
25	3.255	2.23
30	2.064	3.69
180	1.964	4.185
360	1.956	4.48
1440 (24h)	1.934	4.824
10080 (07j)	1.907	4.98

Le pH de la solution diminue rapidement après contact avec la résine. Ceci comme a été signalé plus haut, est dû à la libération des cations H^+ suite aux échanges avec les ions métalliques en solution.

Les valeurs de la conductivité observées augmentent après contact avec la résine ce qui est due à la grande mobilité des ions H^+ .

Dans la Figure. III.10. sont représentés les nombres de mole des ions métalliques fixés sur la résine en fonction du temps de leur contact en mode statique par la méthode en batch.

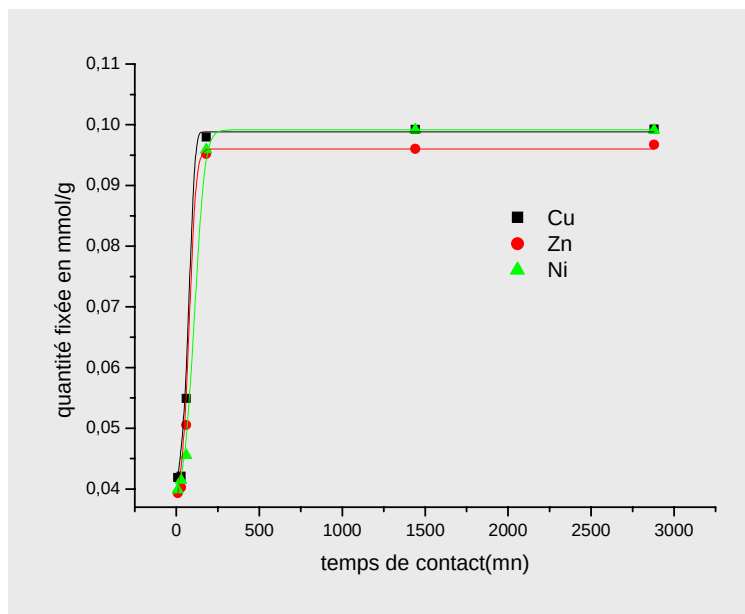


Fig.III.10. Effet du temps de contact sur l'échange ionique de Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+} sur la résine Amberlyst 15 (concentration initiale, 5×10^{-3} M; quantité de résine, 1 g ; volume 20 ml).

Nous avons constaté qu'un temps de contact de 180 mn environs suffit pour atteindre l'équilibre d'échange, au-delà de ce temps, un palier est observé.

III.3.1.3. Influence de la quantité de la résine

La quantité de la résine est également un des paramètres importants pour l'étude de la fixation des ions métalliques ; Pour cette raison, les quantités de résine ont été examinées dans la gamme de 0.25-1 g en mode statique pour un temps de contact de 24h. La figure III.11 montre l'effet de la quantité de la résine sur la fixation des ions métalliques (Zn^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+}).

On constate qu'en augmentant la quantité de résine, le nombre de moles des ions métalliques fixés sur la résine augmente. Ce résultat peut être considéré comme prévisible car pour une concentration initiale fixe en métal, la quantité croissante d'adsorbant fournit une plus grande surface d'échange ionique [59-61]. Le tableau III.3 montre le pourcentage de fixation des ions métalliques en fonction de la quantité de résine.

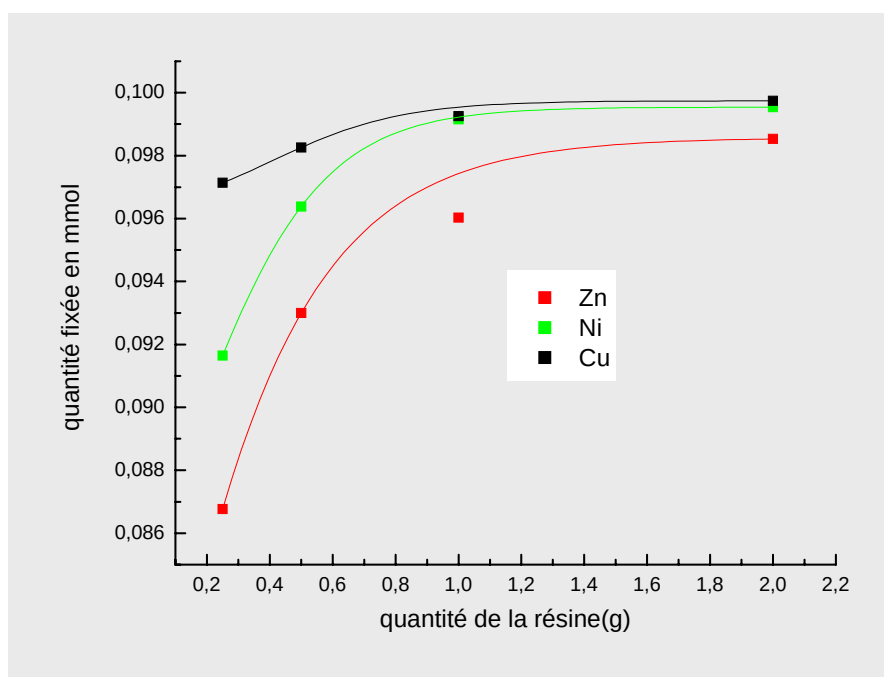


Fig .III. 11. Effet de la quantité de la résine sur l'échange ionique de Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}
(Concentration initiale des métaux : 5×10^{-3} M; volume : 20 ml).

Tableau III.3 : Pourcentage de fixation des ions métalliques en fonction de la quantité de résine.

QUANTITE DE LA RESINE (G)	0.25	0.5	1	2
$\Sigma (\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Ni})_{\text{fixée}}(\text{mmol/g})$	0.276	0.288	0.294	0.298
% de Cu fixé	35.37* 97**	34.24* 98.25**	33.74* 99.25**	33.57* 99.74**
% de Zn fixé	31.43* 86.76**	32.29* 92.99**	32.56* 96.02**	33.05* 98.53**
% de Ni fixé	33.20* 91.64**	33.47* 96.38**	33.7* 99.15**	33.38* 99.53**
% Total	100*	100*	100*	100*

* pourcentage par rapport au mélange

** pourcentage par rapport à la concentration initiale

On constate que l'affinité de la résine vis-à-vis des ions métalliques étudiés est vérifiée et elle suit la même séquence $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ pour une faible quantité de résine.

De plus, il est à signaler que l'examen approfondi des valeurs des rendements calculés et la part de chaque métal dans la fixation globale a conduit aux constatations suivantes :

Une plus grande quantité de résine favoriserait la fixation des ions métalliques d'une part et la part de chaque métal varie dans le sens opposé à l'ordre de la sélectivité.

A titre d'illustration, le pourcentage du cuivre fixé par rapport à sa concentration initiale passe de 97% pour 0.25g de résine à 99.7% dans le cas de 2g de résine. Tandis que, le pourcentage du cuivre fixé par rapport aux autres ions passe de 35.37% à 33.57%. Cette évolution n'est pas très élevée mais peut être significative pour l'étude du comportement de la résine.

III.3.1.4. Influence du pH

La figure III.12 montre les quantités fixées des ions métalliques étudiés en fonction du pH des solutions. La concentration initiale de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et une durée de contact de 24h.

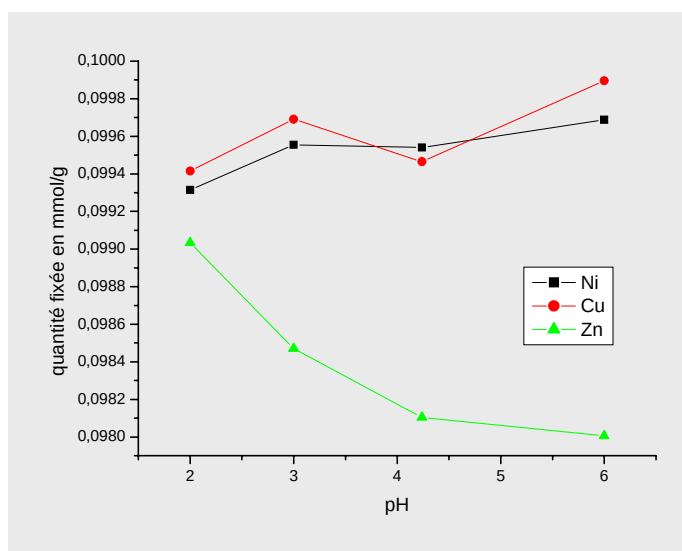


Fig. III. 12. Effet du pH sur l'échange ionique de Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}
(Concentration initiale des métaux : $5 \times 10^{-3} \text{ M}$; volume : 20 ml).

L'augmentation du pH n'est pas favorable à la fixation du zinc contrairement aux deux autres ions métalliques qui montre une évolution quasi constante. Il est aussi à noter que le domaine du pH choisi pour l'étude < 6 est tributaire à la formation des hydroxydes.

Ces résultats corroborent les produits de solubilités et les pH de première précipitation [62].

III.3.2. Fixation En Milieu Non Aqueux

III.3.2.1. Influence du temps de contact

A. Mélange eau – alcool (75%-/25%)

A. 1. Mélange eau-méthanol

Dans la Figure. III.13. sont représentés les nombres de mole des ions métalliques fixés sur la résine en fonction du temps de leurs contact pour le mélange eau-méthanol (75 /25).

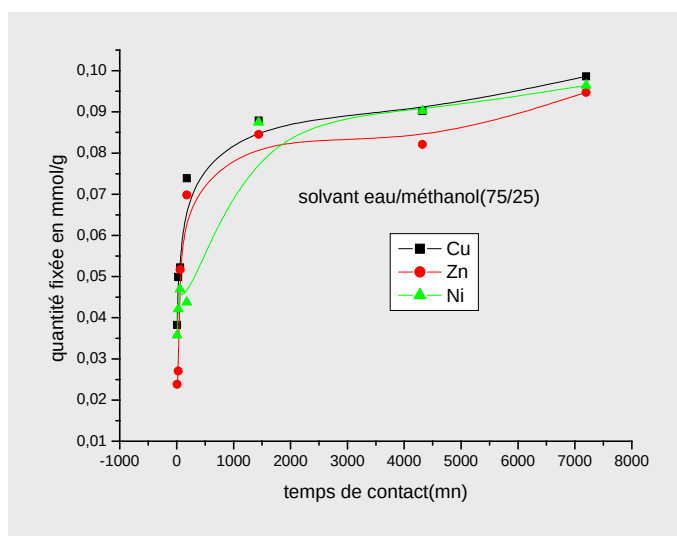


Fig.III. 13. Quantités de Ni (II),Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en fonction du temps (concentration initiale des métaux $5 \cdot 10^{-3}$ M; quantité de résine 1 g ; volume, 20 ml ; Solvant, eau/méthanol (75/25)).

La quantité fixée augmente avec la durée de contact. L'augmentation est plus rapide au début, puis un ralentissement est constaté au-delà de 24 heures.

En milieu aqueux, la saturation est obtenue au bout de 3 heures, ce qui démontre que la présence du milieu organique conduit à la diminution de la cinétique de fixation. Cette diminution peut être attribuée à la polarité du milieu.

A.2. Mélange (eau - éthanol)

Dans la Figure. III.14. sont représentés les nombres de mole des ions métalliques fixés sur la résine en fonction du temps de leurs contact pour le mélange eau-éthanol (75 /25).

