

50376  
1984  
139

50376.  
1984.  
139.

N° d'ordre 353

# THESE

de Docteur Ingenieur

présentée à

l'UNIVERSITE des SCIENCES et TECHNIQUES de LILLE  
SPECTROCHIMIE

par

**ERIC ELIOT**

pour obtenir le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

Sujet:

Etude de supports imprégnés par l'Undécyl 7 Hydroxy 8 Quinoléine  
Application à l'extraction du Gallium



soutenue le 13 SEPTEMBRE 1984  
devant le jury composé de :

Mme.	D. BAUER	Présidente
M.	M. WOZNIAK	
M.	J.P. BONNELLE	
M.	G. NOWOGROCKI	
M.	J.L. SABOT	

B.U. LILLE 1



D 030 123500 5

Je tiens à exprimer les plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont permis de mener ce travail jusqu'à son terme,

Madame D. Bauer, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI qui a su me conseiller et diriger mon travail et qui me fait l'honneur de présider ce Jury,

Monsieur le Professeur M. Wozniak, qui m'a fait découvrir et apprécier le travail de chercheur et a eu la patience de me guider pendant trois ans,

Monsieur le Professeur R. Rosset, qui m'a accueilli au Laboratoire de Chimie Analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris,

Monsieur J. P. Bonnelle, Professeur à l'Université de Picardie qui a accepté de juger et de discuter de ce travail,

Monsieur le Professeur G. Nowogrocki, qui a bien voulu s'intéresser à cette étude et a accepté de l'examiner,

Monsieur J. L. Sabot, Ingénieur au centre de recherches Rhône-Poulenc d'Aubervilliers, qui m'a toujours réservé le meilleur accueil et a bien voulu participer à ce Jury,

Monsieur J. Desbarres, Chargé de Recherche C.N.R.S., qui m'a initié à la pratique et à l'utilisation des programmes de traitement de texte,

et enfin, tous les chercheurs, techniciens et étudiants du laboratoire de Chimie Analytique de l'ESPCI qui par leur amitié et leurs remarques scientifiques m'ont beaucoup aidés.

A Béa, qui sait si peu de choses de la chimie.  
A Laga, qui la connaît si bien.

## SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u> .....	3
I) Le gallium.....	3
II) Les résines imprégnées.....	4
a) Les supports imprégnés.....	4
b) Les extractants.....	7
c) Vitesse de complexation.....	8
d) Principales utilisations.....	10
e) Perspective et conclusion.....	12
III) La molécule d'undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine.....	12
IV) Le procédé Bayer.....	15
V) Principales notations.....	17
<u>CHAPITRE II : ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE A UN OU DEUX COMPOSANTS</u> .....	19
I) Adsorption solide-gaz.....	19
II) Modèle d'adsorption solide-liquide à un corps.....	21
III) Adsorption solide-liquide à deux corps, théorie élargie d'Everett.....	22
<u>CHAPITRE III : ETUDE DE L'IMPREGNATION DU KELEX 100 SUR LE PORTEUR POLYMERE XAD 7</u> .....	27
I) Généralités.....	27
II) Courbe de gain en eau pour le système imprégné.....	27
III) Etude thermogravimétrique du départ d'eau du support.....	29
IV) Mesures des pertes par solubilité dans l'eau.....	35
V) Application de la théorie d'Everett.....	37
a) Adsorption pour des teneurs inférieures à $x_1$ .....	37
b) Adsorption pour des teneurs supérieures à $x_1$ .....	45

VII) Etude infrarouge du Kélex adsorbé.....	50
a) Spectre du Kélex liquide.....	50
b) Spectre du Kélex adsorbé sur la résine XAD 7.....	50
c) Spectre du Kélex adsorbé sur la résine XAD 2.....	52

CHAPITRE IV : ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA FIXATION DU GALLIUM PAR LE  
SYSTEME IMPREGNE XAD 7-KELEX 100..... 53

I) Définition du problème expérimental.....	53
II) Etude thermodynamique.....	54
a) Rendement d'extraction en milieu alcalin.....	54
b) Isothermes de distribution du gallium entre la phase aqueuse et la phase adsorbée.....	55
III) Discussion.....	62
IV) Etude de la fixation du gallium en présence d'additifs.....	64
a) Kélex et alcool.....	65
b) Kélex et acides carboxyliques.....	67
V) Extraction de l'aluminium.....	68
a) Rendement d'extraction.....	68
b) Isothermes de distribution de l'aluminium.....	71
c) Rendement d'extraction de l'indium.....	71
VI) Etude de la fixation du gallium en milieu aluminate.....	75
a) Isothermes de distribution du gallium.....	75
b) Courbes de fixation du sodium et de l'aluminium.....	75
1) Teneur inférieure à $x_1$ .....	77
2) Teneur supérieure à $x_1$ .....	77
c) Rapport de fixation entre le gallium et l'aluminium.....	80
d) Isothermes de distribution du gallium, additifs.....	81

CHAPITRE V : ETUDE CINETIQUE DE L'EXTRACTION DU GALLIUM PAR SYSTEME  
IMPREGNE..... 85

I) Etude cinétique en milieu soude perchlorate.....	85
a) Vitesse d'extraction du gallium.....	85
b) Cinétique d'extraction en présence d'additifs.....	90
II) Etude cinétique en milieu aluminate.....	92
a) Cinétique pour différentes teneurs en Kélex.....	92
b) Effets des additifs sur la vitesse d'extraction.....	94

III) Comparaison des systèmes liquide-liquide et des  
systèmes imprégnés.....99

CONCLUSION.....103

ANNEXE EXPERIMENTALE.....105

BIBLIOGRAPHIE

## INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide est un des principaux procédés de récupération et de séparation, à l'aide de composés chimiques dissous dans des phases organiques, de cations métalliques contenus en solution.

Le développement expérimental d'une méthode utilisant les mêmes combinaisons d'extractants et d'additifs mais sous une forme physique différente est envisagé dans le présent travail. L'extraction liquide-liquide est remplacée par une extraction solide-liquide. Ce procédé utilise l'extractant non pas dilué dans un solvant, mais imprégné ou adsorbé à la surface d'un polymère inerte chimiquement qui joue le rôle d'un solvant solide. Les supports ainsi constitués ont le nom générique de supports imprégnés. Ils associent les propriétés chélatantes de l'extractant par rapport au métal et la diminution des pertes par solubilité dans l'eau due à l'extractant.

L'utilisation des résines imprégnées pour séparer les cations métalliques des solutions ouvre un domaine d'étude large et divisé principalement en deux parties interagissant l'une avec l'autre. D'une part, les interactions entre la phase solide et la molécule d'extractant nécessitent une étude des phénomènes d'adsorption liquide-solide à la surface du polymère et des différences de comportement thermodynamique de la molécule adsorbée par rapport à la molécule en solution. D'autre part, les résultats tant cinétiques que thermodynamiques obtenus avec les résines imprégnées donnent un ensemble de propriétés intéressantes du point de vue des applications à la séparation des cations métalliques.

L'exemple traité dans ce travail est celui de la séparation du gallium contenu dans les solutions d'aluminate Bayer. Les résines imprégnées étant particulièrement bien adaptées à la récupération des traces de métaux et au traitement des solutions diluées, leur emploi pour séparer le gallium s'avère prometteur.

Une première partie de ce travail sera consacrée à l'étude physicochimique de l'adsorption de l'extractant spécifique du gallium l'Undécyl 7 Hydroxy 8 Quinoléine (Kélex 100) sur le support macroporeux Amberlite XAD 7. L'adsor-

ption sera étudiée d'un point de vue thermodynamique pour préciser le comportement de la molécule extractante adsorbée, puis par une étude spectroscopique on discutera du mode de fixation de l'extractant. La seconde partie portera sur l'extraction du gallium et de l'aluminium par les supports imprégnés dans le milieu Bayer. On verra que le comportement stoechiométrique des molécules de Kélex est différent de celui observé en extraction liquide-liquide.



## CHAPITRE I

### GENERALITES

#### 1) Le gallium

Le Gallium est un métal dont l'abondance est assez importante ( $10^{-4}\%$  de la croûte terrestre) par rapport à d'autres métaux, mais que sa très grande dispersion dans de nombreux minerais rend rare et précieux. Son prix élevé le rend prohibitif pour des applications industrielles de gros tonnage. Le gallium est assez abondant dans les minerais de Germanite (près de 0,75%) et dans toutes les différentes blends (de 0,05% à 0,75%).

Un fait important est qu'il est présent dans tous les minerais d'Aluminium (principalement l'argile et la bauxite) du fait de son appartenance au même groupe que l'aluminium. La proportion entre le gallium et l'aluminium varie entre 0,05% et 0,15%. C'est pour cette raison que la production du gallium s'est développée dans l'industrie de l'aluminium, en particulier dans le procédé Bayer où le gallium s'enrichit dans les solutions effluentes qui sont recyclées.

