

N° d'ordre :FS / UMBB / 2019

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

Mr : Zouai Walid

29 juin 2019

Thème

Etude des propriétés physico-chimiques d'une résine échangeuse d'ions avant et après modifications chimiques

❖ M ^{me} H.GUEMMOUR	MCB	UMBB	Présidente
❖ M ^{me} . N.TOUAHRI	MAA	UMBB	Examinatrice
❖ M ^{me} . N.DJEBRA	MCB	UMBB	Examinatrice
❖ M ^{me} .B. DJEBARRI	MCB	UMBB	Co-Promotrice
❖ M ^{me} . F.SAAD SAOUD	MAA	USTHB	Promotrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire (L.H.C.I.M) de l'Université des Science et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B). Nos remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur le Professeur AMARA MOURAD pour l'accueil qu'il ma réservé dans son laboratoire.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à, Madame la promotrice SAAD SAOUD Fairouz et madame la Co- promotrice DJEBARRI BAYA, pour leur aides constantes, ses nombreux conseils et pour la façon efficace et amicale avec laquelle elles ont suivis ce travail. Leurs qualités scientifiques et humaines, ses relectures assidues ont permis l'accomplissement de ce travail.

Je remercie vivement Madame GUEMMOUR Maître de conférence-B à l'U.M.B.B de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, ainsi que Mesdames N. TOUAHRI et N. DJEBRA, pour leur participation à l'évaluation de ce travail.

Je remercie tous les membres du laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire (L.H.C.I.M) pour leur accueil chaleureux, leur amitié et leur bonne humeur.

Enfin, je remercie mes parents pour leur encouragement et soutien durant ces années. Sans vous, je ne serai jamais arrivée à ce niveau. Merci pour tous ce que vous avez fait pour moi. Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes remerciements. Et Je n'oublie pas aussi de remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à concrétisation de ce travail. Je leur exprime ma vive reconnaissance.

Dédicaces

A mes très chers parents ;

Affable, honorable, aimable : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Vos prières et vos bénédictions m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez, pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Vous avez fait plus que n'importe quels parents puissent faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon cher frère Ali, A mes très chères sœurs hanane et yasmine dans tous mes moments d'examens par leur soutien moral et leurs belles surprises sucrées. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

A mes chers Ami(es) Nasrine, Rima,roufaida, nazim et youcef

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères, sœurs et des amis sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSES	
I.1. Résines échangeuses d'ions	3
I.2. L'échange d'ions	3
I.3. Historique sur la synthèse des résines échangeuses d'ions	4
I.3.1. La première génération (Le squelette organique)	4
I.3.2. La deuxième génération (Polymérisation par polyaddition)	5
I.3.3. La troisième génération (Les résines macroporeuses)	6
I.3.4. La quatrième génération (Les échangeurs d'anions polyacryliques)	6
I.3.5. Formation des perles :	6
I.3.6. La fonctionnalisation	7
I.4. Classification selon la nature	7
I.4.1. Résines Inertes	7
I.4.2. Résines fonctionnalisées (Résines échangeuses d'ions)	8
I.4.2.1. Types des résines échangeuses d'ions	8
I.4.2.2. Les résines échangeuses d'ions cationiques	8
I.4.2.3. Les échangeurs de cations fortement acides	9
I.4.2.4. Les échangeurs de cations faiblement acides	9
I.4.2.5. Les résines échangeuses d'ions anioniques	10
I.4.2.6. Les Résines échangeuses d'ions polyfonctionnels	10
I.5. Propriétés générales des REI	12
I.5.1. La granularité	12
I.5.2. Le taux de DVD	12
I.5.3. La porosité	13
I.5.4. Le gonflement	13
I.5.5. La capacité d'échange (CE)	14
I.5.5.1. La capacité d'échange théorique	14
I.5.5.2. La capacité maximale	15
I.5.5.3. La capacité apparente	15
I.5.5.4. La capacité de sorption	15
I.5.6. L'équilibre réactionnel	15
I.5.7. L'affinité	15
I.5.8. La sélectivité	16
I.6. Mise en œuvre de l'échange d'ions	16
I.6.1. Méthode en batch	16
I.6.2. Méthode en colonne	17
I.7. Modification des résines par greffage	17
I.7.1. La méthode « greffé sur »	17
I.7.2. La méthode « greffé à partir de »	18
I.8. Applications des résines échangeuse d'ions	18
I.8.1. Chimie industrielle	18
I.8.2. Chimie analytique	18
I.8.3. Traitement des eaux	18

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

II.1. Produits chimiques	19
II.1.1. la résine Amberlyst 15	19
II.1.2. L'Acide citrique	20
II.1.3. Dinitrophenylhydrazine (DNPH)	21
II.1.4. Trioctylamine	22
II.2. Méthodes de caractérisation	23
II.2.1. Spectroscopie infrarouge A transformée de Fourier (FTIR)	23
II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	23
II.2.3. Analyse thermo gravimétriques et analyse enthalpique différentielle (ATG/DTG)	23
II.2.4. Analyse par BET (Mesure de surface spécifique)	24
II.3. Modification de la résine par greffage	24
II.3.1. Synthèse à chaud	24
II.4. Le montage expérimental utilisé	24
II.5. Méthode d'étude	25
II.5.1. Prétraitement de la résine	25
II.5.2. Détermination de l'indice de gonflement	25
II.5.3. Détermination du taux d'humidité	26
II.5.4. Tests d'extraction de l'acide citrique par une résine cationique	26
II.5.4.1. Tests d'extraction	26
II.5.4.1.1. Effet du temps de contact entre la résine et la solution	27
II.5.4.1.2. Effet de la concentration initiale	27
II.5.4.1.3. Effet du pH	27
II.5.4.1.4. effet de l'agitation	27
II.5.4.1.5. Effet de la Température	27
II.6. Analyse	27

CHAPITRE III: CARACTERISATION DES RESINES

III.1. Caractéristiques physico- chimique	29
III.1.1. Indice de gonflement et taux d'humidité	29
III.1.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X	29
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier	31
III.1.4. Caractérisation par ATG -DTG	36
III.1.5. Analyse par BET (Mesure de surface spécifique)	39

CHAPITRE IV: EXTRACTION DE L'ACIDE CITRIQUE PAR LES RESINES

IV.1. Extraction de l'acide citrique par Amberlyst 15 avant modification	42
IV.1.1. La courbe d'étalonnage	42
IV.1.2. Influence du temps de contact entre la résine et l'acide citrique	43
IV.1.3. Influence de la concentration initiale	43
IV.1.4. Influence de l'agitation	44
IV.1.5. Influence du pH	45
IV.1.6. Influence de la température	45
IV.2. Extraction de l'acide citrique par Amberlyst 15 après modification	46
IV.2.1. Modification de la résine par dinitrophenylhydrazine	46
IV.2.1.1. Influence du temps de contact entre la résine et l'acide citrique	46
IV.2.1.2. Influence de la concentration initiale	47
IV.2.1.3. Influence de la température	48
IV.2.2. Modification de la résine par H ₂ SO ₄ +HNO ₃	49
IV.2.2.1. Influence du temps de contact entre la résine et l'acide citrique	49
IV.2.2.2. Influence de la concentration initiale	49
IV.2.2.3. Influence de la température	50
IV.2.3. Modification de la résine par Trioctylamine	51
IV.2.3.1. Influence du temps de contact entre la résine et l'acide citrique	51
IV.2.3.2. Influence de la concentration initiale	51
IV.2.3.3. Influence de la température	52
.CONCLUSION GEERALE	53

Liste des figures	
Figure. I.1 : Mécanisme de polymérisation	05
Figure.I.2 : Mécanisme de polyaddition	05
Figure I.3 : Mécanisme de fabrication d'une résine polystyrène réticulé	05
Figure I.4 : Etapes de polymérisation des perles	07
Figure I.5 : Représentation schématique de billes de résines échangeuses de cations et d'anions	08
Figure I.6 : Structure de la sulfonâtes de polystyrène réticulé	09
Figure I.7 : Mécanisme de Préparation d'un échangeur de cations carboxylique	09
Figure I.8 : Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène Réticulé	10
Figure I.9 : Résine de type gel	13
Figure I.10 : Résine de type macroporeuse	13
Figure II.1 : Cliché réalisé à l'échelle macroscopique de la résine Amberlyst 15	19
Figure II.2 : formule brute de l'acide citrique	20
Figure II.3: structure de phényl hydrazine (DNPH)	21
Figure II.4: structure de Trioctylamine (TOA).	22
Figure II.5: montage de chauffage à reflux	25
Figure III.1: Diffractogrammes des résines. (a) : Résine Amberlyst 15. (b) : Résine Amberlyst 15 +Dinitro phényle Hydrazine	30
Figure III.2: Diffractogrammes des résines. (a) : Résine Amberlyst 15. (b) : Résine Amberlyst 15 +(acide sulfurique + acide nitrique)	30
Figure III.3 : Diffractogrammes des résines (a) : Résine Amberlyst 15 (d) : Résine Amberlyst 15 + Trioctylamine (TOA).	31
Figure III.4: Spectre FTIR des Résines: Amberlyst 15, Amberlyst 15+Dinitro phényle Hydrazine	32
Figure III.5: Spectre FTIR des Résines: Amberlyst 15, Amberlyst 15+(acide sulfurique + acide nitrique)...	33
Figure III.6: Spectre FTIR des Résines: Amberlyst 15, Amberlyst 15+ Trioctylamine (TOA).	34
Figure III. 7 : Thermogrammes ATG / DTG de la résine Amberlyst 15 prétraitée	37
Figure III.8 : Thermogrammes ATG / DTG de la résine Amberlyst 15 prétraitée +Dinitro Phényle Hydrazine	37
Figure III.9 : Thermogrammes ATG / DTG de la résine Amberlyst 15 prétraitée + (acide sulfurique+ acide nitrique)	38
Figure III. 10 : Thermogrammes ATG / DTG de la résine Amberlyst 15 prétraitée + Trioctylamine (TOA)	38
Figure III.11 : Isothermes d'adsorption/désorption de diazote pour la résine Amberlyst 15	39

Figure III.12 : Isothermes d'adsorption/désorption de diazote pour la résine modifiée par DNPH	40
Figure III.13 : Isothermes d'adsorption/désorption de diazote pour la résine modifiée par $H_2SO_4+HNO_3$	40
Figure III.14 : Isothermes d'adsorption/désorption de diazote pour la résine modifiée par TOA	41
Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage de l'acide citrique	42
Figure IV.2 : Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction du temps.	43
Figure IV.3 : Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction de la Concentration initial	44
Figure IV.4 : Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction du pH.	45
Figure IV.5 : Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction de la température	46
Figure IV.6 : Rendements d'extraction de l'acide en fonction du temps	47
Figure IV. 7 : Rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction de la concentration	48
Figure IV.8 : histogramme des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la température.	48
Figure IV. 9 : Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction du temps	49
Figure IV.10 Rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction de la concentration	50
Figure IV.11 : histogramme des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la température	50
Figure IV.12 : histogramme des rendements d'extraction de l'acide en fonction du temps	51
Figure IV.13 Rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction de la concentration:	52
Figure IV.14 : histogramme des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la température	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : les principales résines échangeuses de cation	11
Tableau I.2 : les principales résines échangeuses d'anions	11
Tableau II.1 : les principales caractéristiques de la résine Amberlyst 15	19
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'acide citrique	20
Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques du DNPH	21
Tableau II.4 : Propriétés physico-chimiques du Trioctylamine (TOA)	23
Tableau: III.1. Indice de gonflement	24
Tableau III.2. : Taux d'humidité	29
Tableau III.3 : Valeurs des pics et les radicaux de la résine Amberlyst 15 et les résines modifiées obtenus par FTIR	35
Tableau III .4 : les différents paramètres déterminés par BET	41
Tableau IV.1 : Rendement de la fixation de l'acide citrique	44

Liste des abréviations

Abréviations	Noms
DNPH	Dinitrophényle hydrazine
TOA	Trioctylamine
CE	Capacité d'échange
DVB	Divinyle Benzène
Ppm(mg/l)	Partie par millions

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les acides organiques existant dans la nature et rejetés par plusieurs sources (industrielles ou naturelles) sont pour la plupart toxiques même à de très faibles concentrations. Généralement ils sont présents dans les effluents liquides.

Afin de protéger les ressources en eau de cette pollution, des efforts doivent être tentés dans l'ensemble des secteurs d'activités et en particulier dans le domaine industriel qui est la principale source de pollution, pour cela l'élimination de l'excès des acides présents dans les eaux peut être résolue en utilisant plusieurs méthodes parmi elles nous citons celui de l'échange d'ions qui est le plus utilisé.

L'échange d'ions est un phénomène réversible entre un solide et un liquide durant lequel il n'y a pas de changement permanent dans la structure du matériau échangeur d'ions. Il est utilisé comme méthode de séparation et de purification dans plusieurs procédés chimiques tels que la désionisation, l'épuration de l'eau, ainsi que dans différentes industries, à leur tête l'industrie pharmaceutique et hydrométallurgique. [1-4].

Les échangeurs d'ions peuvent être des solides organiques tels que les résines synthétiques et minérales tel que les zéolites.

Les résines échangeuses d'ions type organiques sont généralement des matériaux macromoléculaires à base de copolymère styrène-divinylbenzène sur lesquels sont greffés des groupements fonctionnels pouvant être des groupements sulfoniques, carboxyliques, phénoliques ou phosphoriques dans le cas des échangeurs cationique et des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou groupements ammonium quaternaire dans le cas des échangeurs de type anionique.

Les résines macroporeuses échangeuses de cations de type acide fort sous forme des grains sphérique, sont préparées par polymérisation radicalaire en suspension en présence des monomères styrènes et divinylbenzène et d'un agent porogène inerte. des groupements fonctionnels ionisables sont greffés sur les grains de copolymère.

Notre travail s'inscrit dans le cadre des objectifs assignés au groupe de recherche « Hydrométallurgie » du laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire. Il concerne l'amélioration d'une résine cationique forte par modification chimique (greffage) ainsi que l'étude du comportement de la résine non modifiée et les résines modifiées vis-à-vis de l'extraction de l'acide citrique.

Le présent mémoire comporte quatre chapitres :

- ▶ Le premier chapitre est relatif à une présentation générale sur les résines échangeuses d'ions.
- ▶ Le second chapitre est consacré aux méthodes expérimentales, à l'acide citrique et aux greffons utilisés lors de ce travail
- ▶ Le troisième chapitre concerne les caractéristiques et les propriétés physico-chimiques de la résine non modifiée et les résines modifiées.
- ▶ Le chapitre quatre rassemble les résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction de l'acide citrique par la résine prétraitée et par les résines modifiées ainsi que leur interprétation.

Chapitre I : Généralités sur les résines échangeuses d'ions.

CHAPITRE I

GENERALITE SUR LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

I.1. Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions notées REI, sont des substances macromoléculaires solides, insolubles et hydratées qu'on trouve généralement sous forme de fibre ou de bille sphérique [5-6], elles possèdent la faculté d'échanger les ions qu'elles contiennent avec les ions contenus dans la solution aqueuse avec laquelle elles sont mises en contacts. Elles sont constituées par des chaînes polymériques formant un squelette tridimensionnel sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels comportant les ions échangeables responsables de la propriété d'échange d'ions [7-10].

Les résines contiennent des ions mobiles, de charges opposées aux groupes fonctionnels ionisés qui sont désignés par le terme 'contre ion' ou 'ion compensateur' Considérant la REI comme une éponge à l'intérieur de laquelle flotte des contres ions. Lorsqu'elle est mise en solution, la solution y pénètre et l'a gonfle, ainsi les contres ions présent sont échangés avec les ions présents dans la solution. La distribution des contres ions entre la REI et la solution sujette à l'extraction, dépend de la structure physique et chimique de la résine, de la composition et de la concentration totale de la solution, ainsi que de leur charge et de leur taille.

I.2. l'échange d'ions

La première observation d'échange d'ions a été faite dans les années 1850 par deux chimistes anglais, Thompson et Way sur certains sols cultivables, qui ont été identifiés par la suite en 1912 par Lemberg et Wigner comme des argiles, des glauconites, des zéolites et des acides humiques.

En 1858, le phénomène d'échange d'ions a été interprété comme étant un processus chimique réversible et équilibré par Hünenberg et Stohman.