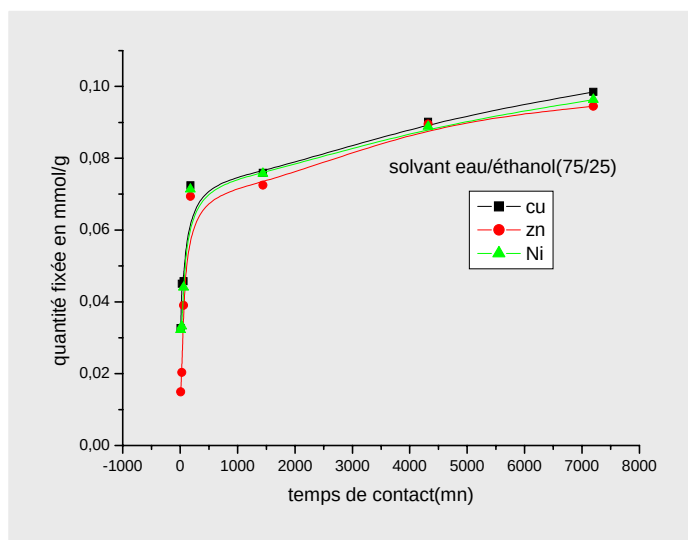


Fig.III. 14. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en fonction du temps (concentration initiale des métaux $5 \cdot 10^{-3}$ M; quantité de résine 1 g ; volume, 20 ml ; Solvant, eau/éthanol (75/25)).

L'évolution générale est identique à celle obtenue dans le cas du milieu eau méthanol avec cependant des quantités fixées moins importantes.

A.3. Mélange (eau – propan-2-ol)

Dans la Figure. III.15. sont représentés les nombres de mole des ions métalliques fixés sur la résine en fonction du temps de leurs contact pour le mélange eau-propan-2-ol(75 /25).

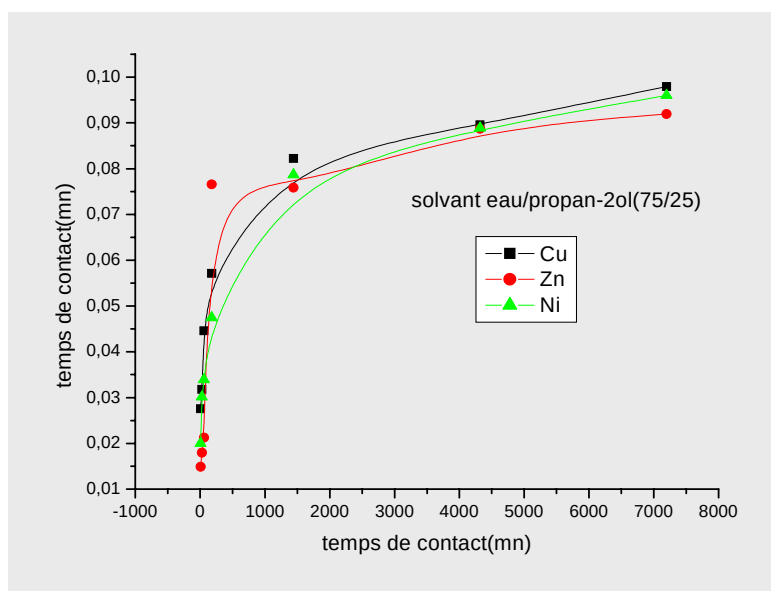


Fig.III. 15. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en batch en fonction du temps (concentration initiale des métaux $5 \cdot 10^{-3}$ M; quantité de résine 1 g ; volume, 20 ml . Solvant, eau/isopropanol (75/25)).

Les trois ions métalliques se comportent de manière identique vis-à-vis de la résine dans le milieu eau / isopropanol. Ce milieu organique exerce la même inhibition, car l'état d'hydratation des métaux est comparable (voir tableau I.1).

B. Mélange eau – alcool (50%/-50%)

B.1. Mélange eau - méthanol

Dans la Figure. III.16. sont représentés les nombres de mole des ions métalliques fixés sur la résine en fonction du temps de leurs contact pour le mélange eau-méthanol (50 /50)

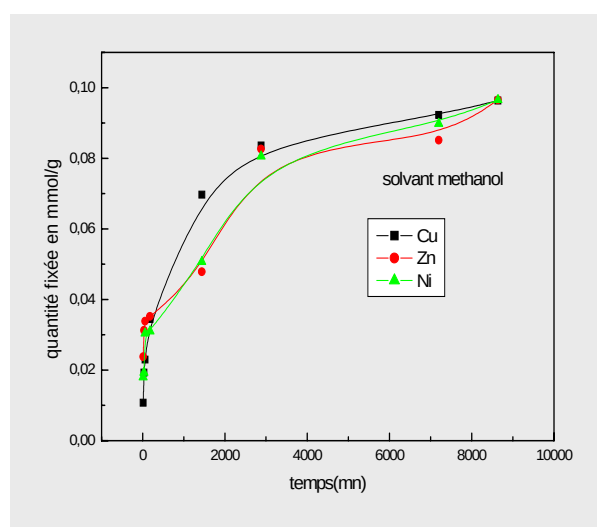


Fig.III. 16. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en batch en fonction du temps (concentration initiale des métaux $5 \cdot 10^{-3}$ M; quantité de résine 1 g ; volume, 20 ml Solvant, eau/Méthanol (50/50)).

La comparaison de ce résultat à ceux obtenus précédemment (0% et 25% méthanol) montre que le temps de saturation de la résine a augmenté avec l'augmentation de la quantité de méthanol, démontrant qu'il y a influence sur la cinétique de l'échange.

B.2. Mélange (eau - éthanol)

Dans la Figure. III.17. sont représentés les nombres de mole des ions métalliques fixés sur la résine en fonction du temps de leur contact pour le mélange eau-éthanol

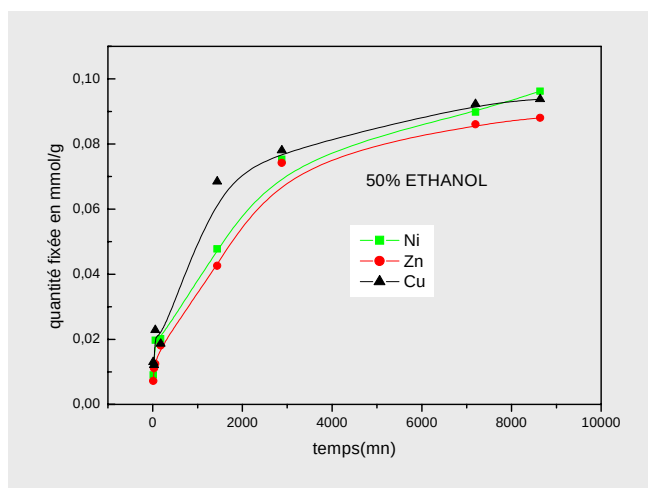


Fig. III.17. Quantités de Ni(II),Zn(II) et Cu(II) fixées sur l'Amberlyst 15 en fonction du temps (concentration initiale des métaux $5 \cdot 10^{-3}$ M; quantité de résine 1 g ; volume, 20 ml. Solvant, eau/éthanol (50/50)).

B.3. Mélange (eau – Propan-2-ol)

Dans la Figure. III.18. sont représentés les nombres de mole des ions métalliques fixés sur la résine en fonction du temps de leur contact pour le mélange eau-propan-2-ol

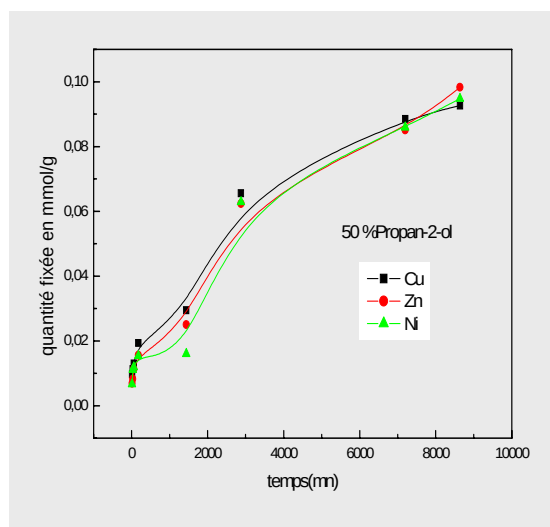


Fig. III.18. Quantités de Ni (II),Zn(II) et Cu(II) fixées sur l'Amberlyst 15 en fonction du temps (concentration initiale des métaux $5 \cdot 10^{-3}$ M; quantité de résine 1 g ; volume, 20 ml. Solvant, eau/isopropanol (50/50)).

Il est remarqué dans ce graphe que l'évolution n'est pas identique à celles obtenues pour les autres mélanges. Il y a dans ce cas une augmentation presque linéaire de la quantité fixée avec la durée de contact. Des auteurs ont mis en évidence le fait que la capacité d'échange de la résine n'est pas complètement atteinte lorsqu'un milieu non aqueux est utilisé [63]. L'ajout de l'eau permet d'accéder à cette capacité d'échange [64].

III.3.2.2. Nature du solvant

A. Mélange eau – alcool (75%/-25%)

Dans la figure III.19 sont représentés sous forme d'histogramme les résultats de la fixation des ions métalliques en fonction de la nature de solvant en mode statique par la méthode en batch. Pour le milieu aqueux (100% eau) et les mélanges ((75% eau ; 25% alcool)

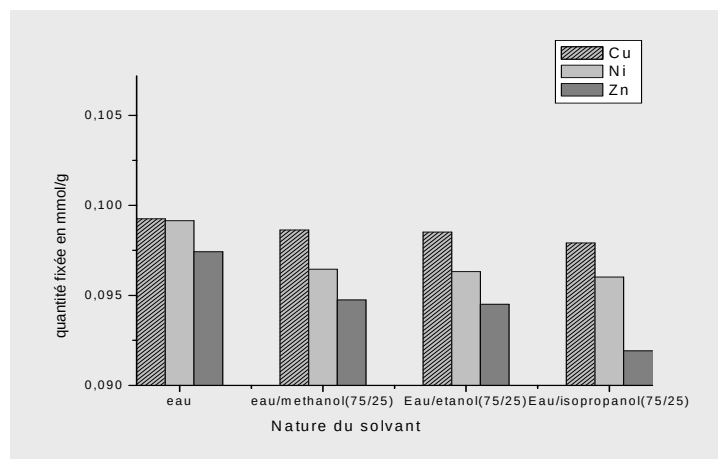


Fig.III.19. Histogramme représentant les résultats de la fixation des ions métalliques en fonction de la nature de solvant pour le mélange eau/alcool(75/25) .

• Cinétique de fixation

Les courbes de la figure III.20 représentant le temps de demi fixation des trois ions métalliques en fonction de la nature du solvant montre que la cinétique la plus rapide est constaté dans le cas de l'utilisation de l'eau comme solvant et la plus lente cinétique est enregistrer dans le cas d'utilisation du mélange eau/propan-2-ol .

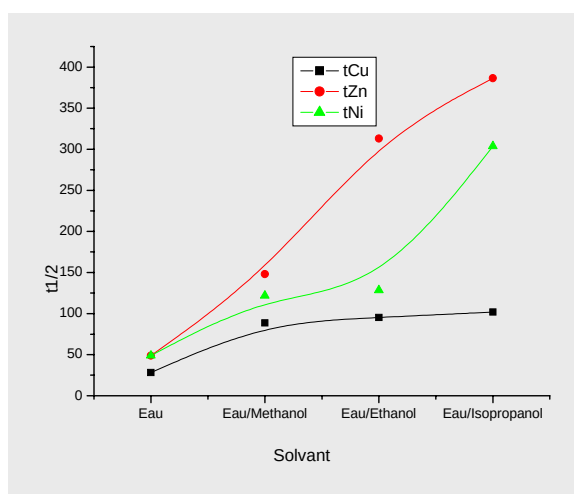


Fig .III.20 : Cinétique de fixation des ions métalliques sur la résine Amberlyst 15 en fonction de la nature du solvant pour le mélange eau/alcool(75/25) .