La configuration électronique du gallium est  $3d^{10} 4s^2 4p^1$ . Elle le place dans la colonne du groupe III sous l'aluminium et au dessus de l'indium. Il n'existe en solution qu'au degré d'oxydation III. Son rayon ionique est de 0,62 Å, situé entre l'aluminium III (0,50 Å) et l'indium III (0,81 Å). Les complexes qu'il forme avec les ligands bidentates auront une structure octaédrique due à l'hybridation  $d^2 s p^3$  des orbitales atomiques.

Son point de fusion bas (29,8°C) et son point d'ébullition très élevé (2237°C) font que dans son état structural de base il est souvent liquidé. Sa masse molaire est de 69,72 grammes.

Le gallium métal est très peu utilisé industriellement, par contre les

propriétés physiques de certains de ses composés permettent d'espérer des utilisations futures importantes. En premier lieu la combinaison du gallium avec les éléments de la 7<sup>ème</sup> colonne présente des propriétés semi-conductrices. L'arseniure de gallium sert dans la fabrication de capteurs solaires fonctionnant par effet photo voltaïque. Des composés basés sur des couches atomiques superposées d'arsenure de gallium et d'arsenure de gallium-aluminium permettent la fabrication de lasers solides. Les gallates de sodium du type alumine sont des superconducteurs ioniques. Leur conductivité est extrêmement supérieure aux conducteurs ioniques normaux.

L'électronique et les industries dérivées étant en pleine expansion actuellement il est certain que le gallium a un avenir très prometteur dans ce domaine. C'est entre autre pour cette raison que la récupération du gallium provenant des lessives Bayer industrielles est étudiée avec minutie et attention par de nombreux chercheurs et qu'une voie différente du procédé classique d'extraction est envisagée ici.

## II) Les résines imprégnées

L'utilisation des résines imprégnées vient compléter et développer les possibilités de fixation des métaux par des supports solides. En outre le principal intérêt de ces supports par rapport aux échanges d'ions classiques, est que l'on peut fabriquer des résines spécifiques (ou du moins le plus spécifique possible d'un métal), car le choix des supports et des extractants est très large. De plus, l'ajout facile de composés organiques capables de produire des effets de synergie, crée un éventail très grand de supports imprégnés<sup>(1)</sup>.

### a) Les supports imprégnés

Les supports polymères utilisés dans les résines imprégnées doivent avoir les propriétés suivantes pour permettre une imprégnation réussie:

- grande résistance mécanique aux déformations pour permettre le travail en colonne,
- diamètre moyen des pores et surface spécifique élevés,
- adsorption préférentielle des composés organiques par rapport à l'eau, ce dernier point est vérifié pour les polymères comportant du polysty-

réne et du divinylbenzène<sup>(2)</sup>, des esters polyacryliques<sup>(3)</sup>, et en général des copolymères du styrène.

La fabrication des supports imprégnés peut se faire de deux façons différentes:

- imprégnation sur un polymère porteur sélectionné de l'extractant utilisé, le système devenant une résine imprégnée,

- copolymérisation d'un monomère (le styrène) et d'un agent de polymérisation (divinylbenzène) en présence de l'extractant. Ces systèmes imprégnés sont appelés Levextrel (Leverkusen Extraction Elution)<sup>(4)</sup>.

Le second mode de fabrication offre moins de possibilités car la résine imprégnée une fois obtenue ne peut plus être changée du fait de l'inclusion de l'extractant lors de la réaction de polymérisation. Néanmoins, plusieurs études ont été faites sur les résines Levextrel et leurs capacités de fixation des métaux d'intérêts nucléaires<sup>(5)</sup>.

Le premier mode de fixation est de loin le plus utilisé car il permet la création d'un grand nombre de produits différents selon la nature du porteur et de l'extractant. Citons pour plus de clarté les méthodes de fabrication expérimentales les plus courantes:

-La méthode d'imprégnation sèche:

L'extractant dilué est mis en contact avec le polymère porteur, puis le solvant est évaporé lentement sous vide et à température ambiante. Cette méthode est surtout utilisée pour les extractants hydrophiles<sup>(6)</sup>.

-La méthode d'imprégnation par mouillage:

Après avoir mis en contact l'extractant et le polymère, une solution de sel métallique est ajoutée et le complexe métallique est formé. Ceci est suivi d'une élution très rapide par un acide. La résine imprégnée est alors prête. Cette méthode est utilisée pour les extractants hydrophobes.

-La méthode par addition d'un agent mouillant:

La pénétration de l'eau dans le polymère porteur est augmentée par l'emploi d'un agent mouillant (par exemple le dibutylpolypropylène glycol). Le solvant est ensuite évaporé comme dans la méthode d'imprégnation sèche. C'est une méthode située entre les deux autres. L'agent mouillant peut quelquefois faire partie de la molécule d'extractant.

Le résultat d'une bonne imprégnation doit montrer que l'extractant se comporte comme un agent liquide complexant dispersé de façon homogène dans un milieu polymère solide. Ce milieu solide est généralement constitué par des supports macroporeux comme il a été dit plus haut. Les principaux polymères porteurs appartiennent à la famille XAD et XE.

Les résines XAD 2 et XAD 4 sont des polymères hautement réticulés (plus de 25% de divinyl benzène), très stables et ne montrant quasiment pas de gonflement dans les solvants organiques. La résine XAD 7 n'est que très peu réticulée mais a des qualités mécaniques performantes. La résine XE 305 est un support analogue à un gel, ce qui est caractérisé par des diamètres de pores très élevés (1400 Å) et par une dilatation d'environ six fois son volume initial dans les solvants organiques. Elle est utilisée comme un gel de polystyrène.

La structure interne vue au microscope électronique<sup>(7)</sup>, ne montre pas de différence avec le support non traité si l'imprégnation est correcte. Par contre, une mauvaise imprégnation peut entraîner l'apparition d'aggrégats très visibles au microscope électronique à balayage. Pour les polymères porteurs ayant des diamètres de pores petits (80 Å) comme la XAD 2 ou la XAD 7, l'extractant occupe la quasi totalité des pores, et pour la XAD 4 (50Å), tout le volume du pore est utilisé.

Certains supports peuvent être déjà fonctionnalisés. Les principaux sont les éthers polymérisés<sup>(8)</sup>, du fait de la nature assez neutre de la fonction éther. La résine PPCE (Polymeric Pseudo Crown Ether) est préparée à partir de la résine XE 305 et a un taux de pontage d'environ 2%. Contrairement à la XE 305 elle reste stable en volume dans les solvants organiques.

Il est donc remarquable de constater qu'il existe un choix important de supports pouvant servir de porteurs aux extractants adsorbés. Le tableau I résume quelques propriétés des principales résines.

Les supports principalement utilisés dans ce travail sont les résines XAD 7 et XAD 2. En effet la résine XAD 7 offre le plus d'avantages car elle est décrite par beaucoup d'auteurs<sup>(9)</sup> comme étant la résine se prêtant le mieux à l'imprégnation par des extractants du type Kélex 100. Pour déterminer l'influence de la matrice polymère sur l'imprégnation, la résine XAD 2 a été également étudiée.

Tableau I

Resine	diamètre des pores (Å)	matrice	V spécifique des pores $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	surface spécifique $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	gonflement
XAD2	90	polystyrène	0,69	300	0
XAD4	50	polystyrène	1,00	184	0
XAD7	80	est. acrylique	1,08	450	0
XAD8	235	est. acrylique	0,82	140	0
XAD11	352	est. acrylique	0,62	69	0
XE305	1400	polystyrène	-	48	6
PPCE	2000	polystyrène	-	55	0

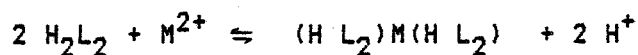
#### b) Les extractants

Le choix d'un support convenable étant défini, il reste à chercher un extractant qui corresponde aux critères suivants pour la formation d'une résine imprégnée performante:

- bon pouvoir d'adsorption à la surface d'un polymère inerte,
- faible solubilité dans l'eau,
- mobilité dans la phase mobile importante,
- facteur de sélectivité élevé vis à vis d'un métal donné,
- enfin, il doit être commercialement répandu ou de fabrication simple.

Les principaux extractants utilisés sont l'acide di(éthyl 2 hexyl)-phosphorique (HDEHP), le tributylphosphate (TBP), des amines tertiaires (Alamine 336) et les hydroxyoximes de la famille des LIX (LIX 64N, LIX 65 N), ainsi que le Kélex 100 (Undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine). Tous ces produits ont des bonnes capacités d'adsorption sur les différents supports.