En 1903, Harms et Rumpler [11,12] fabriquent le premier échangeur d'ion industriel, cependant la première application pratique date de 1905, lorsque R.Gans prouva qu'il était possible d'adoucir les eaux naturelles en substituant les ions calcium et magnésium par des ions sodium.

L'apparition des échangeurs d'ions artificiels de nature organique remonte à l'an 1934, lorsqu'Adams et Holmes [13,14] fabriquent une résine phénol formol à base de charbon sulfoné.

Ces composés ont été utilisés pour la première fois dans des installations industrielles de déminéralisation d'eaux naturelles en grande Bretagne en 1937.

Le domaine des échangeurs d'ions a connu un grand essor en 1942 avec la synthèse des résines polystyrène sulfoné échangeuses de cation par Alelio [15], suivie en 1949, de la synthèse des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrenique par McBurney.

Par définition, l'échange d'ions est un processus qui permet la modification de la composition ionique d'une solution, ainsi les ions qui y sont contenus sont retirés par fixation sur un matériau solide, pour y être remplacés en quantité équivalente par les ions de même signe provenant du solide.

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédé chimique qu'on peut classer selon trois catégories :

- ▶ **La substitution** : Les ions d'une solution peuvent être retirés pour y être remplacés.
- ▶ **La séparation** : Le passage d'une solution constituée de différents ions à travers un tube contenant un échangeur d'ions, induit une séparation des ions par ordre croissant d'affinité pour l'échangeur.
- ▶ **L'élimination** : Qu'est une méthode de déminéralisation obtenue lors de l'utilisation de deux types d'échangeurs d'ions, cationique et anionique.

I.3. Synthèse des résines échangeuse d'ions

Il est important de connaître la fabrication des résines échangeuses d'ions pour comprendre la structure morphologique, qui lui donne ses propriétés physico- chimique qui influe sur le mécanisme de dégradation. La fabrication des résines sera décrite ci-après :

I.3.1. Les résines de première génération

Les premières Résines échangeuse d'ions dites de première génération étaient synthétisées par polycondensation, qui permet d'associer des monomères de tous degrés de polymérisation avec élimination d'eau (figure I.1).

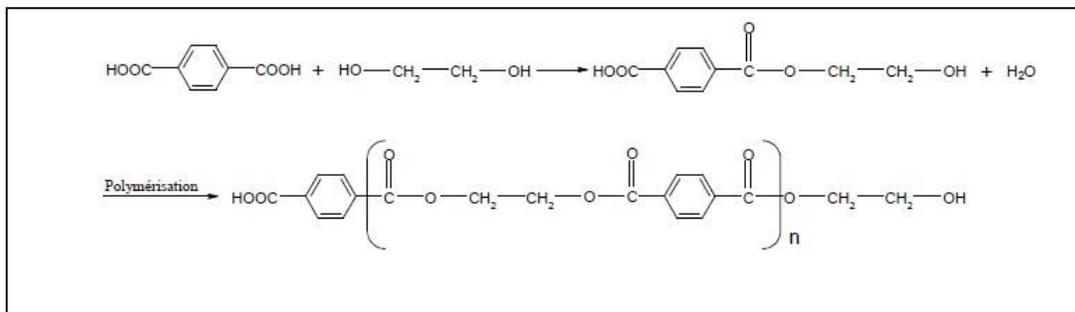


Figure. I.1 : mécanisme de polymérisation.

I.3.2. Les résines de deuxième génération :

Le degré de réticulation et la taille de REI obtenues de cette façon sont difficiles à maîtriser car la polycondensation est affectée par les conditions expérimentales, d'où l'apparition d'une autre méthode de synthèse qu'est la polyaddition, donnant lieu à des REI de deuxième génération (figure I.2).

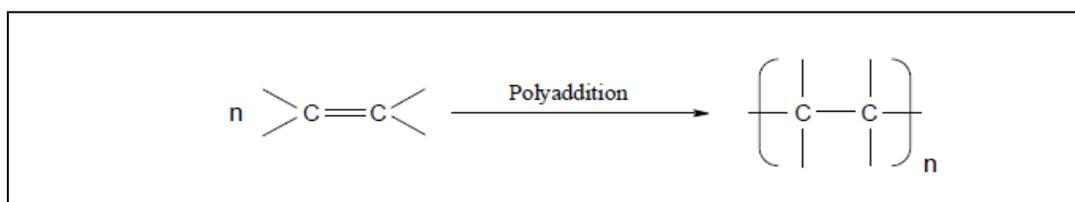


Figure. I.2 : mécanisme de polyaddition.

Ces résines de type gel correspondent généralement à un polystyrène réticulé porteur de groupes fonctionnels [16-17]. Leur synthèse se fait à base de vinylbenzène, aussi appelé styrène (S), et de divinylbenzène (DVB), qu'est utilisé pour créer des ramifications entre les chaînes (figure I.3).

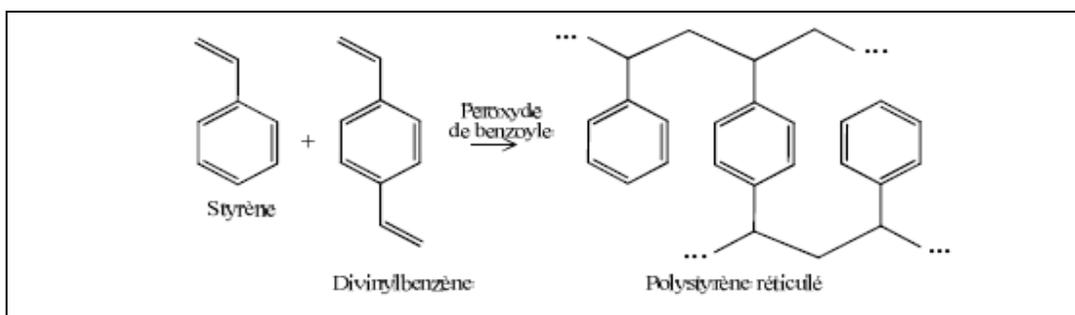


Figure I.3 : mécanisme de fabrication d'une résine polystyrène réticulé.

I.3.3. Les résines de troisième génération

Il existe une troisième génération de résines dites macroporeuses [18-20] fabriquées de la même manière que les résines de type gel à une différence près : l'ajout d'une substance « porogène » soluble dans le monomère mais qui ne polymérise pas, et détruite à la fin de la réticulation. Il induit la formation de pores artificiels dans les billes de résine.

Ce type de résine permet de retenir des composés plus grands et d'augmenter la longévité de la résine, cependant elles réduisent la capacité d'échange.

Les résines macroporeuses sont plus réticulées que les résines de type gel pour compenser l'effet négatif de la porosité sur la résistance mécanique.

I.3.4. Les résines de quatrième génération

Il est également important de signaler l'existence de résines échangeuses d'anions à squelette Polyacrylique possédant une résistance exceptionnelle face à l'empoisonnement organique et une très bonne stabilité mécanique due à l'élasticité du polymère.

I.3.5. Formation des perles

Afin de présenter une surface de contact maximum avec la solution les résines sont préparées sous forme de billes sphériques obtenues par la technique « polymérisation des perles ».

Dans une solution aqueuse sous forte agitation d'une température comprise entre 60 et 85 °C [Millar, 1983], les monomères (styrène, divinylbenzène) sont introduits en présence d'un catalyseur (le peroxyde de benzoyle), on obtient ainsi des gouttelettes en suspension de taille uniforme maintenues dans cet état par l'ajout d'un stabilisateur. Le diamètre des billes est compris entre 0,1 et 0,5 mm [Helfferich, 1962].

La figure I.4 représente les différentes étapes de la technique polymérisation des perles.

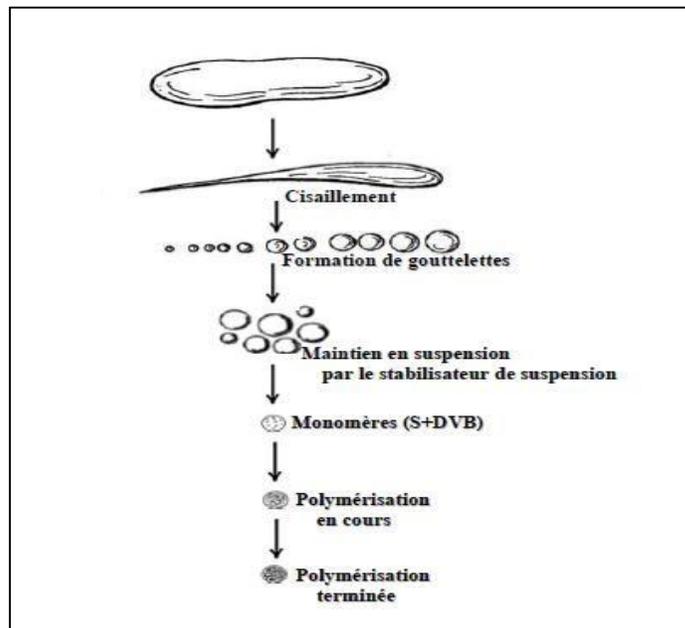


Figure I.4 : Etapes de polymérisation des perles.

I.3.6. La fonctionnalisation

Il s'agit de l'ajout des groupes fonctionnels sur les squelettes tri dimensionnels préalablement obtenus. Ces groupements sont des fonctions acides ou basiques qui définissent les deux grandes catégories de résines. Pour la synthétiser, les billes de la résine sont placées dans un solvant pour éviter leur détérioration lors du gonflement. Elle est ensuite sulfonée en introduisant de l'acide sulfurique concentré. Ceci induit la mono sulfonation de l'ensemble des cycles benzéniques préférentiellement en position para.

I.4. Classification des résines selon leur nature

Les résines sont divisées en deux grandes classes suivant leurs activités chimiques : résines inertes et résines fonctionnalisées.

I.4.1. Résines Inertes

Les résines inertes correspondent à une gamme assez importante de polymères ne possédant pas de sites acides ou basiques (sans groupements actifs) et qui présentent des degrés de porosité et de polarité importante.

Les propriétés structurales (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. Ces paramètres ont le rôle prédominant sur les paramètres d'adsorption parmi les résines commerciales inertes, on distingue deux catégories, résines type gel et résines type macroporeux.

I.4.2. Résines fonctionnalisées (Résines échangeuses d'ions)

La structure de la résine est un polymère (comme tous les plastiques) sur lequel un ion fixe a été fixé de façon permanente. Cet ion ne peut être enlevé ou remplacé, il fait partie de la structure. Pour préserver la neutralité électrique de la résine, chacun de ces ions fixes doit être neutralisé par un contre-ion de charge opposée. Ce contre-ion est mobile et peut sortir de la résine ou y entrer. La figure I.5 représente schématiquement des billes échangeuses de cations et d'anions.

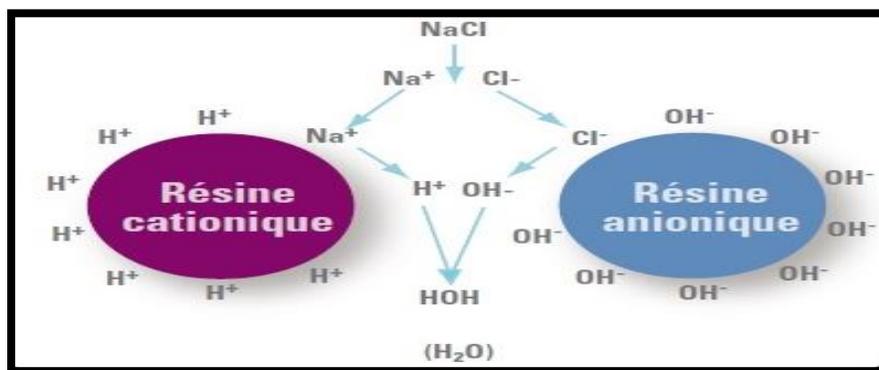


Figure I.5 : Représentation schématique de billes de résines échangeuses de cations et d'anions.

I.4.3. Types des résines échangeuses d'ions

Selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur le squelette polymérique, on distingue :

I.4.3.1. Les résines échangeuses d'ions cationiques

Les résines cationiques (ou échangeuses de cations) possèdent des groupements fonctionnels de type anionique, ils ont comme vocations de fixer les cations. On distingue:

I.4.3.1.1. Les échangeurs de cations fortement acides

Ce sont des échangeurs de cations sulfoniques ou carboxyliques fortement acides (figure.I.6) [21]. Ils sont obtenus par le traitement de billes chimiquement inertes de polystyrène à l'aide d'acide sulfurique ou sulfochlorique concentré, on en obtient un sulfonates de polystyrène réticulé tels que : Amberlite IR120, Dowex HCRS, DuoliteC20, Lewaitit S100, Amberlite 200c.

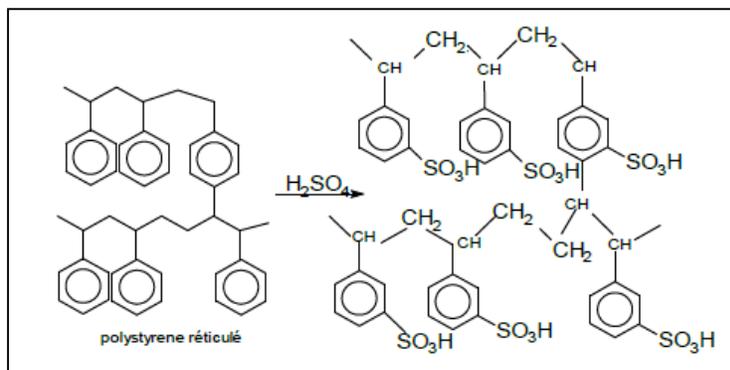


Figure I.6 : Structure de la sulfonates de polystyrène réticulé.

I.4.3.1.2. Les échangeurs de cations faiblement acides

Ceux-ci sont obtenus par l'hydrolyse d'un squelette polyacrylique tel que le polyacrylate de méthyle ou de polyacrylonitrile(figure.I.7) [21]. Exemple : Amberlite IRC86, Lewaitit CNP80, Relite CC,...etc.

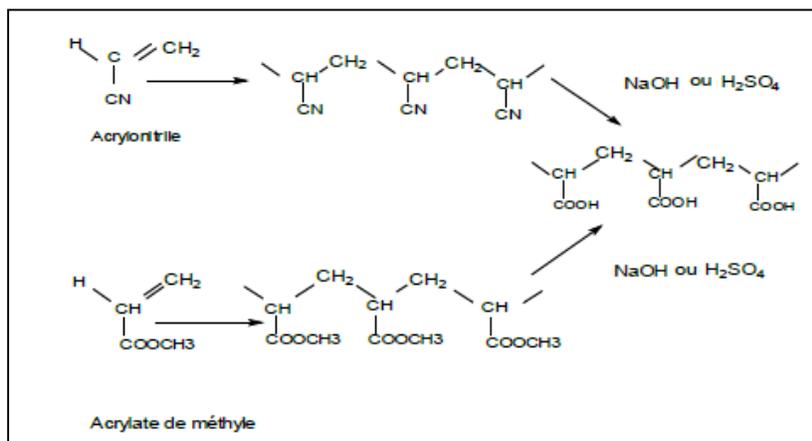


Figure I.7 : mécanisme de Préparation d'un échangeur de cations carboxylique.

I.4.3.2. Les résines échangeuses d'ions anioniques

Les résines anioniques (ou échangeuses d'ions) possèdent des groupements fonctionnels de type cationiques, ils fixent les anions. Ainsi, ce sont des échangeurs basiques qu'on classe en deux catégories :

- ▶ Les résines échangeuses d'ions dont la chaîne polymérique est polystyréniques, obtenues par le traitement de polystyrène réticulé avec l'éther chlorométhyle-méthyle ($\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$) en milieu anhydre et en présence du catalyseur AlCl_3 (figure I. 8) [21]. Le chlore du groupe chlorométhyle peut être remplacé par une amine. On obtient ainsi un échangeur d'anions plus ou moins fortement basique selon le réactif aminé choisi.