B. Mélange eau – alcool (50%/-50%)

Dans la figure III.21 sont représentés sous forme d'histogramme les résultats de la fixation des ions métalliques en fonction de la nature de solvant en mode statique par la méthode en batch. Pour le milieu aqueux (100% eau) et les mélanges ((50% eau ; 50% alcool)

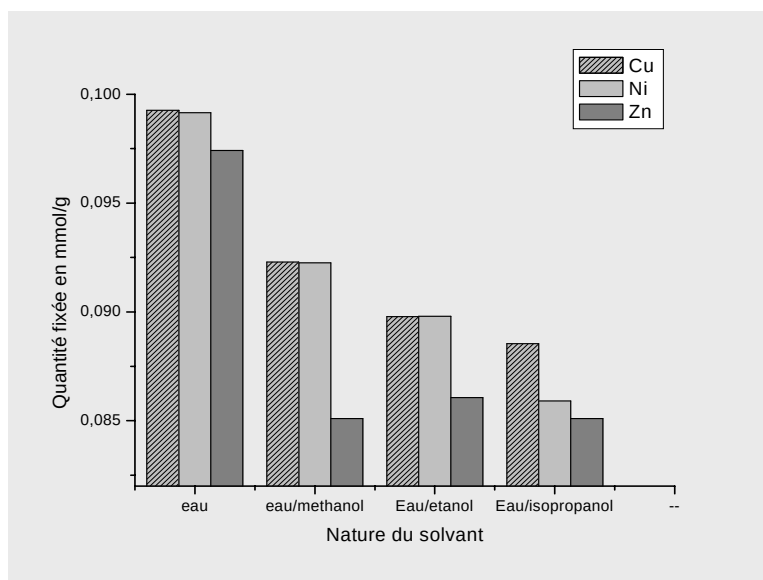


Fig. III.21: Histogramme représentant les quantités fixées des ions métalliques en fonction de la nature du solvant pour le mélange eau/alcool(50/50)

On constate qu'on obtient une meilleure fixation pour les trois ions métalliques dans un milieu aqueux (solvant 100% eau). La fixation diminue pour les mélanges (50% eau-50%alcool) avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de l'alcool. Ceci peut être lié à la diminution de la constante diélectrique.

On peut lier ce résultats à la solubilité des ions métalliques en solutions c à d lorsque ils sont totalement dissout donc le nombre des ions échangeables entre la solution et la résine augmente.

• Cinétique de fixation

L'examen des courbes de la figure III.22représentant le temps de demi fixation des trois ions métalliques en fonction de la nature du solvant montre que la cinétique la plus rapide est constaté dans le cas de l'utilisation de l'eau comme solvant et la plus lente cinétique est enregistrée dans le cas d'utilisation du mélange eau/propan-2-ol .

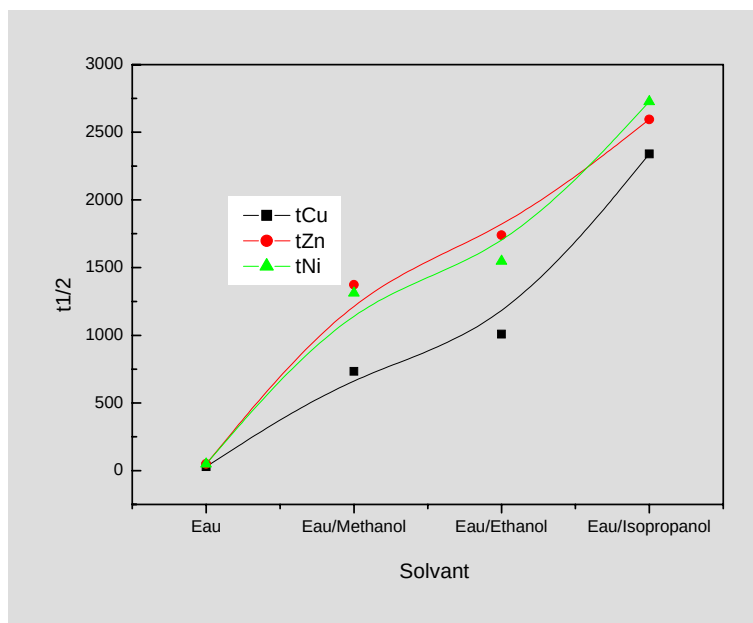


Fig .III.22 : Cinétique de fixation des ions métalliques sur la résine Amberlyst 15 en fonction de la nature du solvant pour le mélange eau/alcool(50/50).

Pour conclure on peut dire que la capacité à solubiliser un composé ionique est intimement liée à la constante diélectrique du solvant : la solubilité d'un constituant ionique est d'autant plus importante que la constante diélectrique est grande [65].

La figure III.23 schématise, la solvation d'un cation (M^{2+}) le nickel par exemple en utilisant l'eau comme solvant (Six molécules d'eau composent sa sphère d'hydratation interne) [66] ou on utilisant les alcools comme solvant R-OH. Tel que R= C_3H_7 , C_2H_5 , CH_3 . Il sera considéré pour simplifier la compréhension qu'il y a autant de molécules d'alcools entourant l'ion métallique.

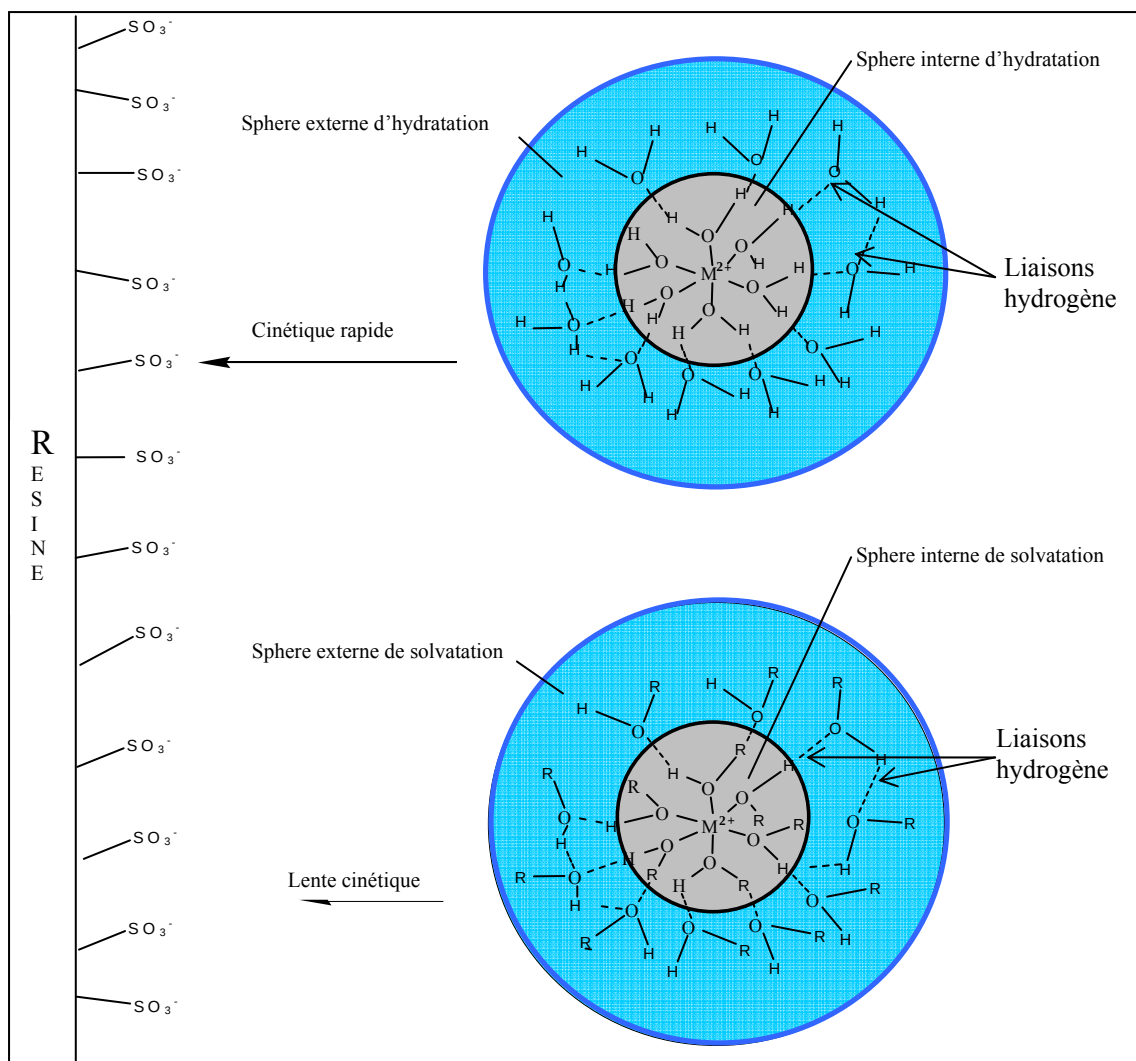


Fig. III.23. Illustration de la solvation du cation (M^{2+}) comme le nickel en utilisant l'eau comme solvant, ou des mélanges eau- alcool

III.3.3 Coefficient de Partage

La fixation des ions métalliques et l'affinité de la résine sont évaluées en fonction des concentrations des espèces chimiques dans la solution et dans la résine.

Les valeurs des coefficients de partage obtenues sont portées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Coefficient de partage des ions métalliques

Solvant	Eau	Eau/méthanol	Eau/éthanol	Eau/prop-2-ol
Cu^{2+}	0.932	0.52	0.29	0.25
Zn^{2+}	0.396	0.56	0.29	0.25
Ni^{2+}	0.46	0.55	0.506	0.36

III.3.4. Coefficient De Sélectivité

Les possibilités de séparation des ions métalliques sont évoluées en termes du coefficient de sélectivité qui représente le degré de l'évolution d'un équilibre entre la résine et deux cations métalliques. Les valeurs des coefficient de sélectivité sont récapitulées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Coefficient de sélectivité des ions métalliques

Solvant	Eau	Eau/méthanol	Eau/éthanol	Eau/propan-2-ol
S_{Ni}^{Cu}	2.03	0.94	0.57	0.69
S_{Cu}^{Zn}	0.42	1.08	0.5	4.76
S_{Zn}^{Ni}	1.16	0.89	3.46	0.31

Il est bien connu que la séparation entre deux ions métalliques est d'autant meilleure que le coefficient de sélectivité s'éloigne de l'unité. Par conséquent, il peut être considéré que le milieu eau/éthanol est favorable à la séparation du zinc et du nickel et la séparation entre le cuivre et le zinc est possible dans le milieu eau / isopropanol.

III.4. IMPREGNATION DE LA RESINE

III.4.1. Résines imprégnées

L'imprégnation de la résine dans une solution contenant un agent chélatant a pour but d'introduire à la surface du grain de résine un film échangeurs ayant des propriétés chéltente vis-à-vis d'ions donnés [14].

Le processus d'extraction des ions de la solution par la résine imprégnée comporte trois séquences :

- Diffusion des ions à travers le film liquide entourant la particule ;
- Diffusion des ions à travers la matrice polymérique de la résine ;
- Réaction chimique avec les groupements fonctionnels de l'agent chélatant lié à la résine.

Très peu de cas dans lesquels l'extraction est réalisée par réaction chimiques ont été signalés [67]. La cinétique de l'échange d'ions est limitée par le transfert de masse à travers le film et/ ou la diffusion dans la particule.

Dans la particule, les ions peuvent diffuser à l'intérieur d'une portion de cette particule à travers la diffusion en surface ou la diffusion dans les pores ou des deux. Le mécanisme de transport intra-particule est à priori inconnu pour la plupart des processus d'absorption, et il est difficile d'élaborer un modèle correct qui permette d'interpréter les phénomènes.