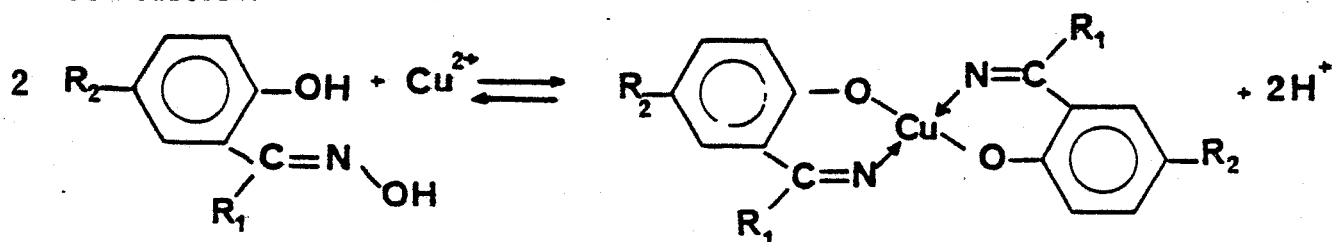
L'acide di(éthyl 2 hexyl)phosphorique est un extractant connu des cations divalents. En extraction liquide liquide il existe généralement sous la forme dimère  $\text{H}_2\text{L}_2$  et le métal est complexé suivant:



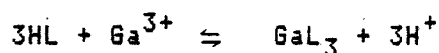
$\text{M}^{2+}$  est principalement  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc...

Certaines études ont montré qu'il existait sous forme monomère sur les résines (fixation de l'aluminium)<sup>(10)</sup>.

Le tributylphosphate est utilisé en particulier pour séparer l'uranium des solutions nitriques. Les hydroxyoximes sont des extractants très puissants des cations trivalents et divalents. Par exemple, le cuivre est chélaté suivant la réaction:



Le Kélex 100 a été préconisé pour la séparation du gallium et de l'aluminium<sup>(11)</sup>. La réaction est schématisée par:



Nous donnerons plus loin l'ensemble de la bibliographie concernant la molécule de Kélex imprégnée.

Les résines imprégnées constituées par ses différents extractants devront donc se montrer aussi performantes que les systèmes liquide liquide, ou bien avoir des propriétés nouvelles et différentes.

Le rôle des supports macroporeux dans les résines imprégnées peut contribuer à la création de ces propriétés. Il sera un réservoir qui pourra être rempli par les extractants et la plupart auront une très grande capacité en extractant (jusqu'à 3,7 moles de TBP par kilogramme de résine et jusqu'à 4 moles de Kélex 100 par kilogramme de XAD 7). Mais il devra avoir aussi de par sa matrice de polymère, une influence sur la réactivité chimique des extractants adsorbés à sa surface.

### c) Vitesse de complexation.

En général, les vitesses de réaction d'extraction de cations métalliques par un système imprégné sont équivalentes ou plus rapides à celle de la

même réaction effectuée en extraction liquide liquide<sup>(5)-(12)</sup>. Il est maintenant admis que dans un grand nombre de cas expérimentaux, la vitesse de réaction est déterminée principalement par les processus de diffusion dans la résine et non par la vitesse de la réaction chimique. Cette diffusion sera contrôlée soit par le passage dans la couche de Nernst entourant la particule de résine (diffusion de film), soit par la diffusion à l'intérieur des grains de résine (diffusion de particules).

La méthode d'imprégnation joue un rôle important dans les propriétés extractives des résines imprégnées, en premier lieu sur leur vitesse de complexation<sup>(13)</sup>. On décrit les processus de diffusion de film ou de particule par les temps de demi diffusion  $t_{1/2}$  qui sont donnés par les formules suivantes en échange d'ions:

$$t_{1/2} = \frac{0,23 \cdot \bar{r} \cdot \delta \cdot \bar{c}}{D \cdot c}$$

pour la diffusion de film et

$$t_{1/2} = \frac{0,030 \cdot r^2}{Dg}$$

pour la diffusion de grain, où  $\bar{r}$  est le rayon du grain,  $Dg$  le coefficient de diffusion dans le grain,  $D$  le coefficient de diffusion dans la solution,  $c$  et  $\bar{c}$  les concentrations en solution et sur le grain du cation,  $\delta$  l'épaisseur de la couche de Nernst. En calculant le rapport  $Dg/D$  pour un système imprégné et un cation donné, on peut voir quel est le processus de diffusion prédominant.

Cette détermination a été effectuée par Warshawsky<sup>(14)</sup> en comparant les vitesses d'extraction du cuivre à différentes concentrations par une résine PPCE 14 imprégnée par une oxime. Dans ce cas le processus est la diffusion de film. On a donc une diffusion très rapide du cuivre dans la phase résine et lente dans la couche ou le film entourant la résine. L'approche du cation près de la surface de la résine est le facteur limitatif de la vitesse d'extraction.

D'autre part la vitesse de dés-extraction des cations complexés est en général plus rapide que la vitesse d'extraction<sup>(15)</sup>. Cette propriété est impor-

tante car elle montre que la complexation des métaux par les résines imprégnées est un processus réversible et que l'on pourra jouer sur les rendements d'extraction en déplaçant l'équilibre dans un sens ou dans l'autre.

L'activation des composés et de leurs chélates par adsorption, peut ouvrir la voie vers une chimie catalytique des solutions utilisant des supports imprégnés comme catalyseurs à certains endroits de la réaction, mais très peu d'études ont été faites dans ce sens.

#### d) Principales utilisations

Les principales utilisations des résines imprégnées sont les applications analytiques et les séparations préparatives. Du point de vue analytique, les résines imprégnées permettent la séparation simple des traces de métaux et leur concentration afin de pouvoir les analyser. Par imprégnation du dioctylsulfoxyde sur la résine XAD 2, il est possible de séparer l'uranium des terres rares avec une vitesse d'extraction et d'élution très rapide<sup>(15)</sup>.

Les éléments du groupe du platine et de l'or ont été très étudiés par différents auteurs. L'or peut être extrait des minerais métalliques par le dibutylcarbitol (un extractant puissant de l'or) imprégné sur la résine XAD 2 et utilisé en colonne<sup>(16)</sup>. La forme syn de la diphenylglyoxime permet de séparer le palladium du platine<sup>(17)</sup>. Les traces d'or contenues dans les météorites sont déterminées en utilisant une résine sélective de l'or (la Grafion NMRR)<sup>(18)</sup>.

L'imprégnation d'Alamine 336 sur différents supports macroporeux permet la fixation sélective des bromures provenant de saumures de la Mer Morte, ce qui permet l'étude géologique des mouvements des courants dans celle-ci<sup>(19)</sup>.

Les séparations préparatives utilisant des résines imprégnées ont été créées au départ avec la volonté de résoudre des problèmes de séparations complexes en se servant des techniques des résines échangeuses d'ions. Les travaux utilisant les résines imprégnées se sont alors développés dans les domaines où la technique d'échange d'ions était indispensable, principalement les métaux nucléaires, les terres rares, le cuivre, l'or, et récemment le gallium.

En Afrique du sud, l'uranium contenu dans les minerais d'or est récupéré par résines imprégnées après le traitement de l'or par cyanuration<sup>(20)</sup>. En effet, la faible concentration en uranium dans le minerai entraîne la manipula-



tion de plusieurs milliers de tonnes de résidus boueux, et crée des problèmes de filtration. L'utilisation des résines directement dans la pulpe avant filtration permet la récupération de l'uranium.

L'or est extrait des solutions cyanées très diluées (1 à 25 ppm) en Russie et en Afrique du Sud (deux des principaux producteurs mondiaux), en utilisant des mélanges d'Alamine et d'Aliquat imprégnés sur résines ou sur de l'argile. D'autre part, un mélange comprenant du trialkylbutylammonium<sup>(21)</sup> ou du tétraalkylphosphonium<sup>(22)</sup>, dilué dans du kérosène et imprégné sur du polyéthylène poreux, permet d'extraire 90% de l'or de solutions ayant des concentrations de l'ordre du ppm.

Un projet pilote d'extraction de l'uranium par un procédé Bayer utilisant des résines Levextrel au TBP a été décrit et implanté récemment<sup>(23)</sup>. Les résultats obtenus sont encourageants puisque l'on arrive à 95% du rendement théorique d'extraction de l'uranium et que les pertes en extractant dues à la solubilité et aux dommages créés par les radiations sont encore assez importantes, mais ne représentent que 4,9 kilogrammes de TBP par tonne d'uranium purifié.

Plusieurs séparations par les résines Levextrel du plutonium trivalent et de l'uranium hexavalent ou du plutonium tétravalent et de l'américium trivalent sont possibles et plus performantes que l'utilisation de solutions de dodécane<sup>(24)</sup>.

La présence de ppm de zinc dans l'électrolyte de l'électroraffinage du cobalt crée de graves problèmes. Le zinc est retiré de l'électrolyte par des colonnes constituées d'HDEHP imprégné sur une résine XAD<sup>(25)</sup>. Les molécules d'HDEHP passant en solution par solubilité sont récupérées en aval par des colonnes de XAD vierges.

Le traitement des eaux usées sortant des usines chimiques s'effectue facilement en utilisant des résines imprégnées. Par exemple l'excès de nitrates dans l'eau provenant d'usine d'engrais peut être diminué par des supports constitués par des alkylamidines imprégnés sur polymère macroporeux<sup>(26)</sup>. Le support est un mélange de styrène et de divinylbenzène (20%). Dans ce cas l'application de l'extraction liquide liquide à grande échelle s'est révélée impossible. Le procédé utilise une technique originale pour diminuer les pertes

par solubilité. L'extractant est mélangé en petite quantité dans les solutions à traiter avant leur passage sur les colonnes, et évite les pertes par déplacement de l'équilibre d'adsorption.