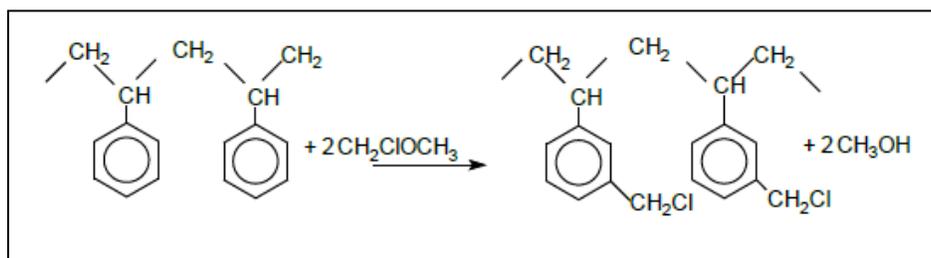


Figure I. 8 : Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé.

- ▶ Les résines Echangeurs d'anions dont le squelette est polyacrylique, sont préparées à partir d'un ester acrylique et de divinylbenzène copolymérisés en suspension avec un catalyseur d'activation par radical libre.

I.4.3.3. Les Résines échangeuses d'ions polyfonctionnels

Ce sont des résines qui contiennent différents groupements fonctionnels, ces groupements peuvent être de même charges ou de charges opposées, dans ce cas là elles sont dites REI amorphes. [22]

Les Tableaux ci-dessous référencent les principales résines échangeuses d'ions utilisées dans l'industrie. Pour chacune d'elles, le groupement fonctionnel est précisé.

Tableau I.1 : les principales résines échangeuses de cations.

Résines échangeuses de cations	
Réseau macromoléculaire + Groupement fonctionnel	Groupements fonctionnels
Polystyrène sulfoné (copolymère styrène+ divinylbenzène sulfoné)	—SO_3^-
Poly méthacrylate et polyacrylate	—CO_2^-
Polystyrène- Aminodiacétate	$\begin{array}{l} \text{—N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CO}_2^- \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CO}_2^- \end{array} \end{array}$
Polyalkylphosphonate	—PO_2^{--}

Tableau I.2 : les principales résines échangeuses d'anions

Résines échangeuses d'anions	
Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupements fonctionnels
Polystyrène-ammonium quaternaire	$\text{—N}^+\text{R}_3$
	$\text{—N}^+(\text{ROH})\text{R}_2$
	$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \text{N}^+ \text{—R} \end{array}$
Polystyrène-sulfonium	$\text{—S}^+\text{R}_2$

I.5. Propriétés générales des REI

La taille des billes, le pourcentage en DVB ainsi que la fonctionnalisation de la résine sont des paramètres souvent interdépendants fixés durant la synthèse d'une résine, qui déterminent son comportement vis-à-vis des solutions ainsi que ses propriétés générales qui vont être explicitées dans ce qui suit.

I.5.1. La granularité

La nature du milieu réactionnel, la force d'agitation et de la concentration des monomères présents en solution lors de la fabrication des résines conditionnent la taille des billes qui n'est pas forcément uniforme. Les résines se présentent en général sous forme de petites billes de forme sphérique de taille comprise entre de 500 à 700 μm , elles peuvent être aussi broyées d'un diamètre de l'ordre de 100 μm . Les billes de petite taille (250 μm pour les résines de type gel et 1 μm pour les résines de type macroporeux) augmentent la surface de contact avec la solution, favorisant ainsi l'échange, cependant elles entraînent une limitation de l'écoulement, alors qu'une bille de grande taille maintient un débit constant.

I.5.2. Les taux de DVB

Les chaînes polystyrènes linéaires sont soluble dans l'eau, l'ajout du DVB permet de réticuler le polymère et le rend ainsi insoluble.

Un mélange de DVB pur n'existe pas, il y a toujours présence d'éthylstyrène, aussi le taux de réticulation est le pourcentage molaire de pur DVB utilisé pour la polymérisation. Il est essentiel de souligner que du fait de l'hétérogénéité du squelette il est impossible de mesurer la quantité exacte de DVB. [Korkisch, 1989]. [23-25].

Le pourcentage de DVB peut être compris entre 0,25 et 25% (4), mais il se situe généralement entre 2 et 15 % (1). Ainsi le taux de pontage des résines de type gel est en général de 8% alors que pour les REI macroporeuses il est de 15 %.

Plus le pourcentage de DVB est grand plus la résine devient rigide et moins élastique, aussi ce taux affecte la porosité intra-granulaire, et le gonflement des billes.

I.5.3. La porosité

On distingue deux types de porosité :

- ▶ La porosité inter-granulaire qui correspond à l'espacement entre les billes de résine. Elle est proportionnelle à la taille des grains, à leur granulométrie et à leur capacité de gonflement.
- ▶ La porosité intra-granulaire est représentative du vide à l'intérieur des grains ; elle n'est pas uniforme et elle dépend du taux de réticulation, ainsi plus la proportion de DVD est élevée plus le réseau tridimensionnel est serrée moins la porosité est grande.

Les résines de types gel sont formées d'un réseau de petits pore de taille globalement inférieurs à 10nm, Alors que les résines macroporeuses ont des pores de grande taille qui varient de 10 à 100 nm. Les figures I.9 et I.10 représentent les différents types de résine [26].

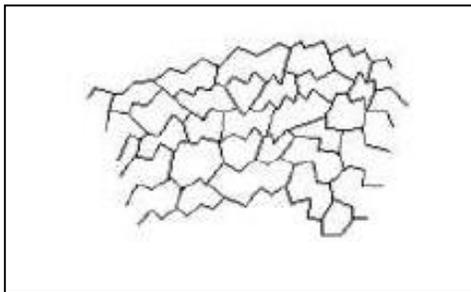


Figure I.9 : Résine de type gel.

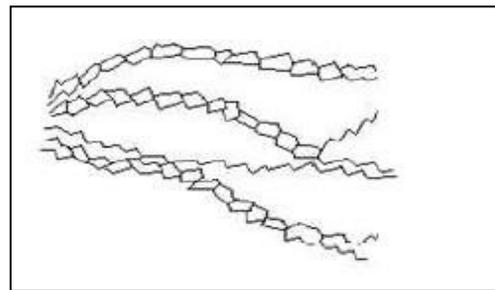


Figure I.10 : Résine de type macroporeuse.

I.5.4. Le gonflement

Le gonflement d'une résine est proportionnel aux nombres de groupements fonctionnels hydrophiles présents sur le squelette et varie en sens inverse avec le taux de réticulation.

Les résines sont sous formes de sphères insolubles ayant des propriétés hygroscopiques caractérisés par une adsorption de l'eau, aussi elles possèdent un squelette réticulé rigide présentant des

propriétés élastiques, qui peut gonfler lorsque l'eau y pénètre jusqu'à atteindre un équilibre de gonflement du à la résistance de la matrice et la tendance de dilution.

La tendance de dilution qu'est caractérisée par la force osmotique dirige l'eau de la solution externe vers le centre de la bille, ainsi la bille va gonfler jusqu'à ce que la pression de gonflement correspondant à la résistance de matrice fonction de l'élasticité du squelette soit égale à la pressions osmotique.

Le volume d'eau totale retenue dans la résine est donnée par le gonflement, il peut être considéré comme la somme de l'eau liée et libre.

L'eau liée pénètre dans les pores de la résine et ionise les groupements fonctionnels en provoquant leurs dissociations, les électrolytes fixes et mobiles vont alors s'entourer de molécules d'eau. Ce paramètre dépend du nombre, de la nature et de la force des contres ions présent dans la résine

I.5.5. La capacité d'échange (CE)

L'échange entre une résine et une solution d'électrolyte est relié à la quantité initiale de la résine présente en solution, ainsi qu'aux nombres de groupements fonctionnels présents sur le squelette de la résine, qui contiennent un certains nombres de contre-ions échangeables [27-28].

Le pouvoir de fixation d'une résine est donné par la capacité d'échange (CE) exprimée en équivalents gramme, qui renseigne sur le nombre de contre-ions échangeables des groupes fonctionnels présents dans la résine pour une certaine quantité. La CE est indépendante de la taille, de la forme et de la nature des contre-ions.

On distingue :

I.5.5.1. La capacité d'échange théorique

Elle renvoie au nombre d'équivalents présents dans une quantité bien déterminée de résine(9). Concernant les polymères monofonctionnels elle est égale au nombre de groupes fonctionnels, et elle est calculée à partir de la masse du monomère porteur du groupe. Cette capacité est dite théorique car en réalité les ions compensateurs n'ont pas accès à tous les sites présents sur le

squelette de la résine, cet accessibilité dépend de la taille de l'ion ainsi que du taux de réticulation de la résine.

I.5.5.2. La capacité maximale

Elle correspond au nombre maximum de groupements fonctionnels qui interviennent dans une réaction d'échange vis-à-vis d'un ion donné. Elle peut être déterminée expérimentalement par un dosage en retour.

I.5.5.3. La capacité apparente

Elle représente le nombre de contre-ions échangeables pour une certaine quantité de résine dans un environnement physicochimique donnée. La capacité apparente de la résine est influencée par la nature, la concentration, et le pH de la solution extérieur.

I.5.5.4. La capacité de sorption

C'est la quantité d'électrolytes non dissociées en solution qui peut pénétrer dans le réseau tridimensionnel de la résine par sorption et non par échange ionique.

I.5.6. L'équilibre réactionnel

L'état d'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits sont constants, l'échange d'ions est une réaction très différente du partage de solutés, et de l'adsorption d'eau libre. Il a lieu lorsque les électrolytes d'une solution sont de même signe mais différents de ceux de la résine I avec laquelle ils sont en contacts.

I.5.7. L'affinité

L'affinité de la résine exprime sa tendance de fixer certains ions plus que d'autres [29]. Cette tendance est relative, elle est fonction de plusieurs paramètres, comme l'équilibre hydrophile–hydrophobe, la taille des ions, leurs valences, leurs électronégativités et leurs propriétés périodiques. Plus la mobilité des ions dans la structure est faible, plus la résine aura tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre de même charge. Lorsqu'on veut accroître la

différence d'affinité entre plusieurs ions, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine.

I.5.8 . La sélectivité

Lorsqu'une résine est en contact avec une solution qui contient différents ions, des échanges ont lieu entre les deux phases, une fois l'équilibre atteint on remarque que les ions ne sont pas partagés de manière identique. Ce déséquilibre est induit par les préférences propres de la résine, regroupées sous le terme de sélectivité. Elles sont présentées ici par ordre décroissant :

La résine a pour préférence les ions portant la charge la plus élevée car ils permettent de réduire le potentiel de Donnan, ce phénomène purement électrostatique est désigné par l'électro-sélectivité. Lorsque les ions présents en solution sont de charge équivalente, la résine a une préférence pour les ions avec le diamètre solvaté le plus faible, parce qu'ils provoquent le moins de gonflement et ainsi un abaissement de la contrainte élastique liée à la matrice de la résine.

La sélectivité de la résine est plus importante pour les ions qui interagissent le plus fortement avec les groupes ioniques présents en phase résine et qui participent le moins à la formation de complexes.

I.6.Mise en œuvre de l'échange d'ions

Le procédé d'échange ionique peut être accompli par deux méthodes qui sont en batch ou en colonne.

I.6.1.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 [30].

I.6.2. Méthode en colonne

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 ces 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.

I.7. Modification des résines par greffage

Les techniques de modification des résines sont nombreuses mais ont toutes le même but qu'est de créer des greffons, de fonctionnalité plus ou moins contrôlée sur des matériaux polymère [31-46].

.

La modification par voie physique fait intervenir soit des rayonnements de type ultraviolet ou gamma, soit des faisceaux de plasmas, d'ions ou d'électrons. Cette méthode modifie les résines en l'absence de solvant et sans générer des sous-produits.

La modification chimique quant à elle a lieu lorsqu'une solution plus ou moins réactive est mise en contact avec la résine.

Il existe un cas particulier dénommé « physisorption » qu'est une méthode réversible qui induit l'adsorption d'un composé sur la surface de la résine, grâce à de très fortes interactions, cependant aucune liaison covalente ne se forme.

Ci-dessous différentes techniques de modification chimique :

I.7.1. La méthode « greffé sur »

Elle consiste à attacher sur la résine un groupement fonctionnel. Les fonctions à greffer se lient sur des fonctions antagonistes présentes sur la surface de la résine par le biais d'une réaction chimique, cette méthode génère des liaisons covalentes qui fixent de manière durable les fonctions.

I.7.2. La méthode « greffé à partir de »

Elle consiste à immobiliser une fonction capable d'amorcer une polymérisation sur la surface de la REI, elle constituera le site d'amorçage de la fonction à greffer, qui se construira selon les étapes classiques de propagation, terminaisons et transferts.

I.8.Applications des résines échangeuse d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans des domaines très variées, entre autre :

I.8.1.Chimie industrielle

Les résines sont utilisées dans de nombreuses industries pour :

- ▶ Purifier, déminéraliser des solutions ou encore piéger certaines molécules.
- ▶ Élimination des ions d'un milieu organique (sucrierie et industries alimentaires),
- ▶ Récupération d'ions métalliques et régénération des solutions,
- ▶ Pour la bonne marche des centrales nucléaires, extraction de l'uranium et le traitement des produits radioactifs.

I.8.2. Chimie analytique

Les résines peuvent être utilisées pour l'adsorption de plusieurs produits organiques polaires, tels que les aminoacides, colorants, composés biologiquement actifs. Aussi, comme support d'adsorption d'extractants (l'Aliquat 336, acide chromotropique, acide thiosalicylique), comme support pour la réalisation de réactions chimiques et/ou biochimiques. Elles sont préconisées lors de la récupération de cations métalliques en solution.

I.8.3.Traitement des eaux

Les résines sont utilisées dans l'adoucissement des eaux, c'est-à-dire la réduction de la dureté de l'eau induite par les ions calcium Ca^{2+} , et magnésium Mg^{2+} . Elles servent aussi pour enlever les nitrates, les phosphates et la matière organiques naturelles présentes dans l'eau.

Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes d'étude.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDES

II.1. Produit chimique utilisé :

II.1.1. Résine Amberlyst 15

La résine utilisée au cours de ce travail est une résine commerciale échangeuse de cations fortement acide possédant des groupements fonctionnels d'acide sulfonique fixés sur une matrice polystyrenique. Elle contient une quantité importante d'eau qui correspond à environ 55% de son poids. Cette résine ayant pour appellation « Amberlyst 15 » est fabriquée par la société Rohm & Haas France. La figure II.1 illustre le cliché réalisé à l'échelle macroscopique de la résine.



Figure II.1 : Cliché réalisé à l'échelle macroscopique de la résine Amberlyst 15.

Le tableau II.1 résume les principales caractéristiques de la résine utilisée.

Tableau II.1 : les principales caractéristiques de la résine Amberlyst 15

Formule ionique telle que livrée	Hydrogène
Matrice	Styrène divinylbenzène copolymère
Groupe fonctionnel	Acide sulfonique
Taux de DVB	20%
Capacité d'échange	≥ 1,71eq/l
Capacité de rétention d'humidité	52 à 57(forme H ⁺)
Température de fonctionnement maximale	120 C°

II.1.2. L'Acide citrique

L'acide citrique désigne un acide alpha hydroxylé. Sa formule chimique est le $C_6H_8O_7$ (figure II.2). On le retrouve dans le citron et aussi dans les autres agrumes. Cet acide organique utilisé dans le domaine alimentaire et celui de la médecine. Dans le secteur alimentaire, il est utilisé allégrement comme additif alimentaire. Obtenu par fermentation fongique, il sert comme acidifiant dans le soda, agent de levuration et correcteur d'acidité. Il peut aussi être biosynthétisé par le biais des moisissures ou des micro-organismes. Dans le secteur médical, l'acide citrique sert à fabriquer des produits pharmaceutiques ou cosmétiques. Associé au calcium, il est utilisé pour conserver les produits sanguins.

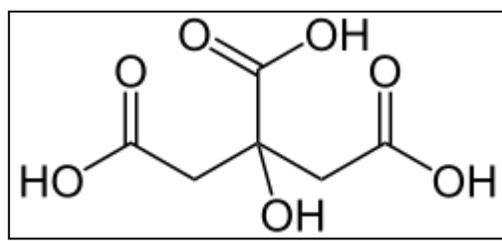


Figure II.2: structure de l'acide citrique.

Le tableau II.2 regroupe les différentes propriétés physico-chimiques de l'acide citrique.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de l'acide citrique.