III.4.2. Caractérisation des résines imprégnées

Nous avons tenté dans ce travail d'examiner l'effet de l'imprégnation de la résine Amberlyst 15, en immergeant 1g de cette dernière dans 10ml d'une solution contenant des macromolécules organiques. La résine est ensuite rincée pour éliminer les molécules non adsorbées.

La nature de la macromolécule organique (l'agent d'imprégnation), est étudié, afin d'examiner l'effet sur la fixation des cations métalliques (Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}).

III.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier

L'examen des spectres FTIR du PEI et de la résine non imprégnées et imprégnée avec le PEI représentés respectivement dans les figures III.25, III.24 et III.26 a conduit aux constatations suivantes :

- Apparition d'une bande d'absorption à 3401.61cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation N – H, dans le spectre PEI-résine, et absent dans le spectre de la résine seule.
- Apparition d'une bande d'absorption au 1462.36cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation C-N, présent dans le spectre du PEI seul et du spectre PEI-résine.

L'examen des spectres FTIR du TEHP et de la résine non imprégnées et imprégnée par le TEHP représentés respectivement dans les figures III.27, III.24 et III.28 a conduit aux constatations suivantes

- Nous remarquons la coexistence de tous les pics du TEHP et de la résine dans le spectre FTIR de la résine imprégnée. ce résultat confirme l'adsorption du TEHP sur la résine.
- Nous avons remarqué les changements suivants :
 - Le pic P-O-C s'est déplacé (shift) vers les nombres d'ondes les plus grands (1020.28 vers 1032.96 cm^{-1}) indiquant un environnement qui déstabilise la liaison.
 - La même remarque pour la déformation angulaire du groupement C-H (884.12 vers 886.46 cm^{-1}), avec une faible déstabilisation et donc une moindre adhésion à la surface.