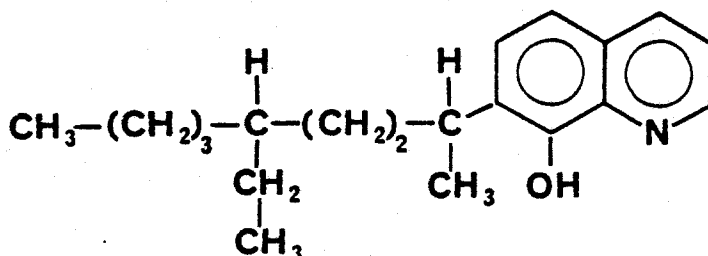
### e) Perspective et conclusion

Les phénomènes d'adsorption des molécules d'extractant sur des polymères porteurs ont été assez peu étudiés<sup>(27)</sup> surtout d'un point de vue thermodynamique. Le rôle joué par la compétition entre les molécules d'eau et les molécules extractantes lors des phénomènes d'adsorption a été relié à la capacité totale de rétention d'eau des supports<sup>(29)</sup>, mais aucun modèle totalement convaincant n'a été proposé. Or la perte par solubilité dans l'eau est un des points cruciaux de l'étude des résines imprégnées si l'on veut passer au stade industriel. Beaucoup d'études sont actuellement effectuées pour réduire ces pertes à la partie par billion. Des extractants de faible poids moléculaire sont en voie de synthèse<sup>(28)</sup> et un projet récent essaye de piéger l'extractant dans le support par une réticulation seulement de la surface du porteur, cette réticulation ne laissant passer que les petits cations.

Le domaine d'utilisation des résines imprégnées est très large et très compétitif avec l'extraction liquide liquide surtout dans le traitement des solutions aqueuses diluées des métaux. Cette propriété importante est utilisée dans ce travail car la concentration en gallium dans les solutions provenant du traitement de la bauxite par le procédé Bayer est faible. La résine imprégnée utilisée sera composée par un polymère porteur sur lequel est adsorbé la molécule d'undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine (Kelex 100) qui est l'extractant utilisé en extraction liquide liquide dans le procédé Bayer. La raison de ce choix du support imprégné est commentée dans les prochains paragraphes.

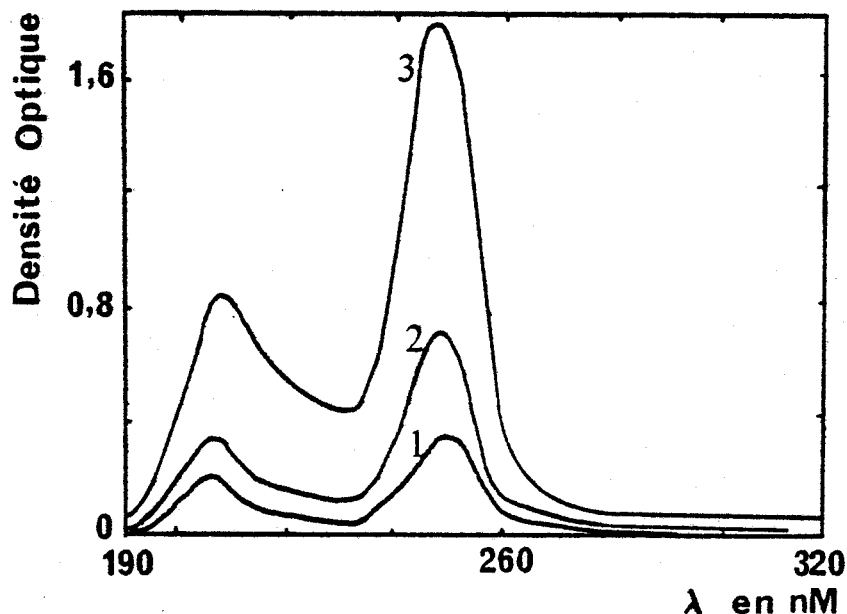
### III) La molécule d'undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine

La formule développée de ce composé est donnée ci dessous:



La masse molaire est de 299 grammes. Le nom usuel d'un produit à même groupement fonctionnel mais à chaîne quelquefois différente est Kélex 100. On le notera HL.

Le spectre UV du Kélex 100 présente deux maximums d'absorption à 204 et 248 nm dans l'isooctane. (voir figure ci dessous).



Concentration en Kélex dans l'isooctane à 25 °C

courbe 1 :  $5 \cdot 10^{-5}$  mole/L

courbe 2 :  $2 \cdot 10^{-5}$  mole/L

courbe 3 :  $10^{-5}$  mole/L

On pourra donc déterminer les concentrations aqueuses du Kélex 100 par spectroscopie UV à 248 nm après extraction par l'isooctane.

Le Kélex 100 est constitué de deux parties ayant des caractéristiques bien séparées:

-une partie chélatante formée par le noyau hydroxy 8 quinoléine-partie polaire,

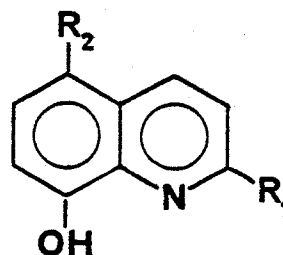
-une partie aliphatique à 11 carbones- apolaire.

Le Kélex 100 a été longtemps étudié en premier lieu en tant qu'ex-

tractant du cuivre en extraction liquide-liquide<sup>(30)</sup>. Il a été montré que la sélectivité du cuivre par rapport aux ions ferriques était due à des effets cinétiques<sup>(31)</sup>, principalement la formation d'un complexe 1-2 du cuivre qui serait l'étape limitative de la cinétique d'extraction<sup>(32)</sup>.

D'autre part, il a été montré que le nonylphénol utilisé en additif au Kélex augmentait le coefficient de distribution du cuivre en phase organique<sup>(33)</sup>. Depuis ces premières études le Kélex a connu un développement rapide en extraction liquide-liquide. La séparation du cadmium et du zinc est obtenue en utilisant le Kélex 100<sup>(34)</sup>. Le procédé de séparation du gallium des lessives Bayer d'aluminates a été mis au point avec le Kélex 100.

Toutes ces propriétés extractives ont conduit de nombreux auteurs à utiliser le Kélex 100 imprégné sur différents supports. De plus une étude générale sur les hydroxyoximes de formule



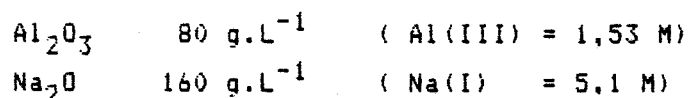
a montré que les petits groupements  $R_1$  ( $H, CH_3$ ), favorisent à la fois la vitesse d'extraction et d'élution des cations métalliques. Les groupements  $R_2$  grands augmentent quant à eux la qualité de l'imprégnation mais diminuent les vitesses de réaction<sup>(34)</sup>. La position de la chaîne carbonée du Kélex 100 en  $\alpha$  du groupement hydroxyle permet de penser que cette diminution sera empêchée.

Les propriétés extractives du Kélex 100 se retrouvent lorsqu'il est imprégné. Il a été principalement étudié, adsorbé sur la résine XAD 7, comme extractant des ions cuivriques<sup>(35)</sup>. Parrish a montré que la complexation du cuivre était totale en deux minutes et plus rapide qu'avec les résines greffées ayant les mêmes fonctions<sup>(29)</sup>. Le Kélex 100, imprégné sur le support polymère XAD 2, extrait fortement le fer, le nickel et le cobalt<sup>(36)</sup>.

La grande faculté d'adsorption du Kélex 100 à la surface de résines et sa bonne extraction de divers métaux en fait un extractant de choix pour la conception d'une résine imprégnée. Comme de plus il est l'extractant utilisé dans le procédé de récupération du gallium par extraction liquide-liquide des solutions Bayer, il s'impose comme imprégnant à coupler avec le support XAD 7 pour former notre système imprégné.

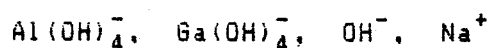
Nous venons de voir que le Kélex 100 est utilisé dans le procédé Rhone-Poulenc. Mais des additifs lui sont ajoutés (principalement des alcools et des tensioactifs). L'usine Rhône-Poulenc de Salindres utilise actuellement cette technique de récupération du gallium en accord avec l'usine PCUK produisant l'aluminium. En effet, le procédé de récupération du gallium est installé en dérivation de l'usine PCUK. Le gallium est séparé des solutions d'aluminate par extraction liquide-liquide, puis les solutions d'aluminate sont renvoyées à l'usine de traitement de l'aluminium.

Les conditions expérimentales sont donc particulièrement contraignantes, la composition des solutions d'aluminates devant rester inchangées lors des manipulations afin de pouvoir recycler l'effluent dans le circuit Bayer (schéma 1). Cette composition est donnée par :

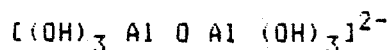


La concentration en gallium variant de 0,1 à 0,35 gL<sup>-1</sup>.