Formule brute	$C_6H_8O_7$
Poids moléculaire	192,1235g/mole
Point d'ébullition	175 °C
Point de fusion	153 °C
Densité (g/cm³)	1,665 à 20 °C
Point éclair	100°C
Solubilité dans l'eau	592g/l à 20 °C

II.1.3. Dinitrophényl hydrazine (DNPH)

Le 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) communément appelé réactif de Brady est un composé chimique aromatique composé d'un groupement phenylhydrazine sur lequel est attaché deux groupes nitros (NO_2), en position 2 et 4. De formule chimique (Figure II.3) :

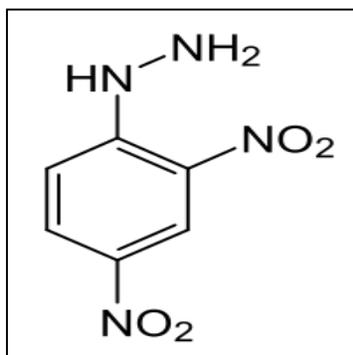


Figure II.3: structure dinitro phényl hydrazine (DNPH).

Le tableau II.3 regroupe les différentes propriétés physico-chimiques du 2,4-dinitrophénol hydrazine :

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques du DNPH.

Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$
Poids moléculaire	198.14 g/mol
Point de fusion	200 °C

II.1.4. Trioctylamine

Le Trioctylamine (TOA) (figure II.4) est un composé organique caractérisé par un centre actif formé d'un atome d'azote entouré par des groupements organiques ramifiés par des octyles. Aussi il figure parmi les composés organoazotés les plus utilisés dans l'extraction des métaux.

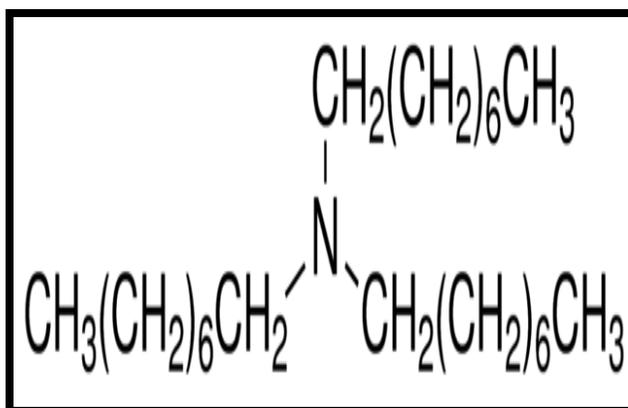


Figure II.4: structure de Trioctylamine (TOA).

Les propriétés physico-chimiques du Trioctylamine (TOA) (produit Biochim) sont regroupées dans le tableau II.4.

Formule brute	C ₂₄ H ₅₁ N
Masse moléculaire	353.679g/mol
Viscosité	7.862X10 ⁻² Pa.s
Point de fusion	-34.6 ° C
Chaleur de vaporisation	238.55k°
Point d'ébullition	365

II.2. Méthodes de caractérisation

II.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes au sein des matériaux, aussi elle permet la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

Le spectromètre utilisé est le PerkinElmer (spectrum one) avec un nombre de balayage égal à 10 et une résolution de 2cm^{-1} .

Le spectre obtenu s'étale sur un domaine de fréquence allant de 4000 à 500 cm^{-1} .

II.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

Les atomes s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses désignés par les coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet clairement de distinguer les produits amorphes (verres, polymère ...) des produits cristallisés.

L'analyse a été effectuée par un diffractomètre, à l'aide d'un appareil de marque XPERT en utilisant une anticathode de cuivre.

II.2.3. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermique gravimétrique (DTG/DTG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière, elle consiste en la pesée continue d'un échantillon soumis à une augmentation graduelle de la température.

L'avantage de cette technique est sa sensibilité, aussi chaque substance donne une courbe

caractéristique. Elle est utilisée pour étudier les transformations de phases. L'un des objectifs de l'analyse thermique est de connaître le comportement des solides pendant le processus de décomposition.

L'appareil d'analyse thermique et thermo gravimétriques simultanées de marque TS. INSTRUMENT.

II.2.4. Analyse par BET (Mesure de surface spécifique)

Cette méthode d'analyse est utilisée pour la détermination de la surface spécifique d'un solide.

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

II.3. Modification de la résine par greffage

II.3.1. Synthèse à chaud

On introduit dans un tricol de 250ml ; 20grammes de la résine Amberlyst15, 25grammes de greffons (DNPH, TOA, (H₂SO₄+HNO₃), et 150ml d'éthanol.

Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 2 h, filtré et séché à l'air libre pendant 24h. Ainsi les résines sont prêtes pour l'extraction de l'acide citrique.

II.4. Montage expérimental utilisé

Le montage utilisé au cours de ce travail est un chauffage à reflux, il est constitué de :

- Réfrigérant à boules à eau,
- Triol de 250 ml,
- Pince plate (pour maintenir le ballon et le réfrigérant en position verticale),
- Plaquette chauffante,
- Thermomètre.

Le montage est représenté par La figure II.5.



Figure II.5: montage de chauffage à reflux

II.5. Méthodes d'études

II.5.1. Prétraitement de la résine

Avant l'utilisation de la résine, il faut optimiser son fonctionnement en la débarrassant des impuretés qui auraient pu se fixer lors de son élaboration et pouvant empêcher sa conversion totale à la forme ionique standard [47].]. Le prétraitement consiste à laisser la résine dans l'éthanol pendant deux heures environ afin d'éliminer les déchets organiques incrustés sur les billes de la résine. Elle est ensuite lavée à l'eau distillée avant d'être traitée à l'acide chlorhydrique (HCl - 1N) pendant 2 heures. Un autre lavage à l'eau distillée, est suivi par une neutralisation avec la soude (NaOH-1N) pendant 2 heures. Enfin un dernier lavage à l'eau distillée est recommandé.

Afin d'activer les échanges on fait subir à la résine des cycles d'échange rapides.

Un cycle d'échange comprend l'étape suivante :

- Traitement par NaOH(0.1N) pendant 6 heures.
- Un lavage répété avec l'eau distillée, en contrôlant le pH de l'eau issue du lavage, la résine sera prête à l'emploi lorsque l'eau de lavage aura le même pH avant et après passage par la résine.
- Séchage à l'air libre pendant 3 jours.

II.5.2. Détermination de l'indice de gonflement

L'indice de gonflement est déterminé à partir d'une colonne contenant la résine et dans laquelle la hauteur du lit de résine est modifiée après contact avec l'eau.

Le protocole expérimental consiste à placer dans une éprouvette graduée de 10cm de hauteur et de 0,4cm de diamètre, une quantité de 1 g de résine et de noter l'hauteur occupé avant (H_i) et après sa mise en contact avec l'eau sur une durée de 24h (H_f).

L'équation suivante permet de réaliser le calcul :

$$\text{Taux de gonflement} = 100 \cdot (H_f - H_i) / H_f \quad (\text{II.1})$$

II.5.3. Détermination du taux d'humidité

Pour déterminer la quantité d'humidité, on sèche une masse M_i de la résine à 80°C et après chaque 24 heures, on mesure la nouvelle masse (M_f) jusqu'à ce qu'elle ne change pas. Le taux d'humidité est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité} = 100 \cdot (M_i - M_f) / M_f \quad (\text{II.2})$$

II.5.4. Tests d'extraction de l'acide citrique par une résine cationique

II.5.4.1. Tests d'extraction

Les tests d'extraction de l'acide citrique ont été effectués en mode batch, dans des Erlenmeyers contenant 100 ml de la solution à traiter, placées sur un agitateur magnétique thermo-régulé de vitesse égale à 144 tours/minute. Les solutions d'acides ont été extraites dans les conditions de travail suivantes :

- La concentration initiale en solution varie de 2×10^{-2} à 10^{-6} M.
- La masse en résine est de 1g.
- Le pH varie de 2 à 7.
- Le temps de contact varie de 0 à 80 minutes.
- La température varie de 20°C à 70°C .

II.5.4.1.1. Effet du temps de contact entre la résine et la solution

L'étude de l'effet du temps de contact entre la résine et la solution pour l'extraction des solutions acides a été réalisée sur une durée de 80 minutes avec une concentration initiale en acide fixée à 10^{-2} M.

II.5.4.1.2. Effet de la concentration initiale

En ce qui concerne l'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'extraction, des solutions d'acides de concentrations variables de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-1} M à température ambiante ont été utilisées avec un temps de contact de 30m.

II.5.4.1.3. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'extraction de l'acide a été réalisée en variant le pH de 2 à 7 par incrément de 1 à chaque fois, avec une concentration initiale en solution fixée à 10^{-2} M et une masse de résine fixée à 1 g à température ambiante. Le pH initial des solutions a été mesuré par un pH-mètre et ajusté aux valeurs désirées à l'aide des solutions tampons.

II.5.4.1.4. Effet de l'agitation

L'étude de l'effet de l'agitation a été réalisée avec des Erlenmeyers contenant 100 ml de la solution à traiter, placées sur un agitateur magnétique thermo-régulé avec une concentration initiale fixée à 10^{-2} M et une masse de résine fixée à 1 g à température ambiante.

II.5.4.1.5. Effet de la Température

L'étude de l'effet de la température a été réalisée avec une concentration initiale d'acide citrique fixée à 10^{-2} M et une masse de résine Amberlyst 15 prétraitée fixée à 1 g d'un pH égal à 2 et à une température variante entre 20° à 71° .

II.6. Analyse

Les solutions préparées sont analysés régulièrement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO-V-530.

Le dosage de l'acide citrique a été réalisé à une longueur d'onde de 340nm. Le rendement de l'extraction exprimée en % a été calculé comme suit :

$$\mathbf{Rd = (C_i - C_e) / C_i \times 100} \quad \text{(II.3)}$$

Où C_i et C_e sont respectivement la concentration initiale et à l'équilibre de l'acide présents dans la solution, V le volume de la solution (L) et m la masse de la résine (g).

Chapitre III : Caractérisation des résines.

CHAPITRE III
CARACTERISATION DES RESINES

III.1.Caractéristiques physico-chimiques

III.1.1. Indice de gonflement et taux d'humidité

Les tableaux III.1 et III.2 regroupent les résultats de l'indice de gonflement et le taux d'humidité pour la résine Amberlyst 15 prétraitée. On remarque que l'indice de gonflement est 20 % avec l'eau et 29% avec l'acide citrique. Ainsi la bille de la résine peut gonfler ou se contracter considérablement lors de son contact avec l'eau et avec l'acide.

Pour déterminer la quantité d'humidité, on sèche une masse (M_i) de la résine à 80°C et après chaque 24 heures on mesure la masse (M_f) jusqu'à ce que la masse ne change pas. La valeur de taux d'humidité (45 %) montre que la résine neuve contient une assez grande quantité d'eau.

Tableau III.1. : Indice de gonflement

Résine	Avec l'eau	Avec l'acide
Indice de gonflement (%)	20	29.41

Tableau III.2 : Taux d'humidité

Poids de résine (g)	Poids après séchage (g)	Taux d'humidité(%)
0.4085	0.2244	45

III.2. CARACTERISATION STRUCTURALE

III.2.1.Caractérisation par diffraction aux rayons X

Les figures III.1 à III.3 représentent les diffractogrammes de la résine Amberlyst 15 et ceux des résines modifiées. Ces diffractogrammes montrent que les résines ne présentent aucune diffraction (absence de cristallisation au sein de la résine), elles sont donc amorphes.

L'analyse par diffraction X nous permet de prévoir le mécanisme de transport à travers la résine [48-49] qui serait :

- ▶ Par saut d'un site moléculaire à un autre quand la résine est cristalline,
- ▶ Par diffusion de transporteur lorsque la résine est amorphe.

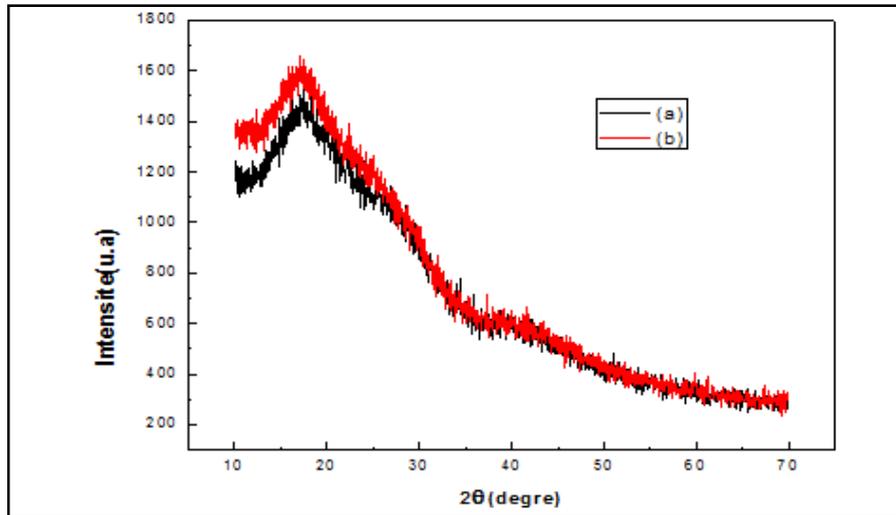


Figure III.1: Diffractogrammes des résines. (a) : Résine Amberlyst 15 . (b) : Résine Amberlyst 15+Dinitro phényle Hydrazine.

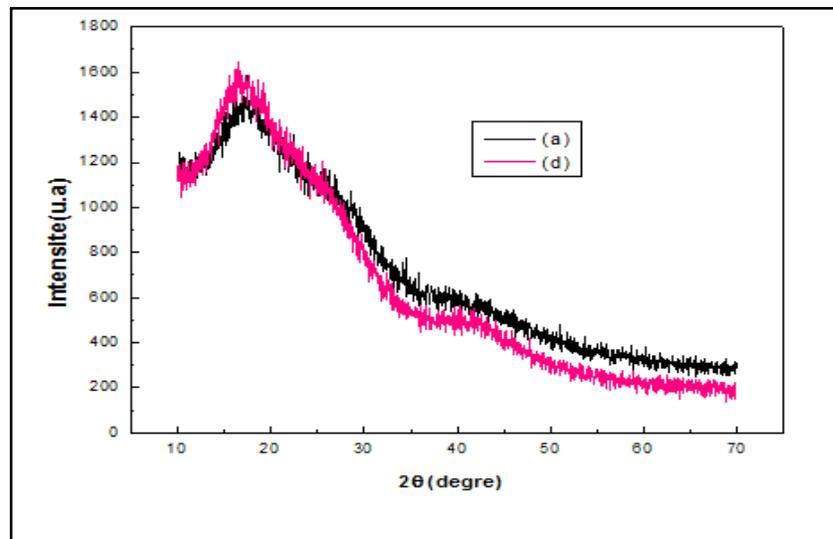


Figure III.2 : Diffractogrammes des résines (a) : Résine Amberlyst 15 (d) : Résine Amberlyst 15 + (acide sulfurique + acide nitrique)

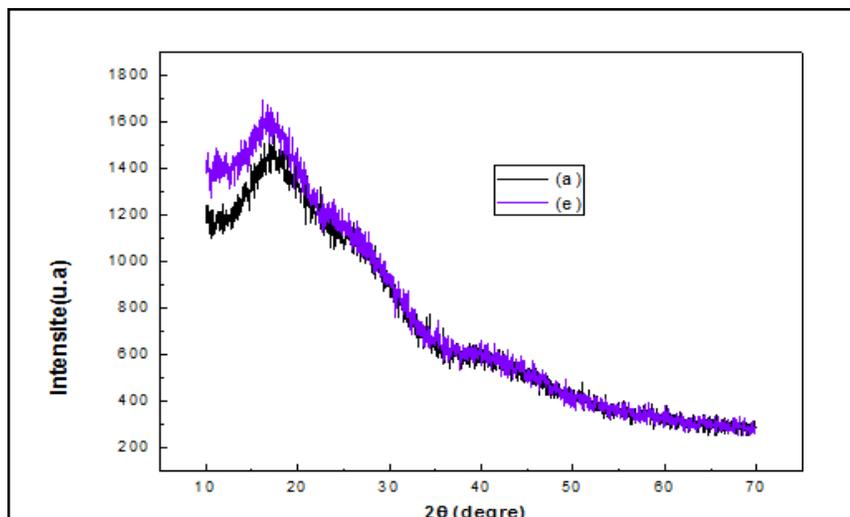


Figure III.3 : Diffractogrammes des résines : (a) : Résine Amberlyst 15 prétraitée ; (e) : Résine Amberlyst 15 prétraitée + TOA.