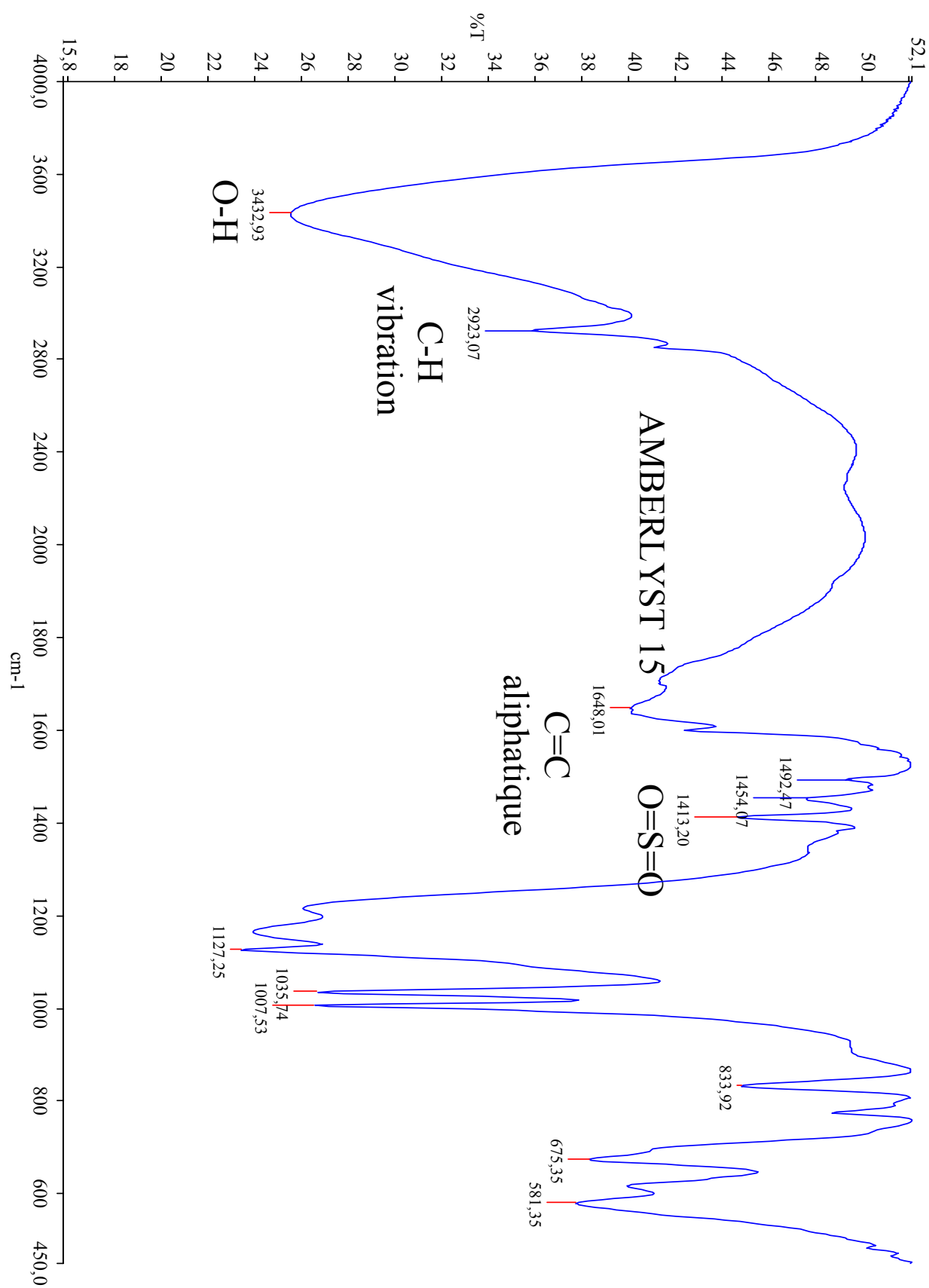


Fig.III.24. Spectre FT IR de la résine Amberlyst 15 non imprégnée

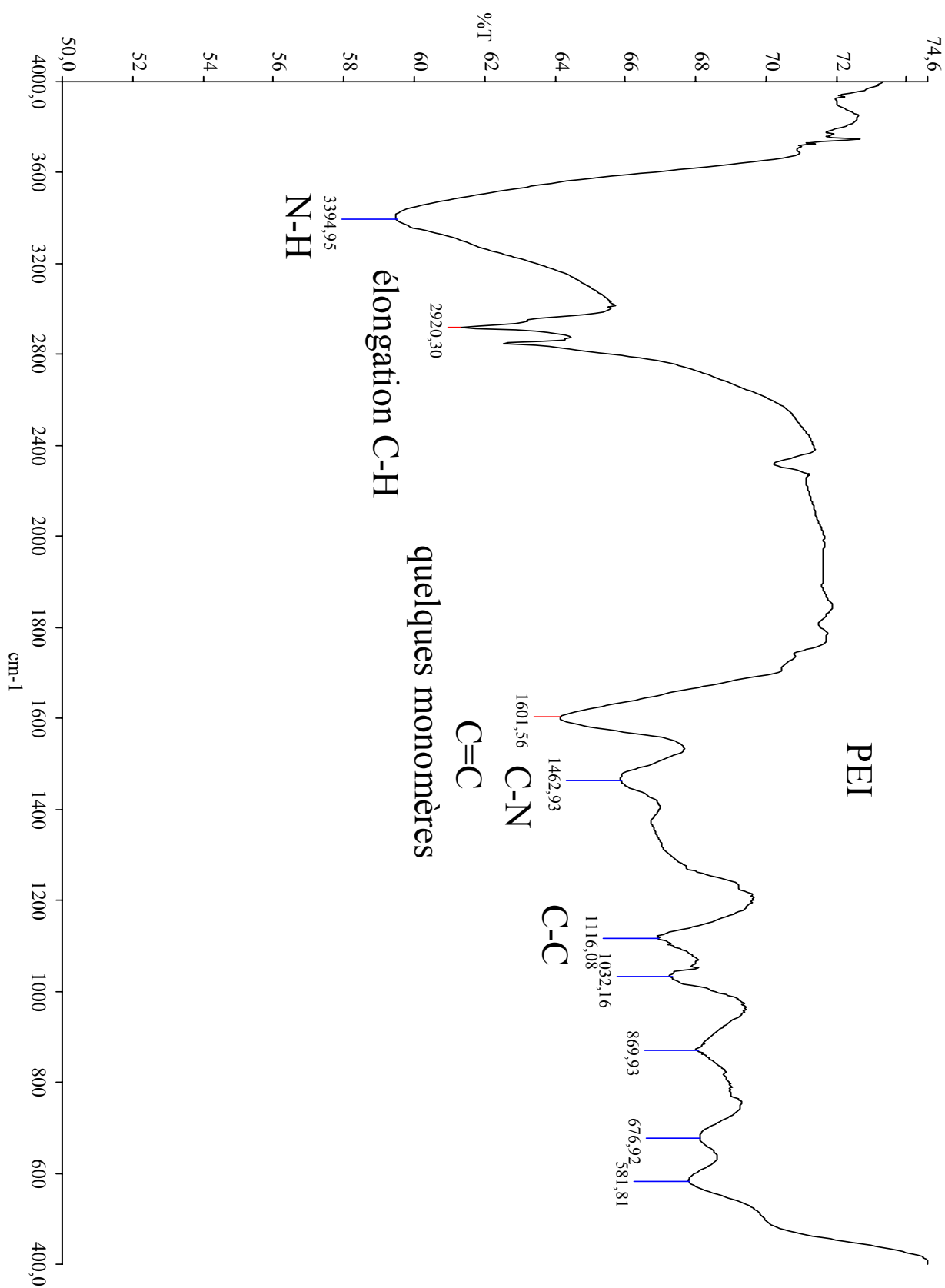


Fig.III.25. Spectre FT IR du PEI

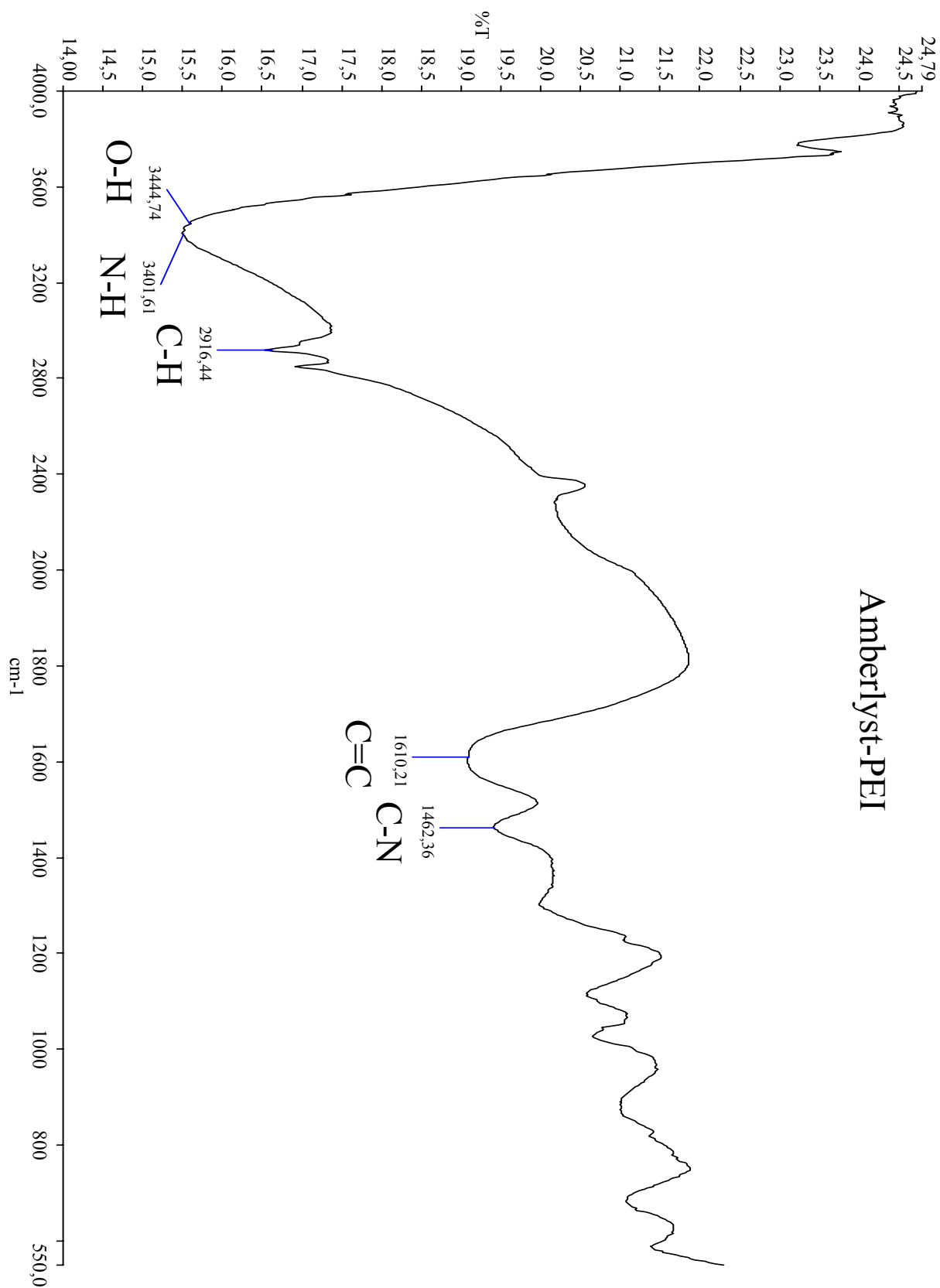


Fig.III.26. Spectre FT IR de la résine Amberlyst 15 imprégnée avec le PEI

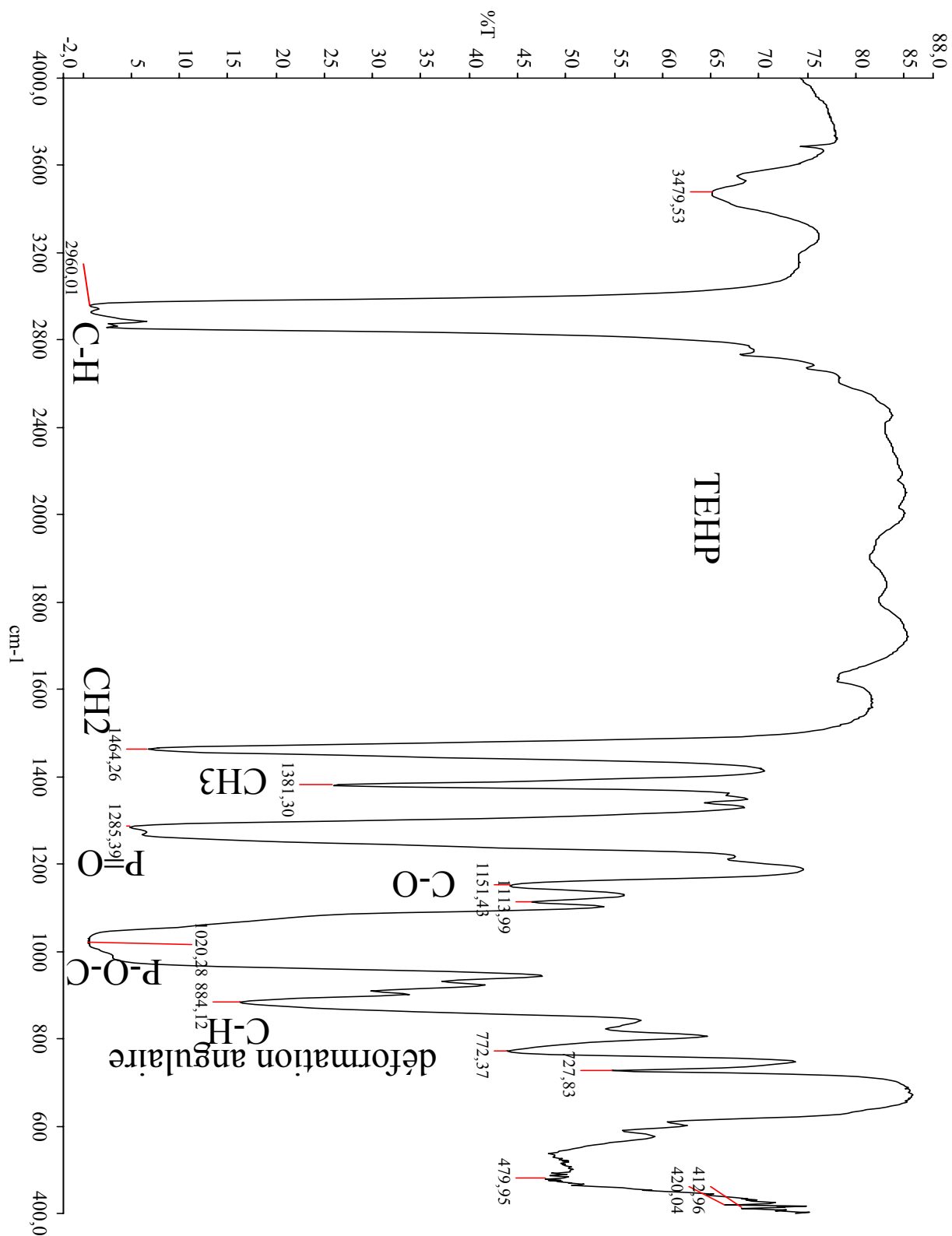


Fig.III.27. Spectre FT IR du TEHP

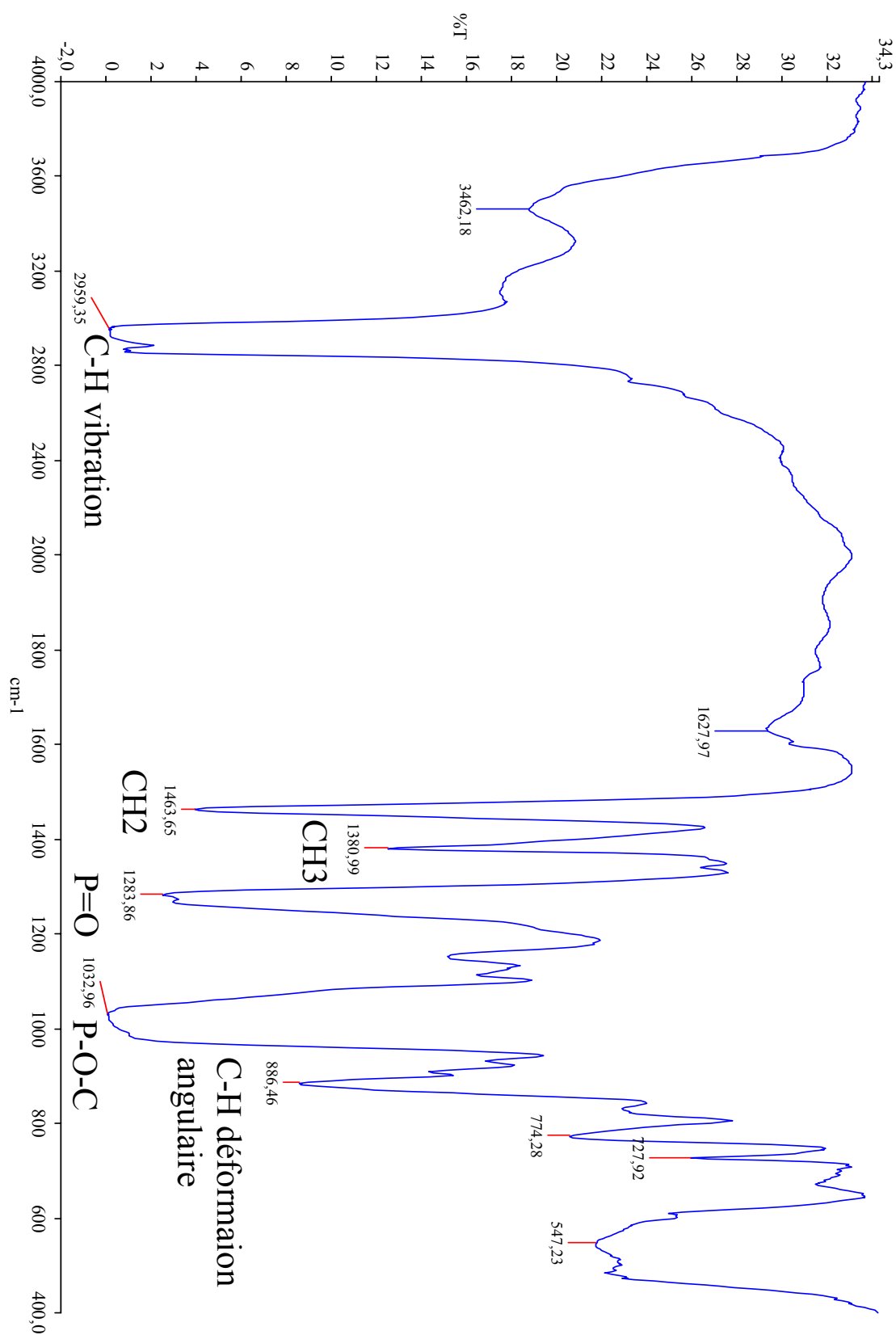


Fig.III.28. Spectre FT IR de la résine Amberlyst 15 imprégnée avec le TEHP

III.4.4. Etude de la fixation des ions métalliques

III.4.4.1. Influence du temps de contact (milieux aqueux)

A. Imprégnation avec le PEI

La figure III.29 représente la quantité fixée des ions métalliques sur une résine imprégnée avec le PEI en fonction du temps en utilisant l'eau comme solvant.

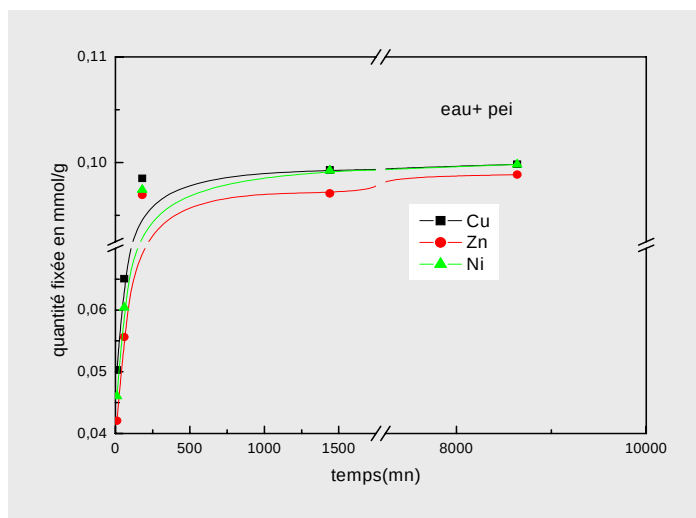


Fig.III.29. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en batch en fonction du temps (résine imprégnée avec le PEI)

Nous avons constaté qu'un temps de contact de 180 mn environ suffit pour atteindre l'équilibre d'échange, au-delà de ce temps, un palier est observé.