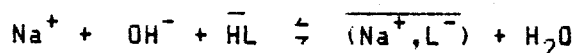
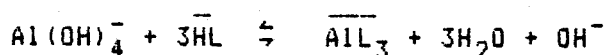
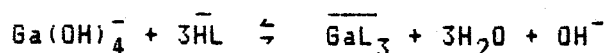
Le milieu étant très basique (OH<sup>-</sup> = 3,5 M), les espèces en solutions sont essentiellement :



Il s'agit au moins dans le cas de l'aluminium d'une formule limite. En effet une étude par spectroscopie infrarouge<sup>(37)</sup> a montré la présence au dessus d'une concentration en aluminate de 1,5 M d'espèces condensées telles que :



L'extraction par le Kélex 100 des espèces en solution donne lieu aux réactions suivantes qui se produisent près de l'interface<sup>(11)</sup> :



où HL représente le Kélex.

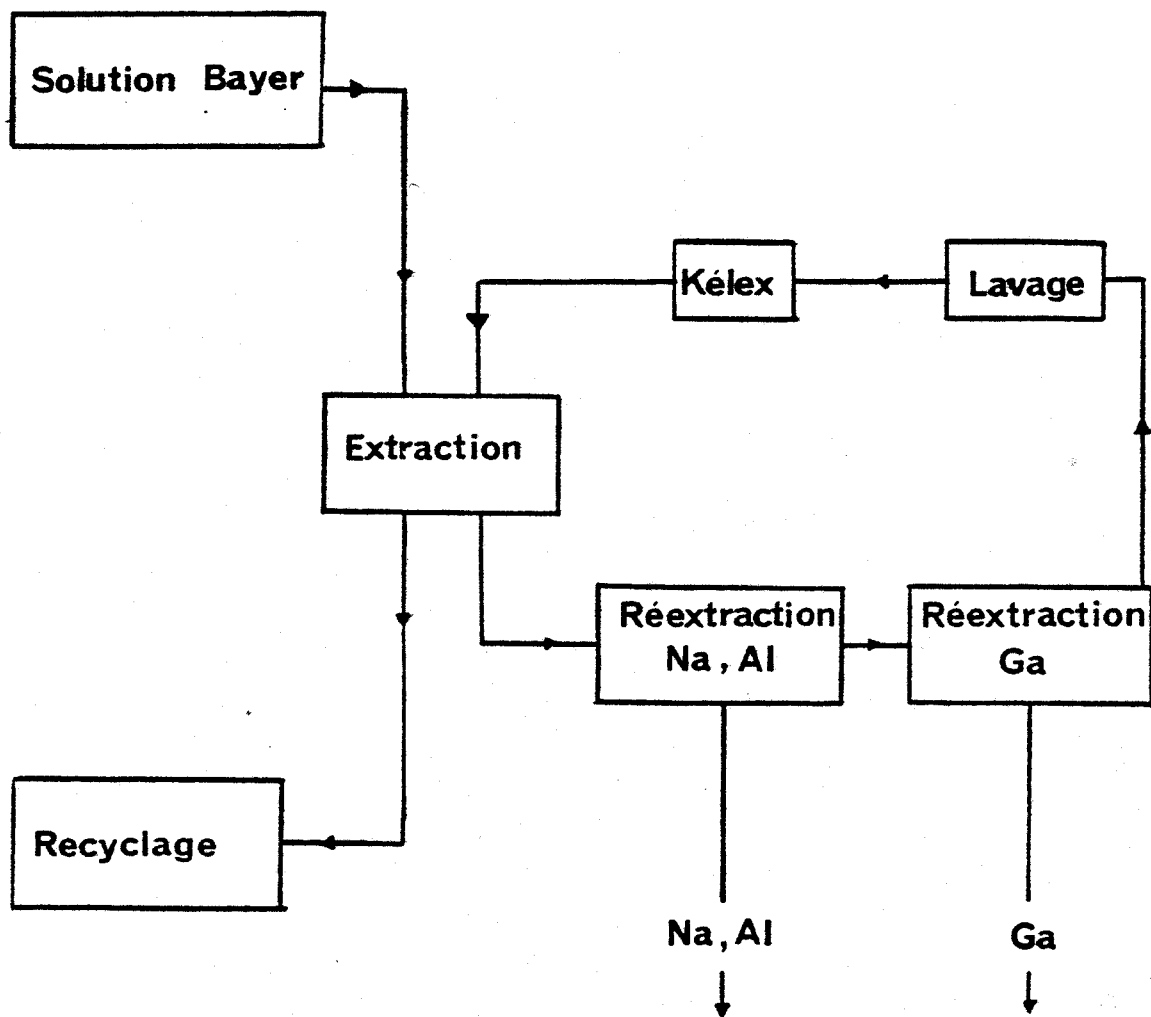


Schéma 1

Circuit schématique du procédé Rhone-Poulenc d'extraction liquide-liquide

Récemment, P. Fourré a proposé un mécanisme d'extraction dans lequel la concentration de l'extractant à l'interface intervient (38).

L'aluminium et le sodium sont désextraits de la phase organique par contact avec de l'acide sulfurique 1M, le gallium étant ensuite récupéré par réextraction avec de l'acide sulfurique 2M. Le rendement global d'extraction du gallium atteint 95%.

L'introduction d'additifs est destinée à augmenter la vitesse d'extraction, avec, cependant, une diminution du coefficient de partage du gallium. Le procédé industriel est donc un compromis entre ces deux effets.

#### V) Principales notations

Nous introduisons ici les principales notations utilisées dans ce travail concernant les supports imprégnés.

La teneur en extractant sur la résine est exprimée en gramme d'extractant par gramme de résine sèche. On la note  $x$ .

Si  $m_0$  est la masse de résine sèche non imprégnée,  $m_{HL}$  la masse de Kélex sur la résine alors

$$x = \frac{m_{HL}}{m_0}$$

Si  $m_{eau}$  est la masse d'eau contenue dans la résine, le gain en eau noté  $G$  vaut :

$$G = \frac{m_{eau}}{m_0}$$

Si une masse  $m_i$  de produit (i) quelconque est fixée sur la résine, sa teneur sera donnée par :

$$y_i = \frac{m_i}{m_0}$$

La masse totale d'une résine imprégnée contenant du Kélex, de l'eau et des produits divers (additifs) vaut :

$$m = m_0 + m_{HL} + m_{eau} + \sum_i m_i \quad i \text{ produits différents}$$

soit encore :

$$m = m_0 (1 + x + G + \sum_i y_i)$$

Il est souvent utile de connaître les teneurs en fonction de la masse de la résine imprégnée. Il vient :

$$y_i = \frac{m_i}{m} \cdot (1 + x + G + \sum_i y_i)$$

La possibilité d'imprégner plusieurs composés est liée à ce que l'on appelle les phénomènes d'exsudation. L'exsudation débute lorsque les composés imprégnés ne sont plus retenus par adsorption sur le polymère porteur mais par simple capillarité dans les pores. L'imprégnation sera complète tant que l'on ne dépasse pas pour la teneur totale en composés adsorbés la valeur correspondant au début d'exsudation. P. Mourrier et G. Cote ont montré que les pertes par exsudation deviennent importantes principalement à partir d'une teneur en composés adsorbés égale à environ la moitié de la capacité totale en extractant du support (39).



## CHAPITRE II

### ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE A UN OU DEUX COMPOSANTS

L'extraction du gallium par le Kélex 100 dépendra de l'adsorption du Kélex à la surface de la résine XAD 7. Nous avons cherché à étudier le mécanisme de fixation de celui-ci. Si le support polymère a un effet sur l'activité chimique des composés adsorbés, il faut arriver à exprimer théoriquement cet effet. Malheureusement, l'adsorption d'un corps en solution sur un solide n'a fait l'objet que de très peu de développements théoriques satisfaisants contrairement à l'adsorption gaz-solide qui a été étudiée de façon plus approfondie. L'adsorption peut être due à deux types d'interactions différentes :

-les phénomènes de chimisorption qui mettent en jeu des liaisons ayant des énergies allant de 20 à 100 kilocalories par mole et qui sont donc de véritables liaisons chimiques. Ceci entraîne une irréversibilité du phénomène d'adsorption (sauf aux hautes températures). Les principales chimisorptions sont par exemple l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel ou le palladium, ou du  $\text{CO}_2$  sur du palladium activé. Ces liaisons ne sont pas celles obtenues dans notre étude (énergie trop grande).

-Les phénomènes d'adsorption physique qui sont du type Van Der Waals et décroissent lorsque la température augmente.

#### 1) Adsorption solide-gaz

Plusieurs lois d'adsorption sont proposées. Tout d'abord l'équation de Gibbs dont une des formes possibles est :

$$\frac{V}{S \cdot v} = -\frac{P}{RT} \left( \frac{\partial A}{\partial P} \right)_T$$

ou  $v$  est le volume molaire,  $V$  le volume du gaz adsorbé,  $S$  l'aire adsorbante et  $A$  la tension superficielle du fluide sur le solide.