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier :

Pour exprimer les résultats, réaliser des comparaisons et mettre en évidence les modifications structurales apportées par la modification chimique de la résine Amberlyst15, nous avons choisi de représenter sur les mêmes figures III .4 à III.6 le spectre de la résine de base Amberlyst 15, et celui des résines modifiées.

D'abord, nous remarquons que tous les pics obtenus avec le spectre de la résine de référence Amberlyst 15 se retrouvent également sur les différents spectres relatifs aux résines modifiées avec un léger déplacement vers des valeurs de nombre d'onde plus faibles. À la lumière de ces résultats, nous concluons que des interactions de type liaison hydrogène se produisent lors de la modification des résines.

La modification par le Dinitrophényl Hydrazine est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes. La formation du pont nitroso se traduit par l'apparition d'une bande intense à 1338 cm^{-1} , alors que la modification de la résine par $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ a été confirmée par la stabilité de la bande située à 1384 cm^{-1} qui correspond à la liaison nitroso, finalement la modification de la résine par TOA a révélé l'apparition d'une nouvelle bande au environ de 3200 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison N- H, aussi une nouvelle bande fine et intense a été détectée à 1380 cm^{-1} , cette bande stable et insistante est relative à la vibration d'élongation de la liaison nitroso (La fixation de N -H est confirmée par l'apparition d'une nouvelle bande).

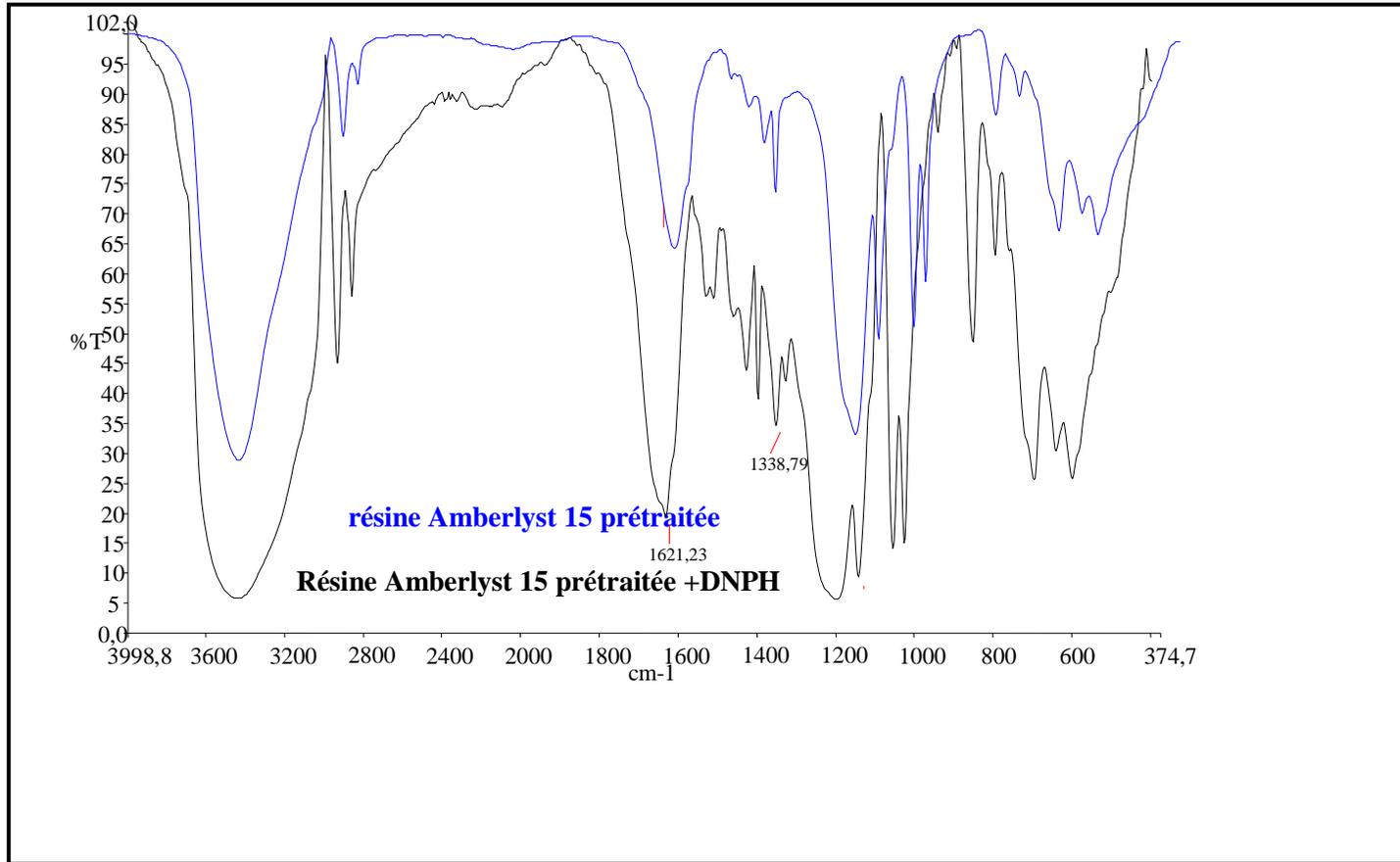


Figure III.4: Spectre FTIR des Résines : Amberlyst 15prétraitée ; Amberlyst 15 prétraitée +Dinitro phényle Hydrazine .

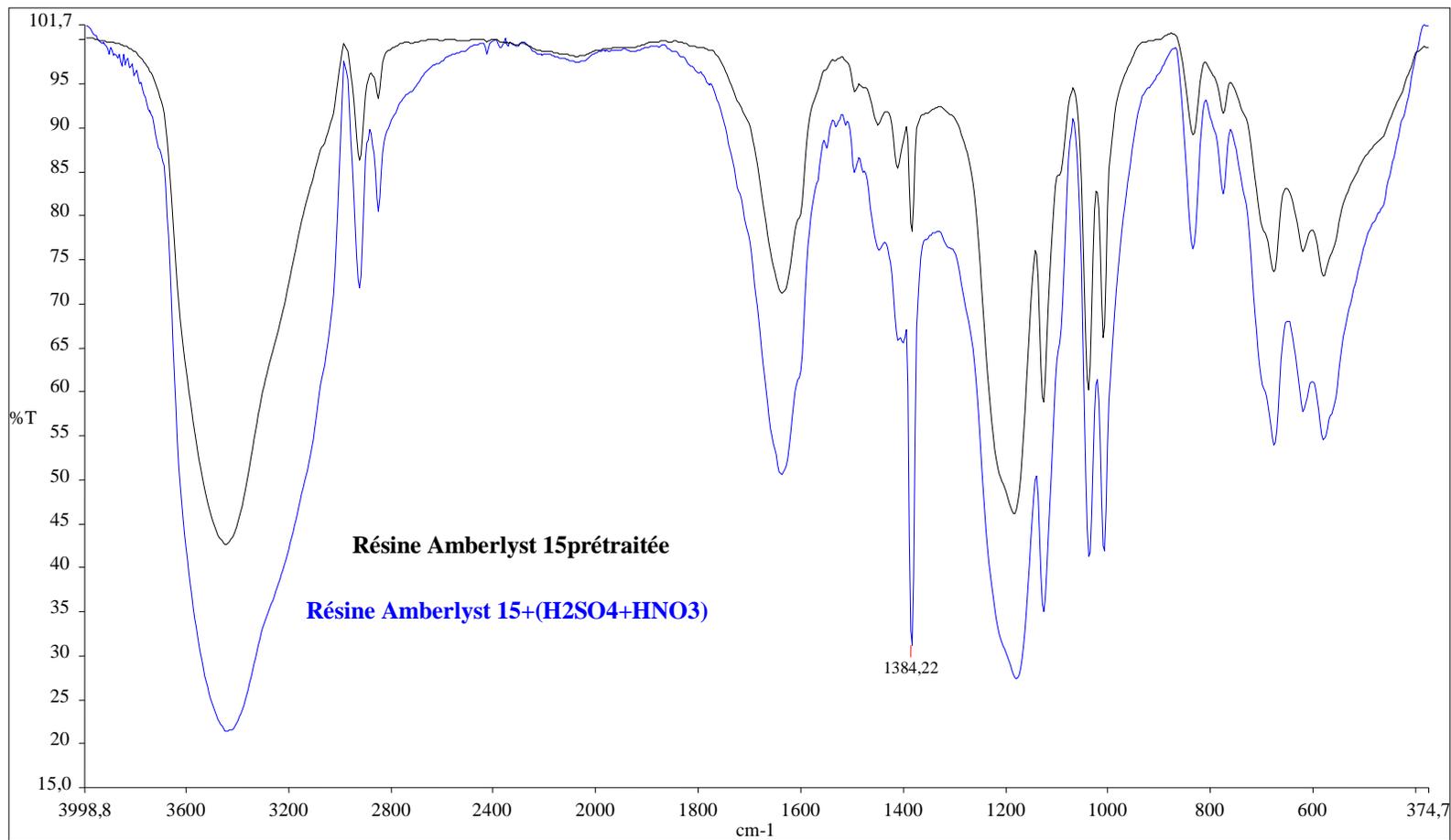


Figure III.5: Spectre FTIR des Résines : Amberlyst 15 prétraitée ; Amberlyst 15 prétraitée + (acide sulfurique+ acide nitrique)

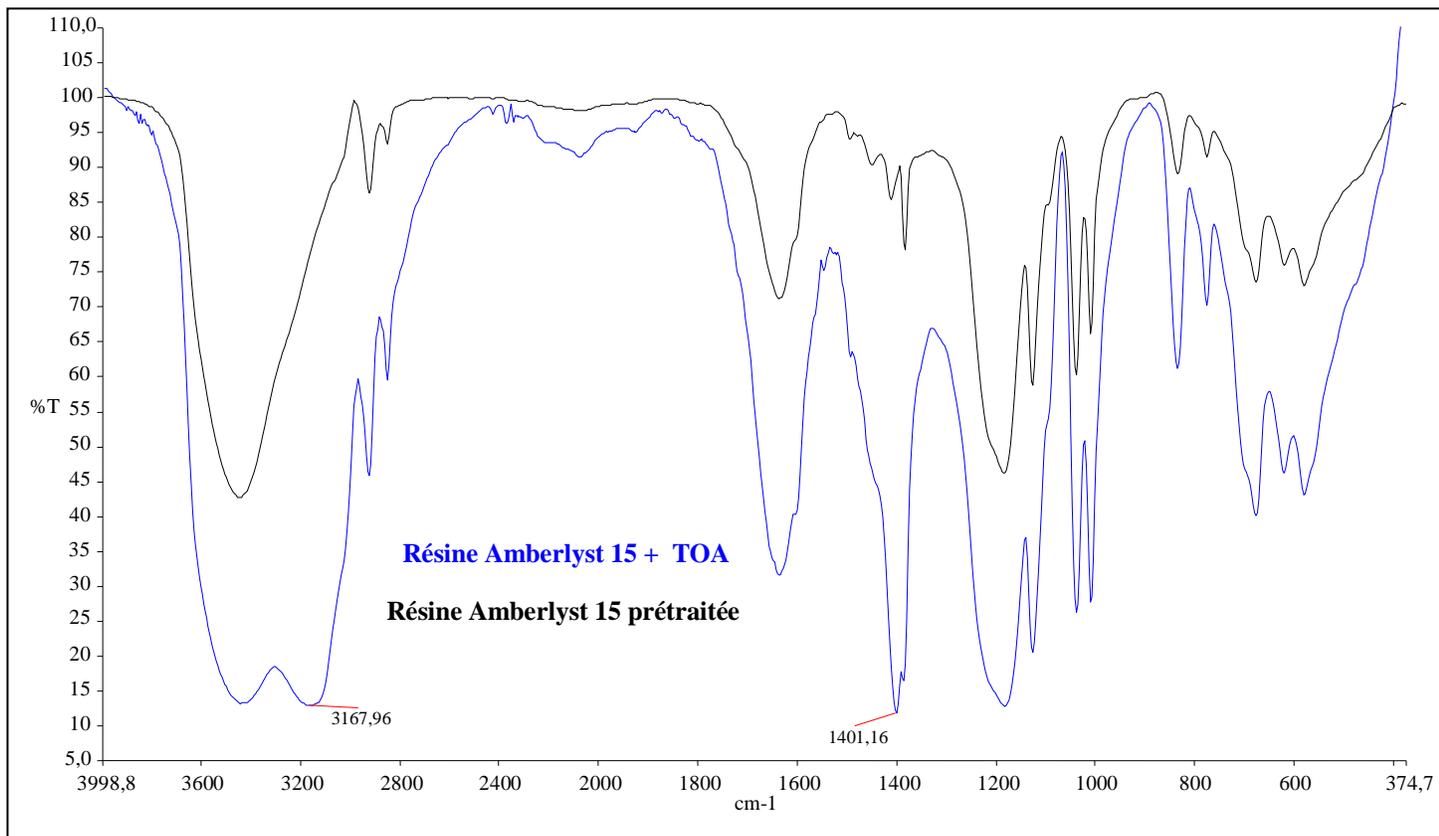


Figure III.6: Spectre FTIR des Résines : Amberlyst 15 prétraitée ; Amberlyst 15 prétraitée +TOA

Le tableau III. 3 regroupe les différentes valeurs des pics, et les radicaux correspondants, obtenus pour les résines.

Tableau III.3 : Valeurs des pics et les radicaux de la résine Amberlyst15 et les résines modifiées obtenus par FTIR.

Résine	Valeurs de pics (cm ⁻¹)	Radical correspondant
Amberlyst 15	3451	O-H (H ₂ O)
	2925	C-H
	1636	C=C (cycle aromatique)
	1009	S=O
	580	C-S
Amberlyst 15 modifiées	Les mêmes bondes	
Par DNPH	1518	N=O (NO ₂)
	1338	nitroso
Amberlyst 15 modifiées	Les mêmes bondes	
Par (H₂SO₄+HNO₃)	1384	nitroso
Amberlyst 15 modifiées	Les mêmes bondes	
Par T O A	3167	N-H
	1401	N=S

III.2.3. Caractérisation par ATG –DTG

En parallèle des analyses par DRX et FTIR, il a été intéressant de voir le comportement thermique de ces résines par analyse thermogravimétrique. Les thermogrammes de la résine de référence Amberlyst 15 et les résines modifiées sont donnés sur les Figures III. 7 à III. 10.

Dans le cas de la résine Amberlyst 15, nous avons enregistré une perte de masse de 14.71% dans le premier intervalle de température [0°C- 100°C], cette perte est due à la déshydratation des molécules d'eau contenues dans la résine. Dans le deuxième intervalle de température [300°C- 400°C] la perte de masse de 5.8% correspond à la décomposition de SO_3^- . Une autre perte de masse de 16.6% a été enregistrée dans l'intervalle de température [400°C- 550°C], qui est due à la décomposition des molécules de divinyl benzène de la résine. Au-delà de 600°C il y'a dégradation de copolymère polystyrène-divinyl benzène.

Pour la résine modifiée par dinitro phényl hydrazine, l'allure de la courbe présente quatre paliers, dans ce cas il est clair qu'il y'a une modification chimique ainsi lors du premier intervalle de température [0°C- 100°C] la perte de masse de est 12.08 %, elle est justifiée par la déshydratation des molécules d'eau contenues dans la résine. Le deuxième palier observé entre [200°C- 300°C] enregistre une perte de masse égale à 3.16%.

Celle-ci correspond à la décomposition de dinitro phényl hydrazine. Les autres paliers sont les mêmes par rapport à la résine Amberlyst 15.

En ce qui concerne les résines modifiées par $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ et par TOA , nous retrouvons les mêmes paliers qui existent sur le thermogramme de la résine Amberlyst 15 , cependant il y'a une différence au niveau du pourcentage de la perte de masse due à la déshydratation.

Les différents résultats obtenus confirment que toutes les résines ont été modifiées chimiquement et qu'elles montrent une très bonne stabilité thermique.