B. Imprégnation avec le TEHP

La figure III.30 représente la quantité fixée des ions métalliques sur une résine imprégnée avec le PEI en fonction du temps en utilisant l'eau comme solvant

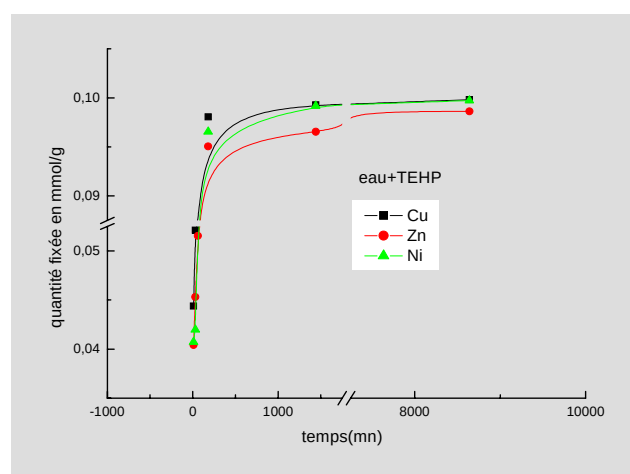


Fig.III.30. Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixé sur l'Amberlyst 15 en batch en fonction du temps (résine imprégnée avec le TEHP)

Même constatation que pour le PEI. Une cinétique rapide qui atteint une saturation au bout de 180mn

III.4.4.2. Influence de la nature de l'agent d'imprégnation

L'effet de l'adsorption des macromolécules sur la fixation des ions métalliques est étudié par la mise en contact de 1g de cette résine imprégnée avec une solution qui contient un mélange ternaire des ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) à une concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Dans la figure III.31 sont représentés sous forme d'histogramme les résultats de la fixation des ions métalliques en fonction de l'agent d'imprégnation pour un temps de contact résine- solution de 1h (la ou il y a un grand écart).

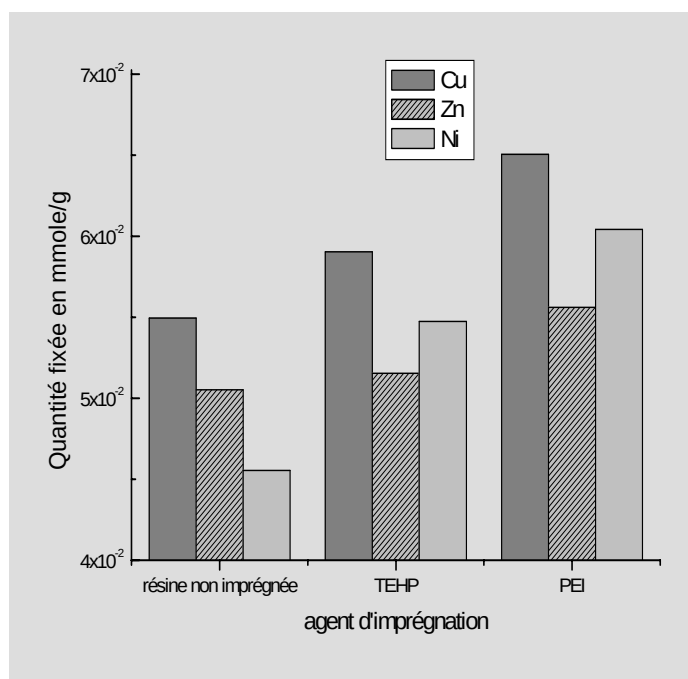


Fig.III.31. Histogramme représentant les quantités fixées des ions métalliques en fonction de l'agent d'imprégnation

Les résultats obtenus montrent que la résine imprégnée par le PEI de concentration de 1g/l a permis une meilleure fixation des ions métalliques, s'ensuit celle imprégnée par le TEHP.

Ces observations peuvent conduire à une utilisation de ces trois résultats en mode séquentiel qui se traduit par le schéma de la figure III.32

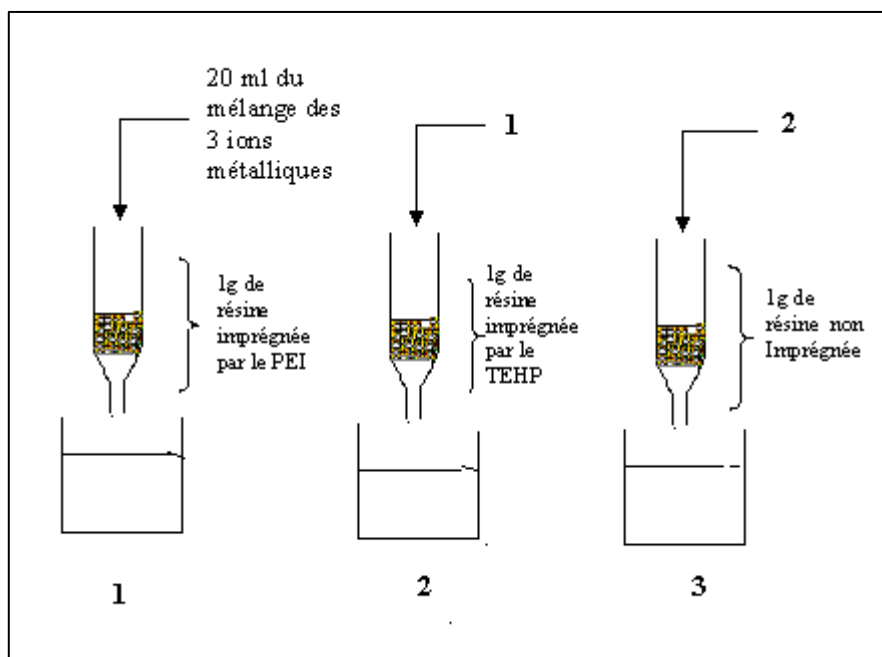


Fig. III.32. Schéma du traitement successif du mélange des ions métalliques par les résines imprégnées avec le PEI, TEHP et la résine non imprégnée.

La figure III.33 représente la quantité des ions métalliques en solution après passage sur la résine imprégnée avec le PEI, TEHP et la résine non imprégnée

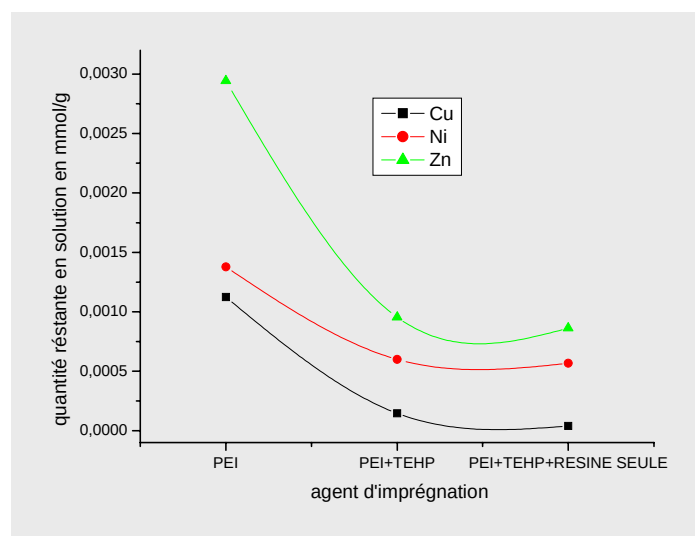


Fig. III.33. Quantités des ions métalliques en solution en fonction de l'agent d'imprégnation

III.4.4.3. Influence de la nature du solvant

Dans les figures III.34, III.35 sont représentés sous forme d'histogramme les résultats de la fixation des ions métalliques en fonction de la nature de solvant pour les résines imprégnée respectivement avec le PEI et le TEHP.

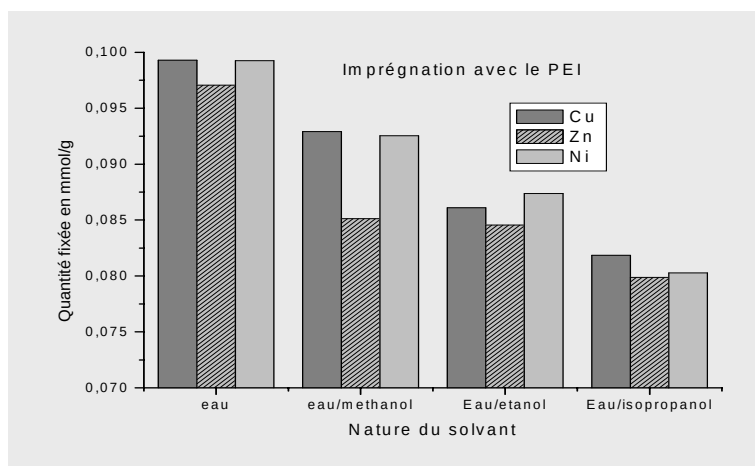


Fig III.33. Histogramme représentant les quantités fixées des ions métalliques en fonction de la nature du solvant (Imprégnation avec le PEI)

Les résultats obtenus montrent que la meilleure fixation des ions métalliques pour la résine modifiée par le PEI de concentration de 1 g/l est obtenue dans le cas de l'utilisation de l'eau comme solvant et le minimum de fixation est constaté en utilisant un mélange eau/propan-2-ol.

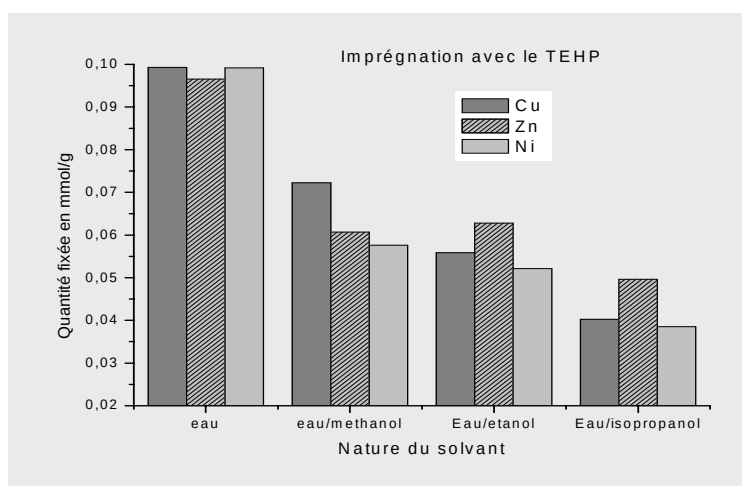


Fig. III.35. Histogramme représentant les quantités fixées des ions métalliques en fonction de la nature du solvant (Imprégnation avec le PEI)

On constate le même comportement en utilisant la résine modifiée par le TEHP c à d la meilleure fixation des ions métalliques est obtenu dans le cas de l'utilisation de l'eau comme solvant et le minimum de fixation est constaté en utilisant un mélange eau/ propan-2-ol.

III.5. Mise au point d'une procédure de traitement par élution

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à l'élution des cations métalliques (Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}) par utilisation du HCl et des agents complexants (ACIDE CITRIQUE ; SODIUM SALICYLATE et le PEI).

La transformation des ions métalliques en composés complexes modifie complètement leurs comportements lors de l'échange d'ions et il en résulte de nouvelles possibilités de séparations.

Après fixation des trois cations bivalents sur la résine (1g) dans un milieu aqueux (méthode en colonne par fraction de 20 ml pour un volume total de 160ml) nous avons effectué une élution on utilisant des fractions de volume de 20ml pour un volume d'éluant total de 160ml

Les agents d'élutions utilisés sont :

- 1) HCL 0.1 M
- 2) ACIDE CITRIQUE($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0.1 M
- 3) SODIUM SALICYLATE($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)0.1 M
- 4) PEI 4.31g/l correspondant à une concentration de 0.1 M d'atomes d'azote.

La concentration des éluants a été fixée supérieure à celle des ions métalliques retenus par la résine et ce dans le but d'accélérer l'élution et d'augmenter le déplacement de l'équilibre.

La résine chargée de cation est divisée en quatre parties de 0.25g et introduite dans une colonne en pyrex, la hauteur du lit de résine est de 5.5 cm et le diamètre intérieur de la colonne est de 17mm.

III.5.1. Elution des ions métalliques par l'acide chlorhydrique

Les courbes d'élutions de Cu(II), Ni(II)et Zn(II) par l'acide chlorhydrique sont représentées dans la figure III.36. À la fin des élutions nous avons récupéré environ 54.64% de cuivre, 40.48% du nickel et 71.81% de zinc.