Cette loi qui provient de la thermodynamique est rarement en accord avec l'expérience car l'adsorption n'est en général pas uniquement fonction de la variation de l'aire adsorbante mais dépend aussi de la nature chimique de l'adsorbant.

L'équation empirique de Freundlich datant de 1909 valable seulement pour une adsorption monocouche représente bien encore actuellement certains phénomènes. Elle est donnée par la relation :

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n$$

avec  $x$  masse adsorbée,  $m$  masse adsorbante,  $c$  concentration du corps en solution et  $k$  et  $n$  constantes. La valeur de  $n$  est comprise entre 0 et 1. Si  $n = 0$  la surface est entièrement recouverte, si  $n = 1$  la surface est nue.

Et enfin l'équation très simple de Jean Perrin

$$\frac{x}{m} = \frac{A \cdot c}{1 + B \cdot c}$$

ou  $A$  et  $B$  sont des constantes, ce qui a l'avantage de montrer  $\frac{x}{m}$  tendant vers une limite finie quand  $c$  augmente indéfiniment, alors que l'isotherme de Freundlich croît indéfiniment avec la concentration.

En plus de ces modèles qui considèrent une adsorption unicouche, Brunauer, Emmett et Teller ont proposé un modèle d'adsorption multicouche des gaz<sup>(40)</sup> qui donne comme équation d'isotherme :

$$V = \frac{V_m \cdot a \cdot P}{(P_0 - P)[1 + (a-1) P/P_0]}$$

avec  $V$  volume adsorbé,  $V_m$  volume adsorbé sur une couche monomoléculaire,  $P$  pression d'équilibre du gaz,  $P_0$  pression de vapeur et  $a$  constante.

Si la pression est faible on peut écrire :

$$V = \frac{V_m \cdot a \cdot P}{P_0(1 + a \cdot P/P_0)}$$

qui est analogue à la formule de Perrin puisque  $P$  est proportionnelle à la concentration. Ce modèle permet l'estimation des surfaces spécifiques d'adsorption.

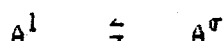
Chacun des modèles décrits s'applique préférentiellement dans les cas expérimentaux réels.

L'adsorption physique forme des liaisons de type Van Der Waals (énergie de liaison de l'ordre de la kilocalorie) qui sont basées sur l'interaction

dipolaire entre l'adsorbant et l'adsorbé. L'énergie d'adsorption  $E_k$  est une fonction de la distance des particules en  $1/r^6$  et, selon les modèles, est proportionnelle au moment dipolaire des deux particules (Debye et Keesom) ou à l'énergie d'ionisation des molécules (London). On appelle ces interactions dipole-dipole, dipole-dipole induit et dipole instantané-dipole induit. Elles sont comme toutes les liaisons chimiques de nature électrostatique.

## II) Modèle d'adsorption solide-liquide à un corps

Pour la réaction d'adsorption à la surface d'un solide suivante :



où l'indice l indique la solution et l'indice s la phase adsorbée, on peut considérer que l'isotherme de Freundlich peut s'appliquer pour des molécules en solution, on écrira alors :

$$c^s = k \cdot (c^l)^n$$

avec  $c^s$  concentration adsorbée,  $c^l$  concentration en solution et n compris entre 0 et 1. La courbe  $\ln c^s = f(\ln c^l)$  sera une droite de pente n. En raison de la solvataion du composé A la formation de couches polymoléculaires est généralement impossible.

La constante de l'équilibre d'adsorption sera :

$$K_e = \frac{\gamma^s \cdot c^s}{\gamma^l \cdot c^l}$$

où  $\gamma^s$  et  $\gamma^l$  sont les coefficients d'activité du composé en phase adsorbée et liquide. Dès que l'on introduit les activités des composés il faut nécessairement définir le choix d'un état de référence.

Pour la phase liquide si les solutions sont diluées on prend pour état de référence le solvant pur (solution infiniment diluée), ce qui conduit à  $\gamma^l = 1$ . Pour le composé adsorbé, on prend comme état de référence le composé en monocouche complète sur le support ( $\gamma^s = 1$  pour cet état). Les constantes d'ad-

sorption seront calculées à cette composition précise.

### III) Adsorption solide-liquide à deux corps, théorie élargie d'Everett

Le problème de l'adsorption sur un solide devient difficile lorsque deux corps en solution s'adsorbent compétitivement. Everett a développé une approche théorique pour deux molécules ayant une surface d'adsorption identique<sup>(41)</sup>. Cette théorie a été élargie dans le présent travail à deux molécules de surface d'adsorption différentes.

Si l'on suppose que l'échange des deux molécules sur la surface se fait aire à aire, l'équilibre représentant l'adsorption des deux composés est le suivant :

$$1/a_1(1)^l + 1/a_2(2)^\sigma \rightleftharpoons 1/a_1(1)^\sigma + 1/a_2(2)^l \quad I$$

$a_1$  et  $a_2$  étant les aires molaires partielles des composés (1) et (2) adsorbés, c'est à dire l'aire occupée par une mole de (1) ou (2). Les indices  $l$  et  $\sigma$  sont les mêmes que dans le paragraphe précédent.

Le potentiel chimique  $\mu_i^\sigma$  du composé  $i$  adsorbé est donné par la dérivée de l'énergie libre par rapport au nombre de moles de  $i$  adsorbé en gardant constants les autres paramètres :

$$\mu_i^\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,A,n_j} \quad II$$

A surface totale occupée, ce qui peut s'écrire :

$$\mu_i^\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_j} \cdot \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

on obtient :

$$\left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = a_i$$

et

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_j} = \sigma \quad \text{tension superficielle à l'interface solide-liquide}$$

Le potentiel chimique s'écrit finalement :

$$\mu_i^\sigma = \mu_i^{\sigma,0} + R.T.Ln \gamma_i^\sigma x_i^\sigma - \sigma.a_i \quad \text{III}$$

Où  $\gamma_i^\sigma$  est le coefficient d'activité du composé  $i$  adsorbé,  $\mu_i^{\sigma,0}$  est le potentiel superficiel standard et  $x_i^\sigma$  la fraction molaire adsorbée.

Avec ces conventions la référence est le corps pur seul adsorbé, comme dans le paragraphe précédent. La condition d'équilibre s'écrit :

$$1/a_1 \cdot \mu_1^1 + 1/a_2 \cdot \mu_2^\sigma = 1/a_1 \cdot \mu_1^\sigma + 1/a_2 \cdot \mu_2^1 \quad \text{IV}$$

en prenant dans la phase liquide le potentiel chimique habituel :

$$\mu_i^1 = \mu_i^{1,0} + R.T.Ln x_i^1 \cdot \gamma_i^1 \quad \text{V}$$

En remplaçant dans l'équation IV les potentiels chimiques par leurs expressions tirées de III et V, on obtient la constante de l'équilibre I :

$$K_e = \left(\frac{x_1^\sigma \cdot \gamma_1^\sigma}{x_1^1 \cdot \gamma_1^1}\right) \cdot \left(\frac{x_2^1 \cdot \gamma_2^1}{x_2^\sigma \cdot \gamma_2^\sigma}\right) a_1/a_2 \quad \text{VI}$$

avec :

$$K_e = \exp\left[\left(\mu_1^{1,0} - \mu_1^{\sigma,0}\right) - a_1/a_2 \cdot \left(\mu_2^{1,0} - \mu_2^{\sigma,0}\right)\right] \cdot 1/R.T$$

L'équation VI peut se mettre sous la forme :

$$\frac{(\gamma_2^\sigma)^{a_1/a_2}}{\gamma_1^\sigma} \cdot K_e = \left(\frac{x_1^\sigma \cdot 1}{x_1^1 \cdot \gamma_1^1}\right) \cdot \left(\frac{x_2^1 \cdot \gamma_2^1}{x_2^\sigma}\right) a_1/a_2 \quad \text{VII}$$

En prenant le logarithme de cette expression, il vient :

$$\ln \frac{(\gamma_2^\sigma)^{a_1/a_2}}{\gamma_1^\sigma} + \ln K_e = \ln \left[ \left(\frac{x_1^\sigma \cdot 1}{x_1^1 \cdot \gamma_1^1}\right) \cdot \left(\frac{x_2^1 \cdot \gamma_2^1}{x_2^\sigma}\right) a_1/a_2 \right] \quad \text{VIII}$$

L'intégration de cette relation entre 0 et  $x_1^\sigma$  donne :

$$x_1^\sigma \cdot \text{Ln } K_e + \int_0^{x_1^\sigma} \text{Ln} \frac{(\gamma_2^\sigma)^{a_1/a_2}}{\gamma_1^\sigma} dx_1^\sigma = \int_0^{x_1^\sigma} \text{Ln} \left[ \left( \frac{x_1^\sigma}{x_1^\sigma} \cdot \frac{1}{\gamma_1^\sigma} \right) \cdot \left( \frac{x_2^\sigma \cdot \gamma_2^\sigma}{x_2^\sigma} \right)^{a_1/a_2} \right] dx_1^\sigma \quad \text{IX}$$