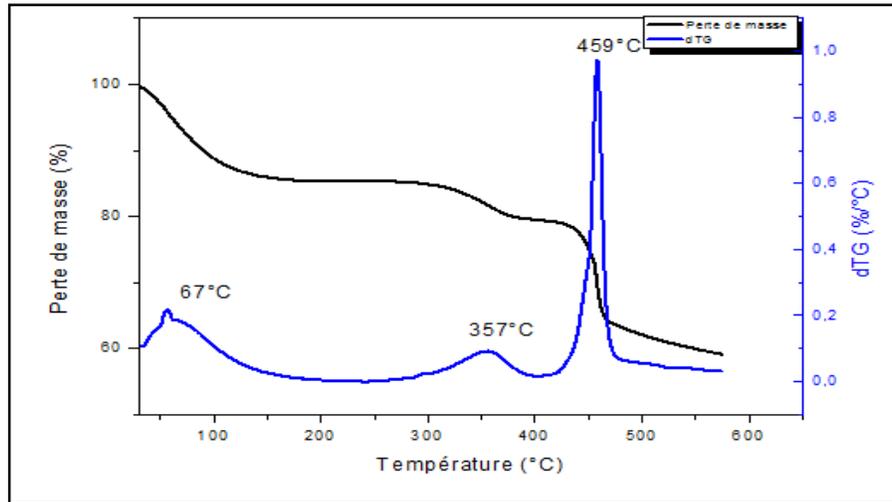


Figure III. 7 : Thermogrammes ATG / DTG de la résine Amberlyst 15 prétraitée.

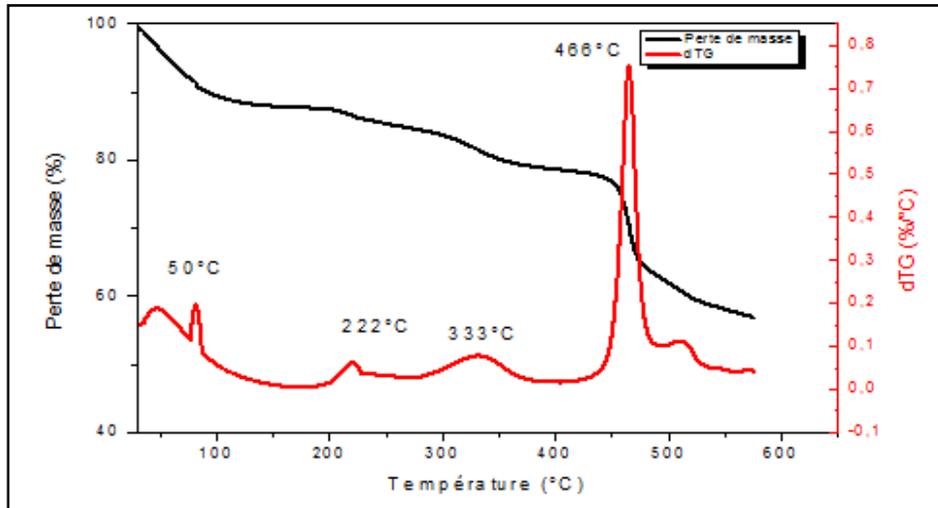


Figure III.8 : Thermogrammes ATG / DTG de la résine Amberlyst 15 prétraitée +Dinitro Phényle Hydrazine.

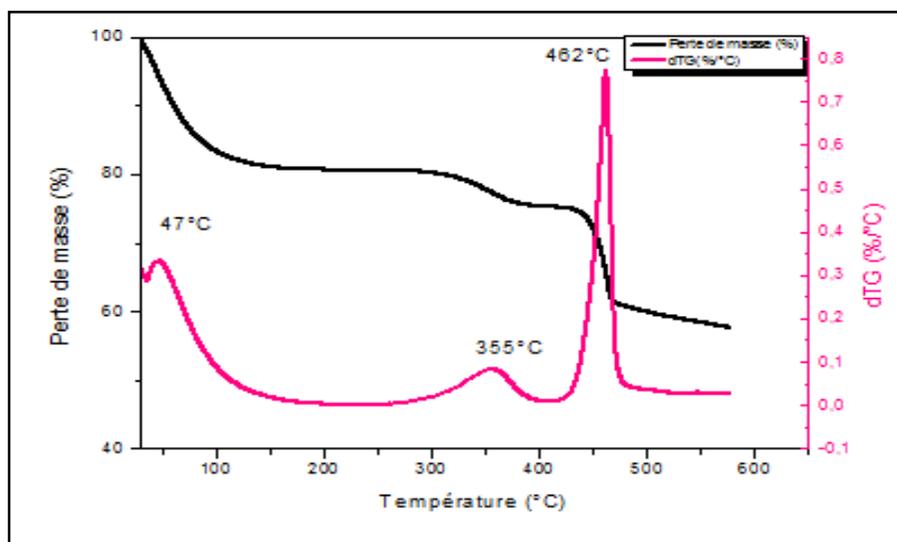


Figure III.9 : Thermogrammes ATG / DTG de la résine Amberlyst 15 prétraitée + (acide sulfurique+ acide nitrique)

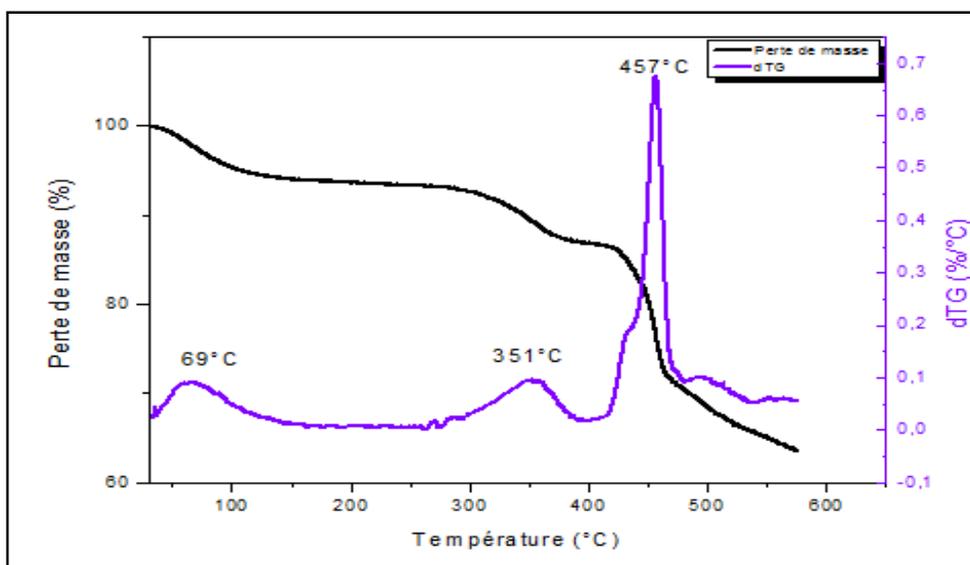


Figure III.10 : Thermogrammes ATG / DTG de la résine Amberlyst 15 prétraitée + TOA.

III.2.4. Analyse par BET (Mesure de surface spécifique)

L'évolution des propriétés texturales au cours du greffage a été étudiée et les isothermes d'adsorption/désorption des supports solides sont présentés dans les figures III.11 à III.14.

L'isotherme d'adsorption/désorption pour la résine Amberlyst 15 est présenté en figure III.11. Il peut être assimilé à un isotherme de type IV qui est caractéristique des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire, Il est également important de signaler qu'il y'a présence d'Hystérésis de type H2 relative aux solides ayant des mésopores en intercommunication.

Au vu des différentes isothermes d'adsorption/désorption obtenues en ce qui concerne les résines modifiées, il apparait clairement que le greffage a modifié leur allure. En effet, nous observons pour l'ensemble des résines modifiées une isotherme de type V avec une Hystérésis de type H1 relative aux adsorbants ayant une distribution très étroite des mésopores.

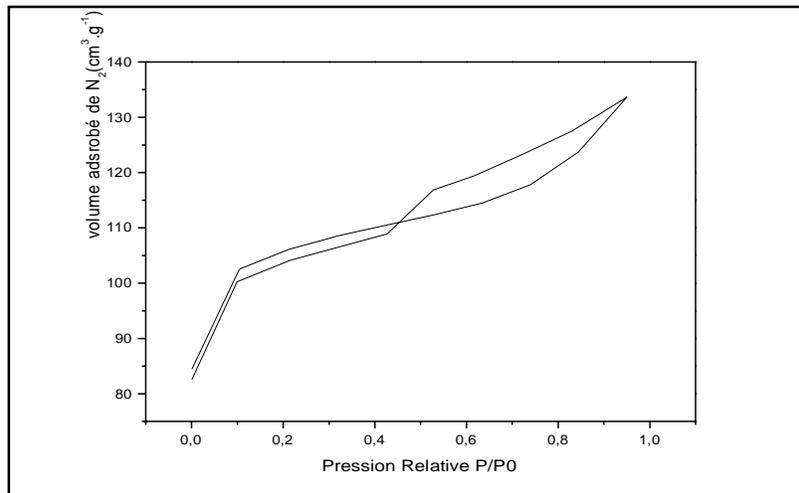


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption/désorption de diazote pour la résine Amberlyst 15 .

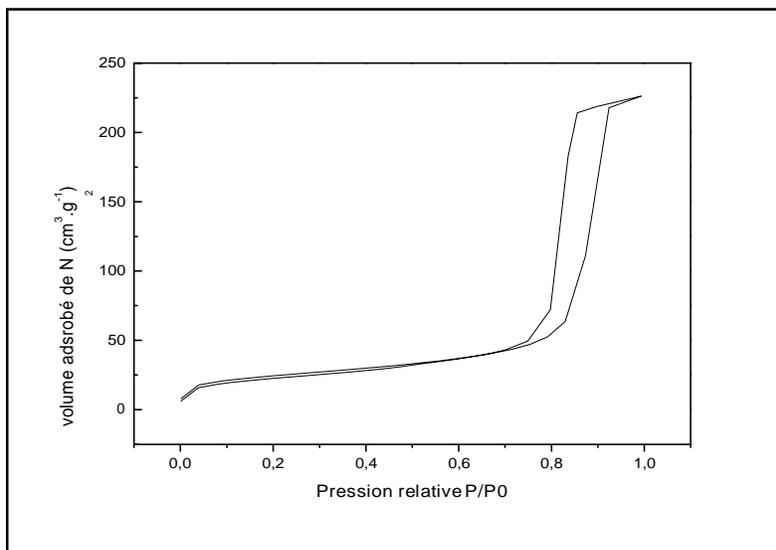


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption/désorption de diazote pour la résine modifiée par DNPH.

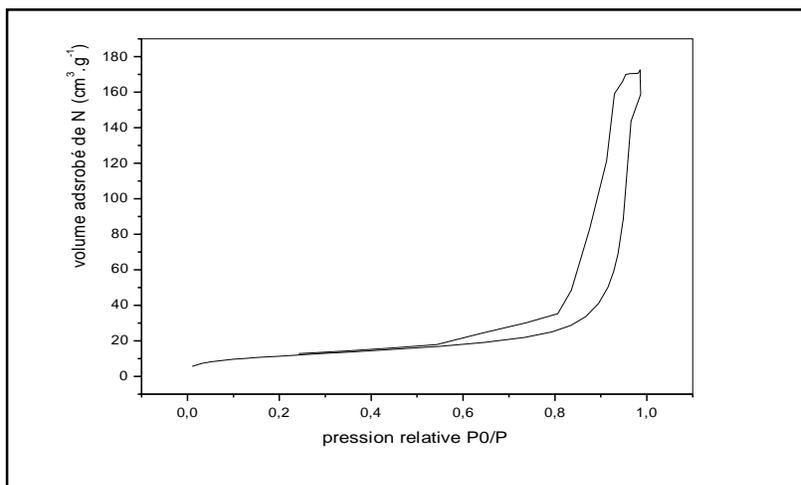


Figure III.13 : Isothermes d'adsorption/désorption de diazote pour la résine modifiée par $H_2SO_4+HNO_3$.

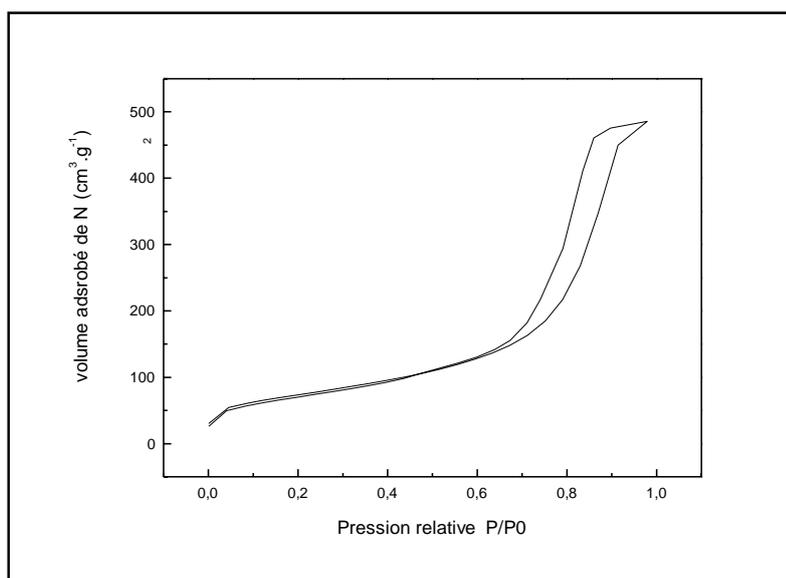


Figure III.14 : Isothermes d'adsorption/désorption de diazote pour la résine . modifiée par TOA.

Le tableau III .4 résume les différents paramètres déterminés par BET, nous remarquons que la surface spécifique des résines modifiées augmente et le diamètre de pore augmente par rapport à la résine de référence Amberlyst 15, ce changement se signifie par la formation des liaisons constructives répulsives.

L'analyse par BET nous confirme la modification de la résine Amberlyst 15 par greffage.

Tableau III .4 : les différents paramètres déterminés par BET

Résine	Diamètre de pore (Å)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume de pore
Résine prétraitée	22,7847	31,45932	0,196748
Résine + DNHP	247,9772	84,2139	0,75143
Résine + NO ₂ ⁺	166,2527	39,6447	0,245775
Résine+TOA	214,3680	62,3543	0,553206

Chapitre IV : Extraction de l'Acide Citrique par les résines.

CHAPITRE IV**EXTRACTION DE L'ACIDE CITRIQUE PAR LES RESINES****IV.1. Extraction de l'acide citrique par Amberlyst 15 avant modification****IV.1.1. Courbe d'étalonnage**

En solution aqueuse, l'acide citrique absorbe dans le domaine de l'UV à une longueur d'onde de 340nm ($\lambda_{\max} = 340\text{nm}$). La courbe d'étalonnage est réalisée à partir de la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions d'acide citrique à des concentrations connues. La figure IV.1 représente la variation de l'absorbance de l'acide en fonction de la concentration, la courbe obtenue est une droite d'équation :

$A = 0.0233 \times C + 0.0035$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9955$.

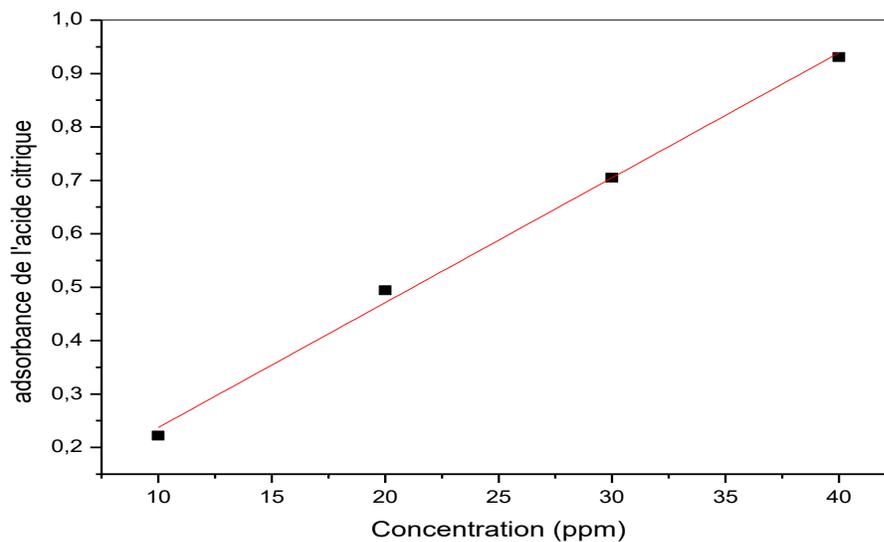


Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage de l'acide citrique

IV.1.2. Influence du temps de contact entre la résine et l'acide citrique

Pour obtenir une extraction complète de l'acide citrique par la résine Amberlyst 15, une étude cinétique a été réalisée. Une quantité de 1g de résine est agitée dans 100 ml de la solution d'acide.