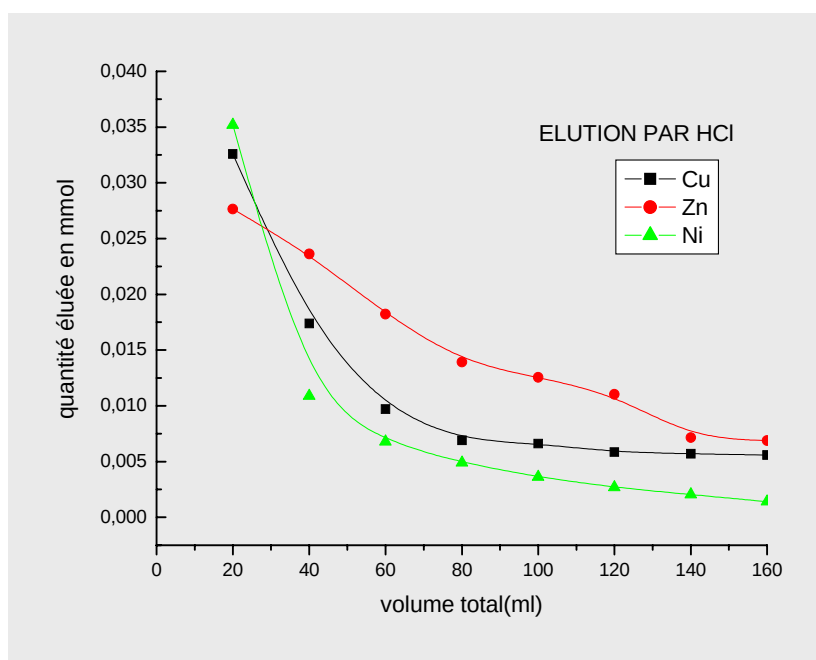


Fig. III. 36. Elution Ni (II), Zn(II) et Cu(II) par HCl.

III.5.2. Elution des ions métalliques par des ligands

• Elution Par Le Sodium Salicylate

Le tableau III.4 donne les constantes de stabilités des complexes de Cu, Ni et Zn avec l'ion $C_7H_5O_3^-$ [9]

Tableau III.6 : Logarithmes des constantes de stabilité des complexes de Cu, Ni et Zn avec l'ion $C_7H_5O_3^-$

Ion (M^{2+})	Complexe	Constituants	Log K_{stab}
Cu^{2+}	CuL	$Cu^{2+} + L^{2-}$	10.6
	CuL_2	$Cu^{2+} + 2L^{2-}$	18.5
Zn^{2+}	ZnL	$Zn^{2+} + L^{2-}$	6.9
Ni^{2+}	NiL	$Ni^{2+} + L^{2-}$	7
	NiL_2	$Ni^{2+} + 2L^{2-}$	11.8

Les courbes d'élutions de Cu(II), Ni(II) et Zn(II) avec l'ion $C_7H_5O_3^-$ du Sodium salicylate est représentée sur la figure III.37.

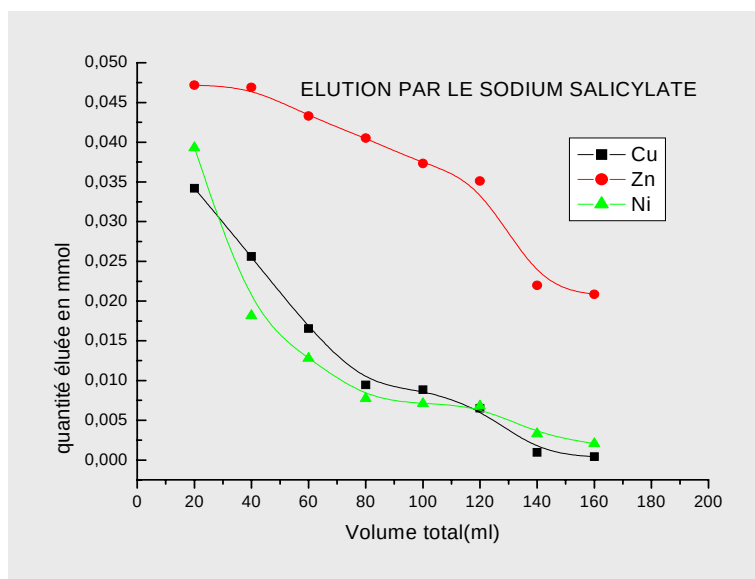


Fig.III.37: Elution Ni (II), Zn(II) et Cu(II) par le SODIUM SALICYLATE

• Elution Par L'acide Citrique

Tableau III.7: Logarithmes des constantes de stabilité des complexes de Cu, Ni et Zn avec l'ion CITRATE

Ion (M^{2+})	Complexe	Constituants	Log K_{stab}
Cu ²⁺	CuL^{2-}	$Cu^{2+} + L^{4-}$	18
	$CuHL^{-}$	$Cu^{2+} + HL^{3-}$	6.1
	CuH_3L^{+}	$Cu^{2+} + H_3L$	12
Zn ²⁺	ZnL^{2-}	$Zn^{2+} + L^{4-}$	11.4
	$ZnHL^{-}$	$Zn^{2+} + HL^{3-}$	4.5
	ZnH_2L	$Zn^{2+} + H_2L^{2-}$	8.7
Ni ²⁺	NiL^{2-}	$Ni^{2+} + L^{4-}$	14.3
	$NiHL^{-}$	$Ni^{2+} + HL^{3-}$	4.8
	NiH_2L	$Ni^{2+} + H_2L^{2-}$	9

Le tableau III.7 donne les constantes de stabilités des complexes de Cu, Ni et Zn avec l'ion citrate **[9]**

Les courbes d'élutions de Cu(II), Ni(II) et Zn(II) avec l'ion citrate est représentée sur la figure III.38.

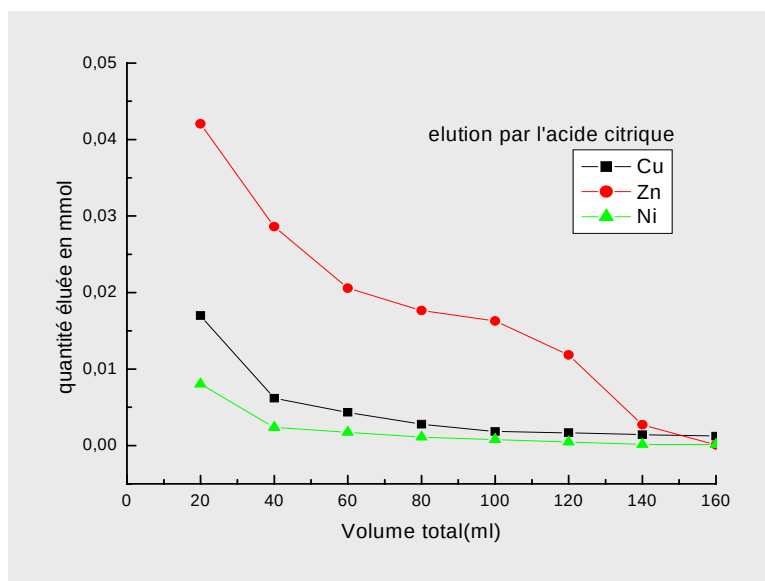


Fig.III.38. Elution Ni (II), Zn (II) et Cu(II) par l'acide citrique

• Elution des ions métalliques en présence du PEI

L'utilisation du PEI comme éluant a confirmé la présence des ions métalliques surtout l'ion cuivreux dans la résine grâce à la coloration bleuâtre caractéristique du complexe carré plan avec les groupements amines de la chaîne polymérique. Les spectres infrarouges à transformée de fourrier ont permis d'élucider les différentes liaisons formées entre d'une part le PEI et la résine et d'autre part entre le PEI et les ions métalliques.

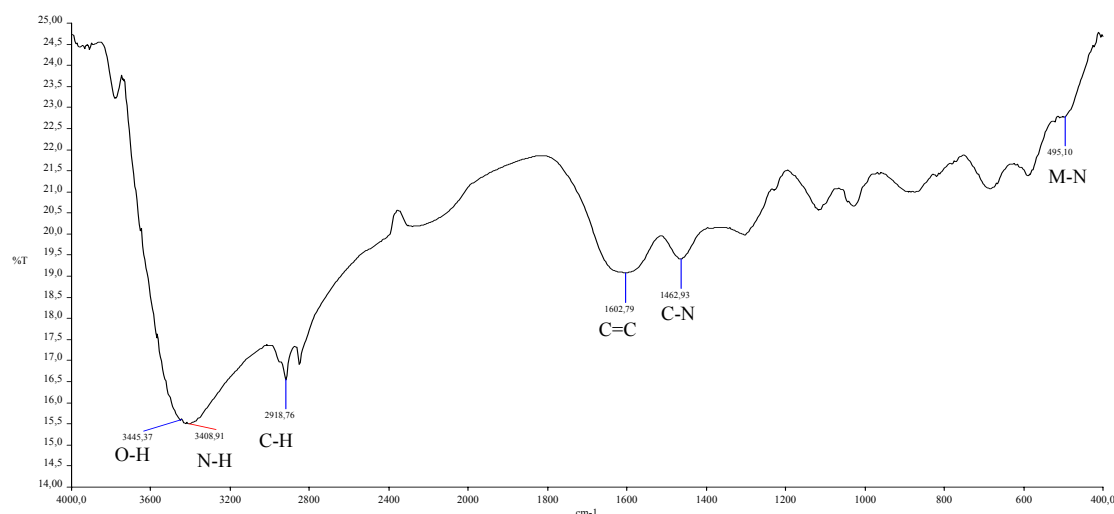


Fig.III.39. Spectre FTIR de la résine Amberlyst 15 après élution avec le PEI.

L'examen FTIR conduit aux constatations suivantes :

- Apparition d'une bande d'absorption au 3408.91 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation N - H.
- Apparition d'une bande d'absorption au 1462.93 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation C-N.
- Apparition d'une bande d'absorption au 495.10 cm^{-1} correspondant à la liaison Metal-PEI.

Les courbes d'élutions de Cu (II), Ni (II) et Zn (II) avec le PEI est représentée sur la figure III.40.

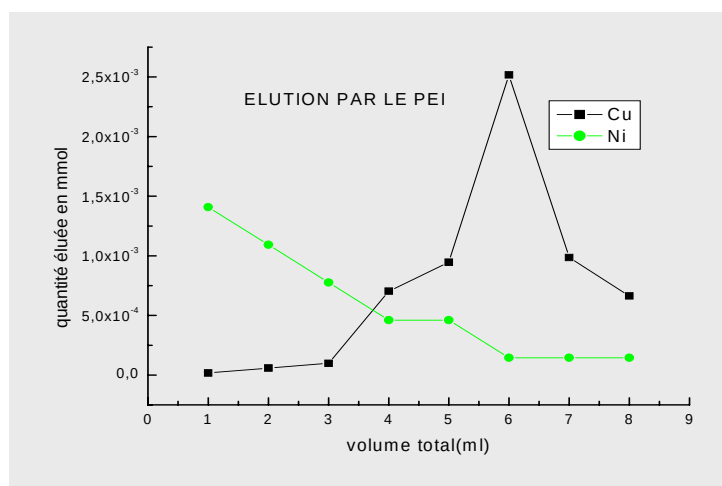


Fig.III.40. Elution Ni (II), Zn(II) et Cu(II) par le PEI

Nous constatons une augmentation de la quantité éluee en fonction du volume versée dans le cas du cuivre ceci est due à la formation des complexes cuivre-PEI à l'intérieur de la perle de la résine ce qui explique la coloration de la résine en bleu. Le maximum d'élution est atteint à un volume de 120ml d'éluant (6 fractions de volume versé)

En ce qui concerne le nickel, le maximum d'élution est atteint dès la première fraction de volume versé.