L'équation de Gibbs aux grandeurs molaires partielles s'écrit pour notre système :

$$\bar{x}_1 d\mu_1^\sigma + \bar{x}_2 d\mu_2^\sigma = 0 \quad \text{X}$$

En prenant comme grandeurs partielles les termes  $\frac{x_i^\sigma}{a_i}$  c'est à dire les fractions molaires surfaciques on obtient avec II et X :

$$x_1^\sigma/a_1 d \text{Ln } \gamma_1^\sigma + x_2^\sigma/a_2 d \text{Ln } \gamma_2^\sigma = 0$$

soit encore comme  $x_2^\sigma = 1 - x_1^\sigma$  :

$$x_1^\sigma d \text{Ln} \frac{(\gamma_2^\sigma)^{a_1/a_2}}{\gamma_1^\sigma} = \frac{a_1}{a_2} d \text{Ln } \gamma_2^\sigma$$

L'intégration entre 0 et  $x_1^\sigma$  d'une part et  $\text{Ln } \gamma_2^\sigma$  d'autre part donne :

$$\int_0^{x_1^\sigma} x_1^\sigma \text{Ln} \frac{(\gamma_2^\sigma)^{a_1/a_2}}{\gamma_1^\sigma} dx_1^\sigma = \frac{a_1}{a_2} \text{Ln } \gamma_2^\sigma$$

En transformant le premier membre de cette équation par intégration par partie il vient :

$$x_1^\sigma \cdot \text{Ln} \frac{(\gamma_2^\sigma)^{a_1/a_2}}{\gamma_1^\sigma} - \int_0^{x_1^\sigma} \text{Ln} \frac{(\gamma_2^\sigma)^{a_1/a_2}}{\gamma_1^\sigma} dx_1^\sigma = \frac{a_1}{a_2} \cdot \text{Ln } \gamma_2^\sigma$$

Comme d'après nos conventions  $\gamma_1^\sigma$  tend vers 1 quand  $x_1^\sigma$  tend vers 1, l'intégration entre 0 et  $x_1^\sigma = 1$  mène à la relation :

$$\int_0^1 \text{Ln} \frac{(\gamma_2^\sigma)^{a_1/a_2}}{(\gamma_1^\sigma)} dx_1^\sigma = 0 \quad \text{XI}$$

Il suffit de prendre maintenant l'équation IX entre  $x_1^\sigma = 0$  et  $x_1^\sigma = 1$  en y introduisant la relation XI et on arrive à l'expression de la constante de l'équilibre d'adsorption où ne figurent pas les coefficients d'activité des composés adsorbés, soit :

$$\text{Ln } K_e = \int_0^1 \text{Ln} \left[ \left( \frac{x_1^\sigma}{x_1 \cdot r_1} \right) \cdot \left( \frac{x_2 \cdot r_2}{x_2^\sigma} \right)^{a_1/a_2} \right] dx_1^\sigma \quad \text{XII}$$

Si l'on veut connaître les coefficients d'activité sans faire intervenir la constante de l'équilibre, on peut repartir de l'équation IX en y introduisant les relations VI et VIII, ce qui mène à :

$$\text{Ln } r_2^\sigma = x_1^\sigma \cdot \left[ \text{Ln} \left( \frac{x_1^\sigma}{x_1 \cdot r_1} \right) \cdot \left( \frac{x_2 \cdot r_2}{x_2^\sigma} \right)^{a_1/a_2} \right] - \int_0^{x_1^\sigma} \text{Ln} \left[ \left( \frac{x_1^\sigma}{x_1 \cdot r_1} \right) \cdot \left( \frac{x_2 \cdot r_2}{x_2^\sigma} \right)^{a_1/a_2} \right] dx_1^\sigma$$

La résolution de ces intégrales ne pourra être obtenue exactement que si l'on connaît les relations entre la fraction molaire des composés adsorbés et leur concentration aqueuse et que cette relation soit simple. Sinon il faudra effectuer une résolution graphique des intégrales.

La constante  $K_e$  permet de calculer l'énergie d'adsorption des composés  $\Delta G_{\text{ads}}$  à l'équilibre :

$$\Delta G_{\text{ads}} = -R.T.\text{Ln } K_e$$

Si  $\Delta G_{\text{ads}}$  est de l'ordre de la kilocalorie l'adsorption sera physique (type Van Der Waals), si  $\Delta G_{\text{ads}}$  est plus grand que 20 kilocalories ce sera une adsorption chimique (liaisons quasiment normales), ce type de phénomène n'étant pas courant pour l'adsorption par des résines macroporeuses imprégnées.

Cette approche théorique est intéressante puisqu'elle permet de connaître les coefficients d'activité des composés adsorbés, c'est à dire indirectement l'effet du polymère porteur sur l'activité chimique du corps par rapport au même corps en solution.

## CHAPITRE III

### ETUDE DE L'IMPREGNATION DU KELEX 100 SUR LE PORTEUR XAD 7

#### I) Généralités

La capacité totale de rétention d'un composé organique (du type extractant) par un polymère porteur (du type XAD 7) peut être reliée directement au paramètre caractéristique de la résine appelé gain en eau et noté G. Cette quantité donne la teneur maximale d'eau que peut capter la résine non imprégnée. G est exprimé en gramme d'eau par gramme de résine sèche non imprégnée. Lors de l'imprégnation de l'extractant sur la résine ses molécules remplacent les molécules d'eau à la surface du porteur. Si l'on suit le remplacement de l'eau par le produit adsorbant en fonction de la teneur en produit adsorbant, on obtient la variation du gain en eau global de la résine. La forme de cette courbe permet dans certains cas de déduire la manière dont le remplacement de l'eau par l'extractant s'effectue.

#### II) courbe de gain en eau pour le système imprégné Kélex-XAD 7

La résine XAD 7 a le gain en eau le plus important des principales résines utilisées pour faire des supports imprégnés. Il vaut  $2,0 \pm 0,1$  g/g et certains auteurs pensent que cette propriété explique la capacité importante de fixation des molécules organiques par la XAD 7<sup>(29)</sup>.

La courbe de gain en eau global pour le support imprégné Kélex-XAD 7 est donnée figure [1]. La linéarité de cette courbe amène à concevoir un remplacement aire à aire des molécules d'eau par les molécules de Kélex (ce point sera développé en détails page 31). D'autre part, cette linéarité permet de penser que l'on pourrait mettre jusqu'à 2 grammes de Kélex par gramme de résine. Ceci n'est pas vérifié pour deux raisons. En premier lieu la pente de la droite n'est pas -1 (qui serait la pente si les deux molécules adsorbées occupaient la même aire) et donc la capacité totale en Kélex s'obtient en extrapolant la courbe