La figure IV.2 représente les rendements d'extraction de l'acide en fonction du temps.

On remarque que l'équilibre est atteint au bout de 30 min avec un taux d'extraction de 35%, sur la base de ces résultats, nous avons fixés le temps de contact résine-solution acide à 30 minutes.

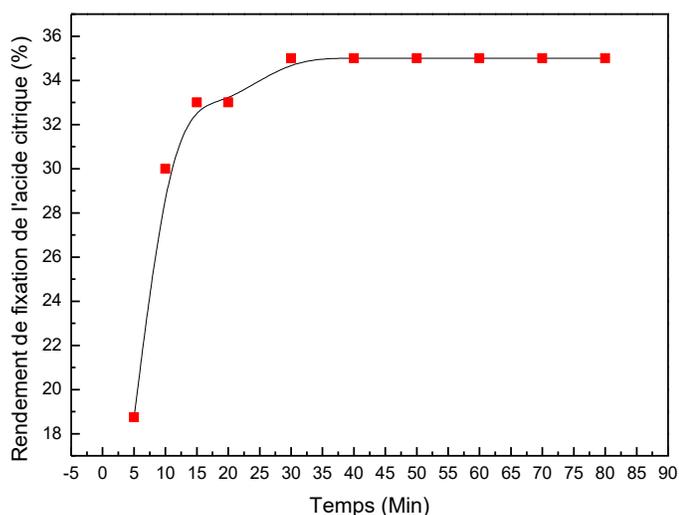


Figure IV.2 : Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction du temps.

IV.1.3. Influence de la concentration initiale

La figure IV.3 représente l'évolution des rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction de la concentration initiale de l'acide. Les rendements d'extraction augmentent avec la concentration initiale, c'est ainsi que le rendement atteint une valeur maximale de 35 % pour une concentration de 10^{-2} M. Sur la base de ces résultats nous avons fixés la concentration de l'acide à 10^{-2} M.

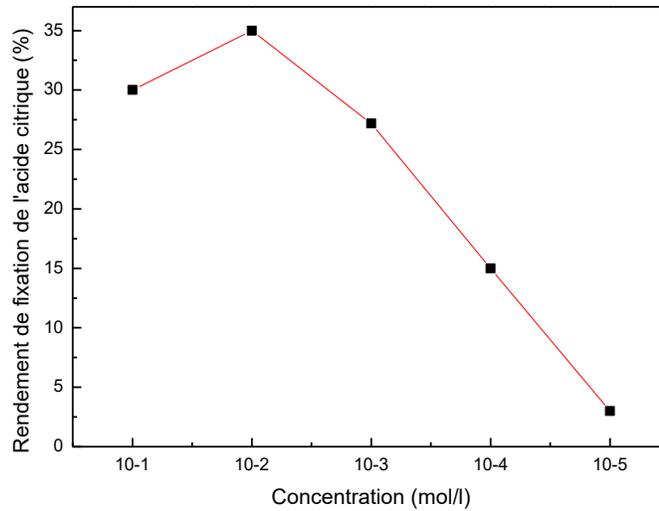


Figure IV.3: Rendement d'extraction de l'acide en fonction de la Concentration initiale.

$t = 30 \text{ min}$, $m_{\text{résine}} = 1 \text{ g}$.

IV.1.4. Influence de l'agitation

Le tableau IV.1. Représente les valeurs de rendements d'extraction de L'acide citrique sans et avec agitation. Nous remarquons que le rendement d'extraction pour les solutions sous agitation est plus important que pour celles n'ayant pas subit une agitation. Ce qui signifie que l'extraction de l'acide citrique est meilleure lorsque la solution est agitée.

Tableau IV.1: Rendement de la fixation de l'acide citrique.

	Sans agitation	Avec agitation
Rd%	7	35

IV.1.5. Influence du pH

L'effet du pH sur l'extraction de l'acide citrique a été investigué en réalisant des tests d'extraction sur une gamme de pH allant de 2 à 7. La figure IV.4 représente la variation des rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction du pH.

On observe que le rendement de l'extraction atteint un maximum de 35 % à un pH égale à 2, c'est ainsi que nous avons fixé le pH de nos solutions à 2.

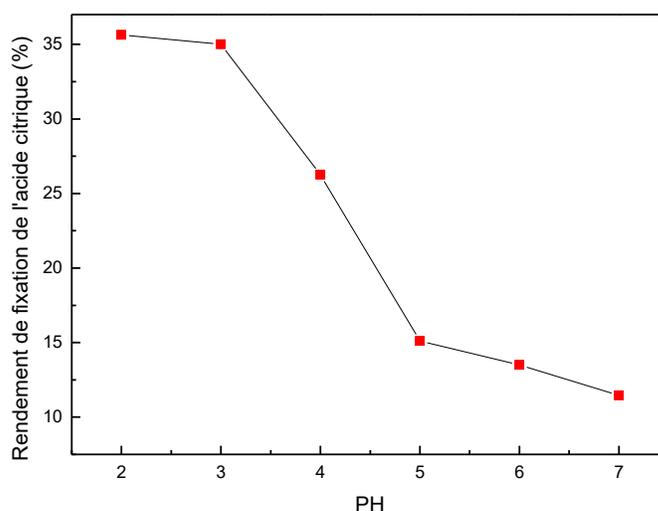


Figure IV.4: Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction du pH

$t = 30 \text{ min}$, $m_{\text{résine}} = 1 \text{ g}$, $C = 10^{-2} \text{ M}$

IV.1.6. Influence de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'acide citrique par la résine Amberlyst 15 a été investigué en réalisant des tests d'extractions sur une gamme de la température allant de 20°C à 70°C. La figure IV.5 représente la variation des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la température. On observe que le rendement d'extraction de l'acide atteint un maximum de 35% à une température égale à 23°C.

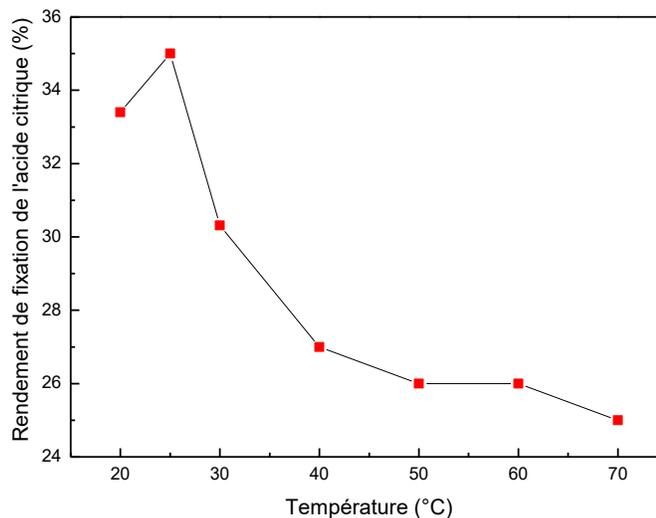


Figure IV.5: Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction de la température.

$t = 30 \text{ min}$, $m_{\text{résine}} = 1 \text{ g}$, $C = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 2$.

IV.2.Extraction de l'acide citrique par Amberlyst 15 après modification

IV.2.1. Modification de la résine par dinitro phényle hydrazine

IV.2.1.1. Influence du temps de contact entre la résine et l'acide citrique

La figure IV.6 représente les rendements d'extraction de l'acide en fonction des temps pour la résine non modifiée et la résine modifiée.

On remarque que L'équilibre est atteint au bout de 20 min avec un taux d'extraction de 56% pour la résine modifiée par dinitrophenylhydrazine.

La résine modifiée présente une amélioration notable du rendement d'extraction et une diminution du temps de contact par rapport à la résine de référence.

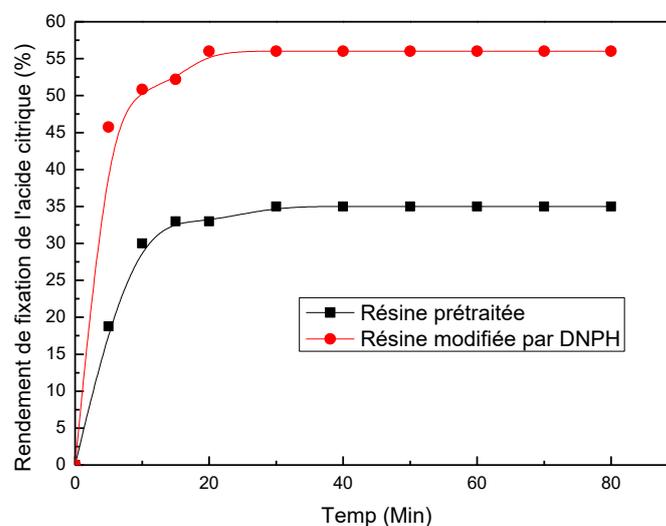


Figure IV.6: Rendements d'extraction de l'acide en fonction du temps.

IV.2.1.2. Influence de la concentration initiale

La figure IV.7 représente la variation des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la concentration. On observe que le rendement d'extraction atteint un maximum de 56% dans la gamme de $10^{-1}M$ à $10^{-2}M$. La résine modifiée présente une augmentation des rendements d'extraction de l'acide citrique par rapport à la résine de référence.

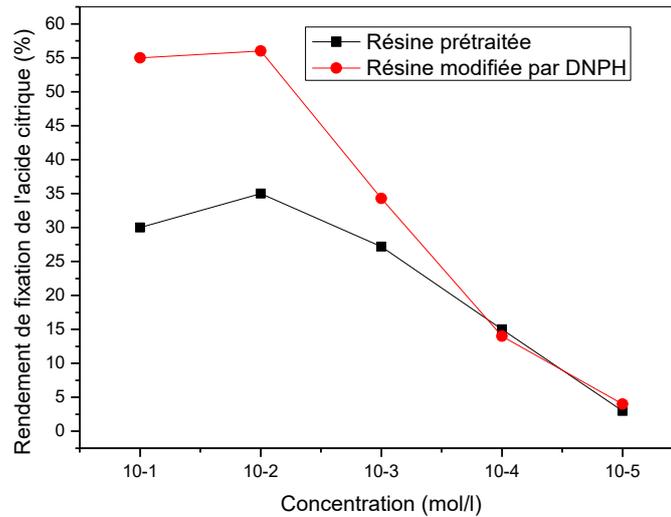


Figure IV.7: Rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction de la Concentration $t=20$ min, $m_{résine}=1$ g

IV.2.1.3. Influence de la température

La figure IV.8 représente la variation des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la température. On observe que le rendement d'extraction atteint un maximum de 56% à $T=25^{\circ}\text{C}$. La résine modifiée présente une augmentation des rendements par rapport à la résine de référence et une meilleure stabilité thermique. Ces résultats confirment l'amélioration de la résine Amberlyst 15 modifiée par le dinitrophenylhydrazine.

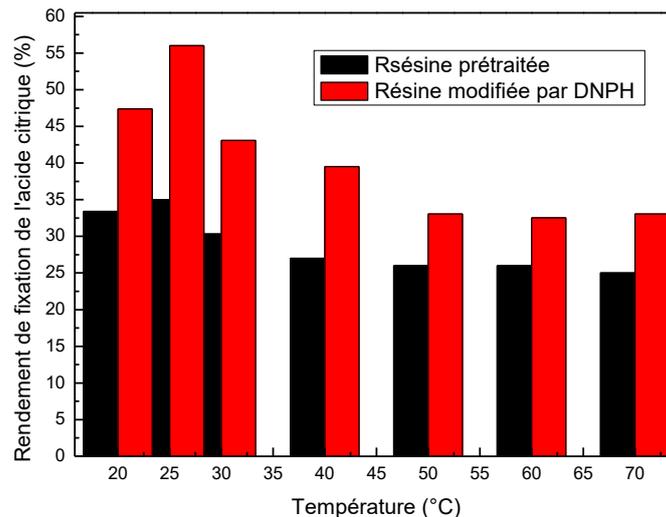


Figure IV.8 : Rendement d'extraction de l'acide citrique en fonction de la température.
 $t=20$ min, $m_{résine}=1$ g, $C=10^{-2}$ M.

IV.2.2. Modification de la résine par $H_2SO_4 + HNO_3$

IV.2.2.1. Influence du temps de contact entre la résine et l'acide citrique

Les rendements d'extraction de l'acide en fonction du temps pour la résine non modifiée et la résine modifiée par $H_2SO_4 + HNO_3$ sont représentés sur La figure IV.9.

On remarque que l'équilibre est atteint au bout de 30 min avec un taux d'extraction de 29.76% pour la résine modifiée. La diminution des rendements par rapport à la résine de référence confirme qu'il existe une certaine modification.

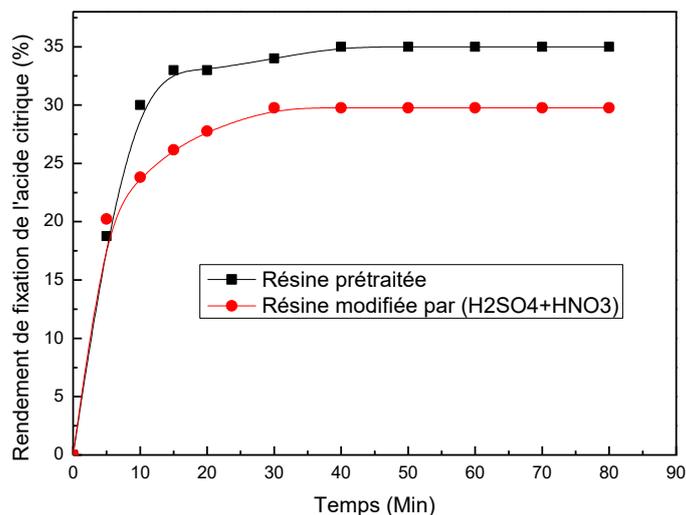


Figure IV.9 : Rendements d'extraction de l'acide en fonction du temps.

, $t = 20$ min, $m_{résine} = 1$ g

IV.2.2.2. Influence de la concentration initiale

La figure IV.10 représente la variation des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la concentration. On observe que le rendement d'extraction atteint un maximum de 29.76% à concentration 10^{-2} . La résine modifiée présente un rendement d'extraction plus faible que celui de la résine commerciale Amberlyst 15.

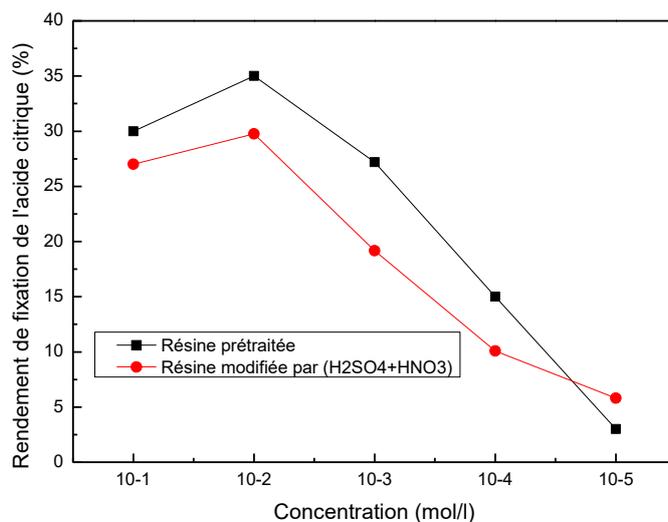


Figure IV.10 : Rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction de la concentration $t = 20 \text{ min}$, $m_{\text{résine}} = 1 \text{ g}$

IV.2.2.3. Influence de la température

La figure IV.11 représente un histogramme donnant les rendements d'extraction de l'acide en fonction de la température. On observe que le rendement d'extraction atteint un maximum de 29.76% à $T = 25^\circ\text{C}$. La résine modifiée présente un rendement d'extraction plus faible que celui de la résine commerciale Amberlyst 15.