Nous avons exprimé les résultats obtenus en fonction des pourcentages d'élution par rapport à la quantité fixée dans chaque résine.

Le pourcentage d'élution est calculé à l'aide de la valeur extraite de la résine par rapport à la quantité fixée selon l'équation

$$\% = \frac{[M^{n+}]_{\text{élution}}}{[M^{n+}]_{\text{fixé}}} \times 100$$

Tableau III.8 : Pourcentages d'élution par rapport à la quantité fixée.

Ion	Quantité fixée (mmol /g)	HCl	ACIDE CITRIQUE	PEI	SODIUM SALYCILATE
Cu ²⁺ (%)	0.661	54.64	22.08	36.24	62.32
Zn ²⁺ (%)	0.674	71.81	83.08	Traces	99.98
Ni ²⁺ (%)	0.667	40.48	8.82	27.82	58.29

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a permis de mettre en évidence le comportement variable de la résine Amberlyst 15 par rapport à la fixation des ions métallique cuivre, zinc et nickel. Les résultats suivants ont été obtenus:

- Un temps de contact résine-solution de 180 mn environs suffit pour atteindre l'équilibre d'échange, au-delà de ce temps, un palier est observé.
- Le temps d'équilibre est plus grand dans le milieu organique.
- La comparaison des résultats obtenus pour le milieu aqueux à ceux obtenus pour le milieu organique (0%, 25% et 50% alcool), montre que le temps de saturation de la résine a augmenté avec l'augmentation de la quantité de l'alcool, démontrant qu'il y a influence sur la cinétique de l'échange.
- La meilleure fixation pour les trois ions métalliques est obtenue lorsqu'on utilise l'eau comme solvant et elle diminue pour le mélange (eau/alcool) en augmentant le nombre de carbone de l'alcool, ceci peut se traduire par la diminution de la constante diélectrique. Ce résultat peut être lié à la solubilité des ions métalliques en solutions. Le nombre des ions échangeables entre la solution et la résine augmente.
- Le milieu eau/éthanol est favorable à la séparation du zinc et du nickel et la séparation entre le cuivre et le zinc est possible dans le milieu eau / isopropanol.
- L'imprégnation de la résine avec du PEI et le TEHP ont permis d'augmenter la fixation des ions métalliques: la fixation est meilleure dans le cas de la résine imprégné par le PEI.

Ces résultats ouvrent de larges perspectives quant à leurs utilisations à l'échelle industrielle, en améliorant les modes et les paramètres d'imprégnation des résines en effectuant des fixations en plusieurs étapes avec différents solvants.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hasan Arslanoglu, H. Soner Altundogan, Fikret Tumen ,Bioresource Technology 99 (2008) 2699–2705.
- [2] A. Dabrowski , Z. Hubicki , P. Podkoscielny , E. Robens Chemosphere 56 (2004) 91–106
- [3] Li-Chun Lin, Ruey-Shin Juang, Chemical Engineering Journal 132 (2007) 205–213
- [4] Jean-Paul Beaudry, traitement des eaux, les éditions le griffon d'argile inc ,(1984) .
- [5] Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., Ecotoxicology and Environmental Safety, 66 (2007), 258-266.
- [6] Rajesh Kumar Sharma, Madhoolika Agrawal, Fiona M. Marshall,Environmental Pollution 154 (2008) 254-263.
- [7] Toraj Mohammadi, Ahmad Mohebb, Mohtada Sadrzadeh , Amir Razmi, Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis, Separation and Purification Technology 41 (2005) 73–82.
- [8] O. Souilah, D.E. Akretche, M. Amara Desalination 167 (2004) 49-54.
- [9] A.RINGBOM, Les complexes en chimie analytique, DUNOD, Paris (1967).
- [10] L. SAVIDAN, les résines échangeuses d'ions, DUNOD, Paris (1965).
- [11] Coulson and Richardson's, *Particle Technology and Separation Processes*, CHEMICAL ENGINEERING, VOLUME 2, FIFTH EDITION (2002).
- [12] QIAN P ; SCHOENAU J. J, Canadian journal of soil science , (2002), vol. 82, n°1, pp.
- [13] Irving M. Abrams, John R. Milk. Reactive & Functional Polymers 35 (1997) 7-22
- [14] Mourad Amara, Matériaux échangeurs d'ions sélectivité et spécificité, application à la séparation des ions, thèse de doctorat, USTHB, Alger (2003).
- [15] Les résines échangeuses d'ions. Nouveaux produits et applications nouvelles, revue de produits chimiques, (1962).
- [16] Przemysław Kosobucki, Magdalena Kruk, Bogusław Buszewski, Bioresource Technology 99 (2008) 5972–5976
- [17] Q.R. Zhang, W. Du, B.C. Pan , B.J. Pan, W.M. Zhang,Q.J. Zhang, Z.W. Xu, Q.X. Zhang. Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 469–475.

- [18] Peijuan Jiang, Bingjun Pan, Bingcai Pan, Weiming Zhang, Qingrui Zhang . Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 322 **(2008)** 108–112.
- [19] J.MINCZEWSKI et al, Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd, First published in England, **(1982)**.
- [20] M. M. MAZET, J. AYELE et I. RIGAUDIE, *Wat .Res*, Vol. 26, No. 4, pp. 409-417, **(1992)**.
- [21] Madjid Hadioui, Mémoire de Magister, U.M.M.T.O, Tizi Ouzou **(2001)**.
- [22] Mémento Technique de l'eau, Huitième édition, Degrémont **(1978)**.
- [23] D.Herve, les échangeurs d'ions en hydrométallurgie, service statistique et documentation, Paris **(1977)**.
- [24] Thomas Victor ARDEN et François de DARDEL, opérations chimiques unitaires, Echange d'ions, Techniques de l'ingénieur3-**1986**, J2 860 a.
- [25] Cyril Gomella, la soif du monde et le dessalement des eaux **(1966)**.
- [26] Nicholas P.Cheremisinoff, Ph.D Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Pollution Engineering ,ISBN: 0-7506-7498-9**(2002)**.
- [27] C. E. Harland. Ion exchange: Theory and practice. Ed **1995**.
- [28] Licinio M. Ferreira, José M.Loureiro and Alirio E. Rodrigues. Separation Science And Technology,33(11),pp.1585-1604 **(1998)**.
- [29] B. S. Garg,R. K. Sharma, N. Bhojak, and S. Mittal ,*Microchemical Journal* **61**, 94–114 **(1999)**.
- [30] Li-Chun Lin, Ruey-Shin Juang, *Chemical Engineering Journal* **(2006)**,
- [31] S. Rengaraj, S.H. Moon, Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ionexchange resins, *Water Res.* 36 **(2002)** 1783-1793.
- [32] J.BASSET,R.C.GEFFERY and J.MENDHAM,Vogel's Textbook of Quantitative Inorganique Analysis.
- [33] B.TREMILLON, Les séparations par les résines échangeuses d'ions, GAUTHIER-VILLARS, Paris **(1965)**.
- [34] James. S.FRITZ, George. H.SCHENK , Quantitative Analytical chemistry, PRENTICE HALL, Englewood Cliffs, New jersey 07632, USA **(1987)**.
- [35] Mamadou Amadou Dia ,Sidy Mambaye Lo,Maxime Pontié , Hervé Bagan, Courfia Kéba Diawara , Michel Rumeau, *C. R. Chimie* 9 **(2006)** 1260–1267.

- [36] Y.Lourié, aide mémoire de chimie analytique , éditions de mouscou (1975).
- [37] M. Marthol, comprehensive analytical chemistrie, XIV, Elsevier, Sci, Pub, comp, (New York) (1976).
- [38] L. Germain, L. colas et J.Rouquet, le traitement des eaux, (cinquième édition). Dunod, (1976).
- [39] Marcus, Y. (1973). Ion exchange in non aqueous and mixed solvents.In: J. A. Marinsky, & Y. Marcus (Eds.), Ion Exchange and Solvent Extraction (Chapter 1). New York: Marcel Dekker.
- [40] Helfferich, F. (1962). Ion exchange. New York: McGraw-Hill Book Co.,Inc.
- [41] Lucas, A., Canizares, P., Rodríguez, J. F., & Nunez, A. , Solvent Extraction and Ion Exchange(1996),14(1), 141.
- [42] Antonio de Lucas, Jose L. Valverde, Maria C. Romero, Julian Gómez,Juan F. Rodríguez ,Chemical Engineering Science 57 (2002) 1943 – 1954.
- [43] Lucas, A., Valverde, J. L., Romero, M. C., Gómez, J., & Rodríguez, J.F.). Journal of Chemical and Engineering, 46(2001), 73–78.
- [44] J. Inczedy, Analytical Applications of Complex Equilibria, Ellis Horwood-Wiley (1976).
- [45]Yves ANDRÈS,Catherine FAUR-BRASQUET,Claire GÉRENTE et Pierre LE CLOIREC,w8000 , technologie de l’eau, Techniques de l’ingénieur 02 (2007).
- [46] Fadel Derradji, Nacer Kherici, Saadane Djorfil, Michèle Rome, Raoul Caruba, Nappes souterraines,La Houille Blanche/N° 1 (2005).
- [47] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J. Colloid Interf. Sci. 280 (2004) 309–314.
- [48] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, J. Colloid Interf. Sci. 261 (2003)
- [49] P. V. ACHUTHAN, B. L. JANGIDA, M. SUNDARESAN, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 141, No. 1 (1990) 171-178*
- [50] Biswanath Das, Kongara Damodar, Nikhil Chowdhury, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 269 (2007) 81–84
- [51]. Biswanath Das, Nikhil Chowdhury,Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 263 (2007) 212–215.

- [52] Kelley Christina Ramos dos Santos, Application of Commercial resins in the removal of present copper in galvanic sludge (master), Rio de Janeiro (2006).
- [53] Robert C. WEAST, Ph.D. Handbook Of chemistry and physics, 57th edition (1976-1977)
- [54] Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj, Talanta 60 (2003) 991_/1001
- [55] C. R. DICK and G. E. HAM : j. Macromol Sci, -Cem: (1970), A4(6),1301-1314.
- [56] programme bilaterale de cooperation algero-francaise (2005).
- [57] Helfferich, F.G. Ion Exchange. Dover Publications, Inc., New York (1995).
- [58] So-Young Kang, Jong-Un Lee, Seung-Hyeon Moon, Kyoung-Woong Kim, Chemosphere 56 (2004) 141–147.
- [59] Erol Pehlivan, Turkan Altun, Journal of Hazardous Materials B134 (2006) 149–156
- [60] Ayhan Demirbas, Erol Pehlivan, Fethiye Gode, Turkan Altun, Gulsin Arslan, Journal of Colloid and Interface Science 282 (2005) 20–25.
- [61] Erol Pehlivan, Turkan Altun, Journal of Hazardous Materials 140(2007) 299–307
- [62] G. CHARLOT, les reactions chimiques en solution, l'analyse qualitative minérale, MASSON et G^{IE}, editeurs (1969).
- [63] Lucas, A., Cañizares, P., Rodríguez, J. F., & Nuñez, A. (1996). Ion exchange equilibrium of potassium on strong acid resins in polyol media. Solvent Extraction and Ion Exchange, 14(1), 141.
- [64] Lucas, A., Cañizares, P., Rodríguez, J. F., & Gracia, I. (1997). Potassium removal from water–methanol–polyol mixtures by ion exchange on Amberlite 252. Chemical Engineering Journal, 66, 137–147.
- [65] R. ROSSET, M. CAUDS, A. JARDY, Manuel pratique de chromatographie liquide, (1982), édition Masson.
- [66] MARTELL (A.E.) et HANCOCK (R.D.). – *Metal complexes in aqueous solutions*. J.P. Fackler, Eds; Plenum, New York (1996).
- [67] T. Sata, R. Izuo, J. Membr. Sci. 41 (1990) 2349-2362.