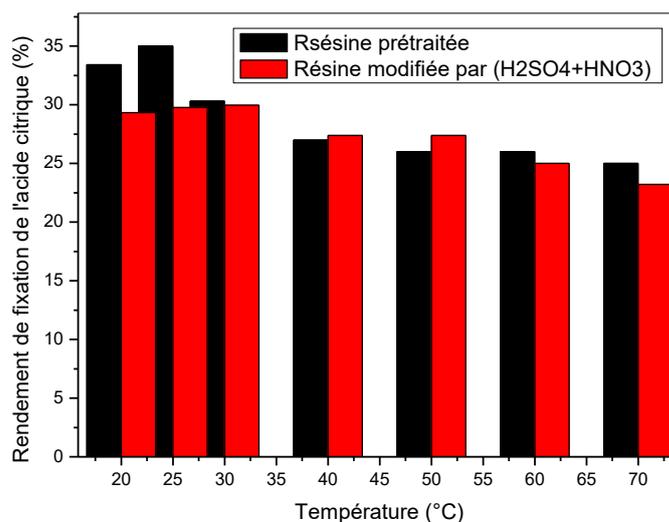


Figure IV.11: Histogramme des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la température. $t = 20 \text{ min}$, $m_{\text{résine}} = 1 \text{ g}$, $C = 10^{-2} \text{ M}$.

IV.2.3. Modification de la résine par Trioctylamine

IV.2.3.1. Influence du temps de contact entre la résine et l'acide citrique

La figure IV.12 représente la variation des rendements d'extraction de l'acide en fonction des temps pour la résine non modifiée et la résine modifiée.

On remarque que l'équilibre est atteint au bout de 20 min avec un taux d'extraction de 44.73% pour la résine modifiée par Trioctylamine.

La résine modifiée présente une amélioration notable du rendement d'extraction et une diminution du temps de contact par rapport à la résine de référence.

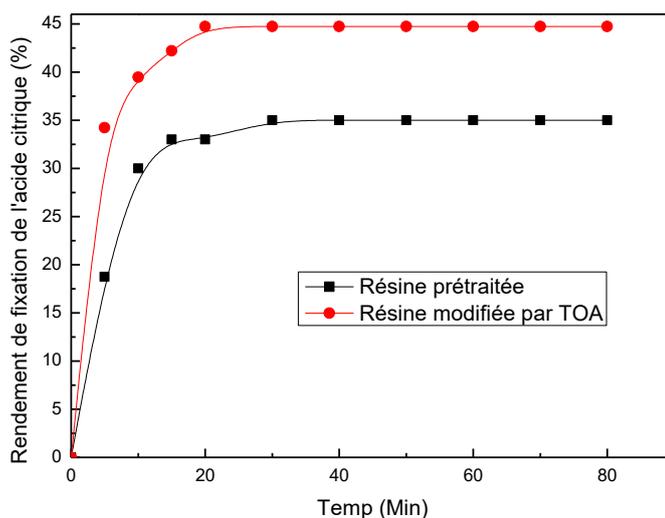


Figure IV.12 Rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction du Temps.

IV.2.3.2. Influence de la concentration initiale

La figure IV.13 représente la variation des rendements d'extraction de l'acide en fonction de la concentration. On observe que le rendement d'extraction atteint un maximum de 44.73% à 10^{-2} M. La résine modifiée présente une augmentation des rendements par rapport à la résine de référence.

Ces résultats confirment l'amélioration de la résine Amberlyst 15 modifiée par le Trioctylamine.

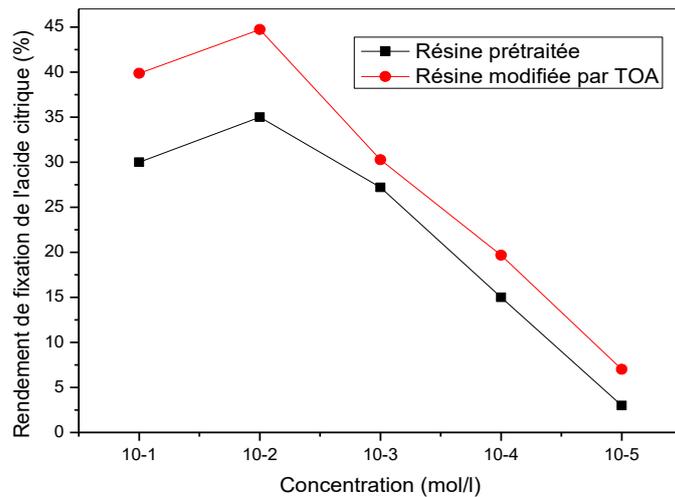


Figure IV.13 . Rendements d'extraction de l'acide citrique en fonction de la concentration. $t = 20 \text{ min}$, $m_{\text{résine}} = 1 \text{ g}$.

IV.2.3.3. Influence de la température

La figure IV.14 représente un histogramme donnant les rendements d'extraction de l'acide en fonction de la température. On observe que le rendement d'extraction atteint un maximum de 44.73% à $T = 25^\circ\text{C}$. La résine modifiée présente une augmentation des rendements par rapport à la résine de référence et une meilleure stabilité thermique. Ces résultats confirment l'amélioration de la résine Amberlyst 15 modifiée par le Trioctylamine.

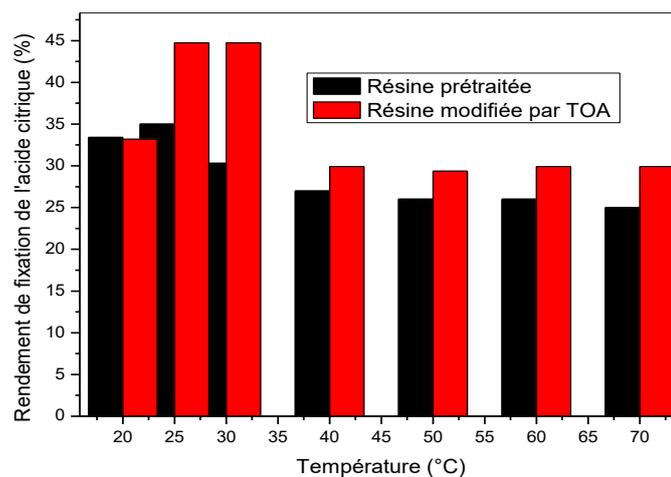


Figure IV.14 : Histogramme des rendements d'extraction de l'acide en fonction du température. $t = 20 \text{ min}$, $m_{\text{résine}} = 1 \text{ g}$, $C = 10^{-2} \text{ M}$.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail qui s'inscrit dans l'axe de recherche du Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire est relatif à la mise en œuvre de techniques avancées de la recherche pour le perfectionnement des matériaux. Il s'agit de l'amélioration d'une résine cationique forte par voie chimique ainsi que l'étude de son comportement vis-à-vis de l'extraction de l'acide citrique avant et après modification.

Dans le cadre de ce travail, nous avons modifié chimiquement la résine Amberlyst 15 en ayant recours à plusieurs méthodes. Les résines modifiées ont été caractérisées par différentes techniques, telles que : l'Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffraction des Rayons-X (DRX), l'analyse thermo gravimétriques (ATG/DTG) et l'Analyse par BET (Mesure de surface spécifique).

Les résultats obtenus ont montré que :

- ▶ La résine commerciale prétraitée et les résines modifiées ne diffractent pas les rayons X, leur structure est amorphe.
- ▶ L'IFTR affiche de nouvelles bandes sur les résines modifiées et démontre ainsi l'existence d'un changement, aussi elle indique l'occurrence d'interactions de type liaison hydrogène au cours de la modification des résines.
- ▶ L'étude par ATG/DTG confirme l'existence d'une modification chimique sur les différentes résines, et montre qu'elles bénéficient d'une très bonne stabilité thermique.
- ▶ Les résultats apportés par la BET témoignent d'un changement conséquent de la structure poreuse des différentes résines modifiées par rapport à la résine commerciale, ce qui confirme la modification de la résine Amberlyst 15 par greffage.

Aussi, nous nous sommes attelés à la détermination des paramètres susceptibles d'influencer l'extraction de l'acide citrique par les résines :

- la concentration initiale en solution,
- le pH,
- Le temps de contact,
- L'agitation,
- la température.

L'extraction de l'acide citrique par la résine l'Amberlyst 15 non modifiée révèle que :

- L'équilibre est atteint au bout de 30 min avec un taux d'extraction de l'acide citrique de 35%,
- Le rendement d'extraction atteint une valeur maximale de 35% à la concentration de 10^{-2} M,
- L'agitation des solutions augmente le rendement d'extraction de l'acide citrique,
- Afin de maximiser le rendement d'extraction, le milieu réactionnel doit avoir un pH égal à 2,
- Le rendement d'extraction de l'acide citrique atteint un maximum de 35% à $T=25^{\circ}\text{C}$.

❖ L'Extraction de l'acide citrique par la résine modifiée par dinitrophenylhydrazine indique que :

- L'équilibre est atteint au bout de 20 min avec un taux de l'extraction de 56%.
- Le rendement d'extraction atteint 56% à $T=25^{\circ}\text{C}$
- Le rendement d'extraction de l'acide augmente dans la gamme [10^{-1} M - 10^{-2} M].

❖ La résine modifiée par $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$ atteint l'équilibre au bout de 30 min avec un taux de l'extraction de l'ordre de 29.76%.

❖ L'équilibre est atteint au bout de 20 min avec un taux d'extraction de 44.73% pour la résine modifiée par trioctylamine.

✓ C'est ainsi qu'on peut dire, que le greffage de la résine Amberlyst15 par le dinitrophenylhydrazine et par trioctylamine donnent les meilleurs résultats, avec une augmentation importante du rendement d'extraction de l'acide citrique ; ainsi qu'une diminution notable du temps de contact. Enfin, les résultats obtenus mettent en évidence un greffage lors de l'utilisation du $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$, cependant cette modification a eu pour conséquence la diminution du rendement d'extraction.

- [1].degrément, mémonto, techniquedel'eau, 9ème Ed.1989.
- [2].F.W.PetersonJ.S.J.Vandeventer, MineralsEngennering, 5(1992)1-16.
- [3].F.T.Bunus, J.Linorg, Num, chem: 36(1974)917-920.
- [4] .M. Amara. H.Kerdjoudj.Desalination.155 (2003) 79-87.
- [5]. K.Dorfnerion Echangiers, Edt.WalterdeGruyter,NewYorkBerlin,(1991).
- [6] .Roger. L. Mémento Technique de l'Eau. (1989).
- [7]. Simons G. Van nostrand Reinhold .Ions exchange Training manual, New York (1991).
- [8]. Aiea. Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exangers- Technical Report Series No. 350, (2002).
- [9]. K. Sengupta and Y. Marcus-Marcel DekkerExchange and Solvent Extraction, , New York, pp.339-373, (2004).
- [10]. Kiefer R., Kalinitchev A. L., Holl W. H. Column performance of ion exchange resin with aminophosphate functional group for elimination of heavy metals- Reactive & Functionnal Polymers, (2007).
- [11] .Thompson (H.S.). On the adsorbent power of soils. J. Royal agric. Soc. (GB) 11 (1850) 68.
- [12]. Way (J.T.). J. Royal Agric. Soc. (GB) 11 (1850). 313.
- [13] .Gans (R). Jb. Preuss. Geol. Landesamt 26. (1905) 126
- [14]. Adams (B.A.) et HOLMES (E.L). J. Soc.Chem. Ind. 54 (1925) 1.
- [15] .D'alelio (G.F). US Pat 2 366 007.
- [16] .Mc Burney (C.H). US Pat. 2 591 573.
- [17] .The Permutit Co. Ltd. Pat 849 112, 860 695 et 889 304.
- [18] .Farben Fabriken Bayer. Brit. Pat. 885 719, 885 720 et 894 391.
- [19] .Rohm and Haas Co. Brit. Pat. 932 125 et 932 126.
- [20] .M. Rumeau, les échangeurs d'ions dans le traitement des eaux et la récupération des résidus, TS. M. L'eau Mai (1977).
- [21].M.Amara. Thèse de doctorat, U.S.T.H.B, Alger(2003).
- [22]. D.Herve, infirmation chimie. p109, (1972).
- [23].K.DorfnerionEchangiers, Edt.WalterdeGruyter,NewYorkBerlin,(1991).
- [24].F.C.Nachod&tJ.Schubert, IonExchangeTechnology, AcademicperssInc.Pub,NY(1956).
- [25]. LSavidan,RésinesEchangeusesd'Ions,Edt.DunodParis,(1965).

- [26]. A. Guyot, synthesis and structure of polymer support, (New York), (1981).
- [27]. H. Guettaf, F. Iayadene, A. Saaggou, J. Zerouket, I. Rabia, caractérisation de résine échangeuse sd'ions I, rapport interne CDM(1993)
- [28]. T. V. Aredenet, F. Dedadel, ecahngé d'ions, principe et applications, techenique de l'ingénieur J2860, paris.
- [29]. K. Issaad et K. Chihani, utilisations des Résine cationiques pour la Récupération des Métaux, Thèse d'Ingénieur, U.S.T.H.B.(1991).
- [30]. M. Marthol, comprehensive analytical chemistry, XIV, Elsevier, Sci, Pub, comp, (new York), 1976.
- [31]. M. E. León-González, L. V. Pérez-Arribas, Chemically modified sorbents for sample preconcentration, *Journal of Chromatography A*, 902(1) (2000), 3-16.
- [32]. M. Kumar, D. P. S. Rathore, A. K. Singh, Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II), *Talanta*, 51 (2000), 1187-1196.
- [33]. S. Moulay, W. Daly, Chemical reactions on redox polymer precursors-II. Chloromethylation and lithiation, *European Polymer Journal*, 33(6) (1997), 929-935.
- [34]. J-L. Boudenne, S. Boussetta, C. Brach-Papa, C. Branger, A. Margailan, F. Theraulaz, Modification of poly(styrene-co-divinylbenzene) resin by grafting on an aluminium selective ligand, *Polymer International*, 51 (2002), 1050-1057.
- [35]. A. W. Trochimczuk, Synthesis of functionalized phenylphosphinic acid resins through Michael reaction. Part II: resins with multidendate ligand, *Reactive and Functional Polymers*, 48 (2001), 141-148.
- [36]. J. M. Fréchet, C. Schuerch, Solid-Phase synthesis of oligosaccharides. I. Preparation of the solid support. Poly[p-(1-propen-3-ol-1-yl)styrene], *Journal of the American Chemical Society*, 93(2) (1971), 492-496.
- [37]. K. Lewandowski, F. Svec, J. M. Fréchet, Preparation of macroporous, monodisperse, functionalized styrene–divinylbenzene copolymer beads: effect of the nature of the monomers and total porogen volume on the porous properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (1998), 597–607.
- [38]. B. S. Garg, R. K. Sharma, N. Bhojak, S. Mittal, Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchemical Journal*, 61(2) (1999), 94-114.
- [39]. S. D. Çekiç, H. Filik, R. Apak, Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD4

copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal (II) ions, *Analytica Chimica Acta*, 505 (2004), 15-24.

[40]. K. Dev, G. N. Rao, Preparation and analytical properties of a chelating resin containing bicine groups, *Talanta*, 42 (1995), 591-596.

[41]. R. Pathak, G. N. Rao, Preparation and analytical properties of a chelating resin functionalized with 1- hydrazinophthalazine ligand, *Talanta*, 44 (1997), 1447-1453.

[42]. J. P. Ghosh, J. Pramanick, H. R. Das, Preparation and properties of a new chelating resin containing 2-nitroso- 1-naphtol, *Talanta*, 28 (1981), 957-959.

[43]. Y-S. Kim, G. In, C-W. Han, J-M. Choi, Studies on synthesis and application of XAD salen chelate resin for separation and determination of trace elements by solid phase extraction, *Microchemical Journal*, 80 (2005), 151-157.

[44]. R. Pathak, G. N. Rao, Synthesis and metal sorption studies of p-tert-butylcalix[8]arene chemically bound to polymeric support, *Analytica Chimica Acta*, 335 (1996), 283-290.

[45]. D. Kara, A. Fisher, S. J. Hill, Comparison of some newly synthesized chemically modified Amberlite XAD-4 resins for the preconcentration and determination of trace elements by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), *Analyst*, 131 (2006), 1232- 1240.

[46]. V. K. Jain, A. Handa, S. S. Sait, P. Shrivastav, Y. K. Agrawal, Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium (VI) on polymer supported ovanillin semicarbazone, *Analytica Chimica Acta*, 429 (2001), 237–246.

[47]. j.lehto, R.harjula, *React.func.polym*,27(1995).

[48]. R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, , *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6 (2) (1967), 231–237.

[49]. R. Bloch, *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, (1970), 171–187.