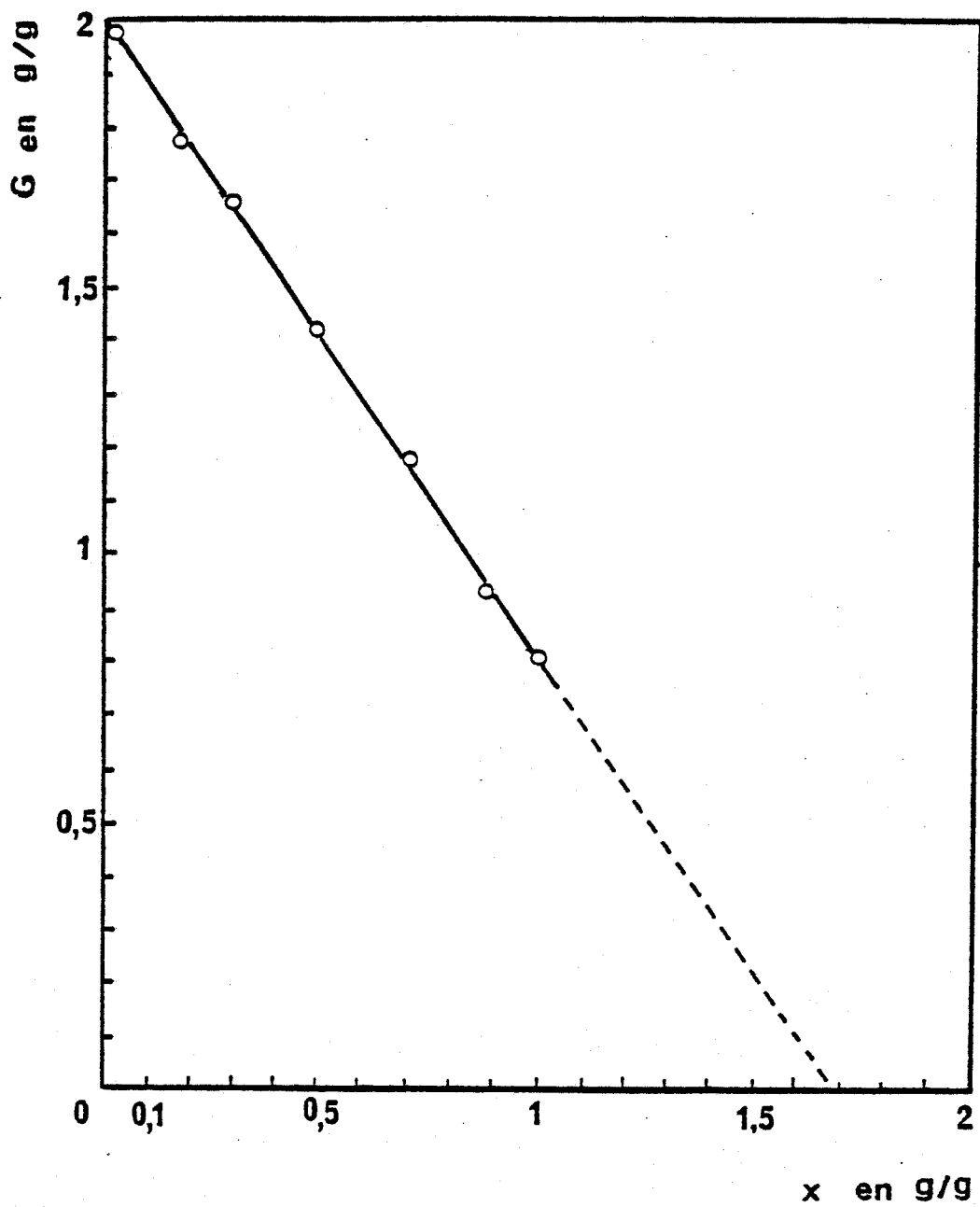


Figure 1 :

Courbe de variation du gain en eau  $G$  en fonction de la teneur en Kélex sur la résine XAD 7.

Température 25 °C

jusqu'à  $G = 0$ . On obtient une capacité théorique de 1,73 gramme seulement, mais ce chiffre est encore élevé. En second lieu, le phénomène d'exsudation présenté plus haut débute vers une teneur de 0,9 à 1 g/g en Kélex. A partir de là toute mesure exacte de la quantité de Kélex imprégné est encore possible mais l'imprégnation n'est pas reproductible. C'est pour cette raison que nous n'avons utilisé que des supports imprégnés entre 0 et 1 gramme en Kélex.

Le phénomène d'exsudation du Kélex amène à se poser la question suivante :

l'eau retenue dans la résine est-elle simplement retenue par capillarité dans les pores ou réellement adsorbée à la surface de la résine ? En effet, si le Kélex donne lieu à des phénomènes du type exsudation, il est probable que l'eau le fait aussi. Pour répondre à cette question une étude thermogravimétrique a été effectuée.

### III) Etude thermogravimétrique du départ d'eau du support imprégné

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été utilisée pour mesurer les variations de température par rapport à une référence (ici de l'air) lors du départ de l'eau de la résine imprégnée considérée (voir annexe expérimentale V).

L'évaporation de l'eau crée une différence de température par rapport à la référence, cette variation étant suivie et tracée en fonction de la température de chauffe.

Plusieurs teneurs en Kélex sur la résine XAD 7 ont été ainsi étudiées. La résine était placée humide au départ à 25°C. Les courbes correspondantes sont données figure [2].

Selon les taux d'imprégnation en Kélex sur le support deux comportements apparaissent. Un ou deux maximums de  $\Delta T$  sont visibles, ce qui correspond dans la gamme de températures étudiées (autour de 100°C) à un départ d'eau en une ou deux étapes

C'est pour les teneurs en Kélex faibles ( $x = 0,1$  g/g -courbe b- et  $x = 0,3$  g/g -courbe c-) que la présence d'une eau retenue de deux façons différentes est observée. Le premier pic situé vers 85°C correspond à une eau faiblement retenue dans les pores de la résine (rétention faible), le second pic situé autour de 105°C correspond à une eau retenue par adsorption sur la surface de la résine (rétention forte).

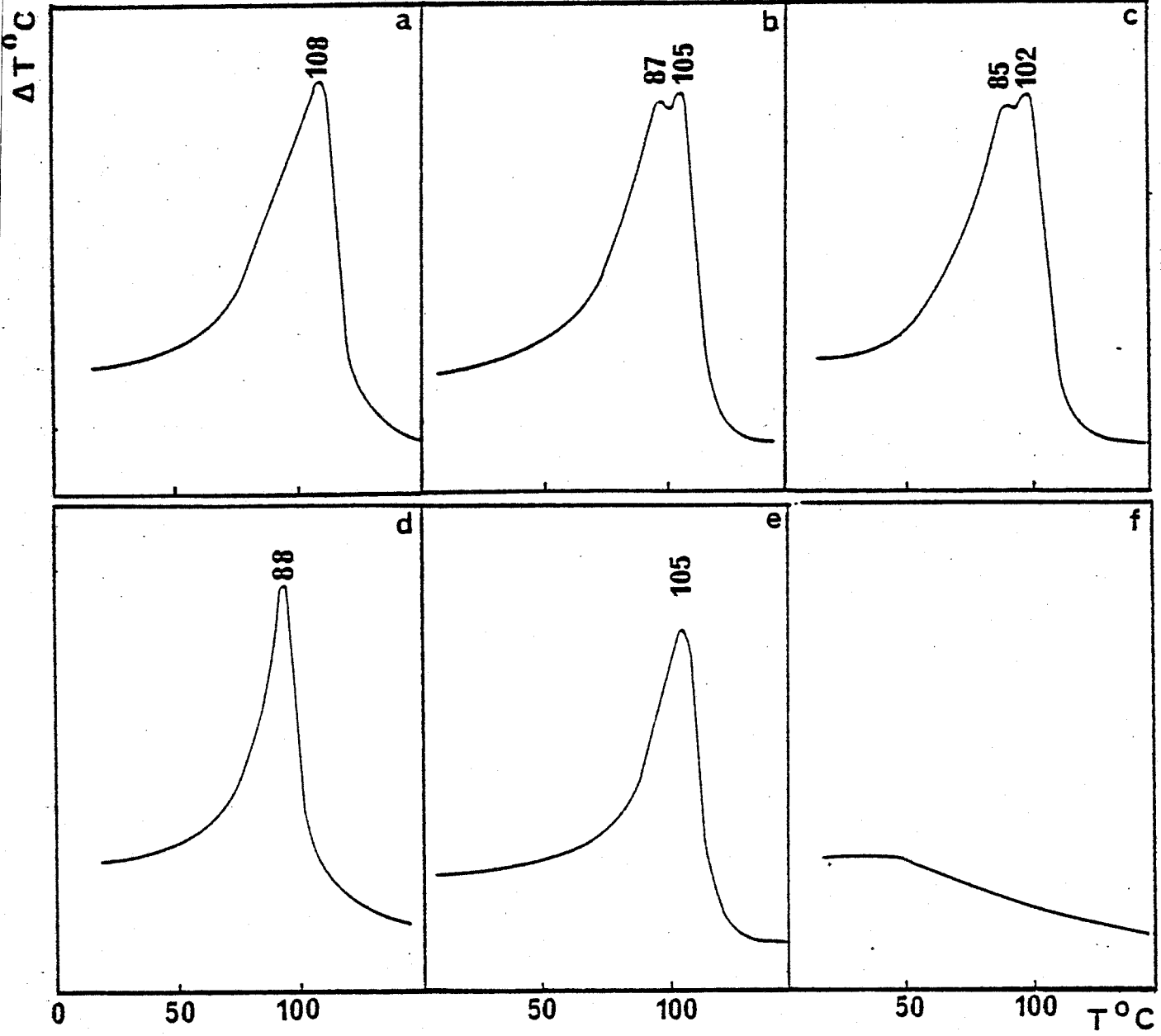


Figure 2 :

Courbes d'analyse thermique différentielle.

Vitesse de chauffe 10 °C par minute. Température de départ 20 °C.

- courbe a : résine XAD 7
- Courbe b : résine XAD 7      teneur en Kélex 0,1 g/g
- Courbe c : résine XAD 7      teneur en Kélex 0,3 g/g
- Courbe d : résine XAD 7      teneur en Kélex 0,7 g/g
- Courbe e : résine XAD 7      teneur en Kélex 0,1 g/g      portée à 80 °C
- Courbe f : résine XAD 7      teneur en Kélex 0,1 g/g      portée à 110 °C

Les résines de plus fortes teneurs en Kélex ( $x = 0,7$  g/g -courbe d-) ne présente qu'un pic vers  $88^{\circ}\text{C}$ . L'eau n'est plus retenue que par capillarité dans les pores. C'est donc un comportement différent du précédent.

La résine vierge (courbe a) ne donnant qu'un seul pic à  $108^{\circ}\text{C}$  on peut penser qu'elle ne capte l'eau que par adsorption à sa surface. Pour vérifier et bien différencier les deux modes de rétention d'eau sur la surface de la XAD 7, le support de teneur  $x = 0,1$  g/g a été porté à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant trois heures. La courbe e montre que le pic correspondant à l'eau complémentaire a disparu. Le seul pic restant se situe à  $105^{\circ}\text{C}$  c'est à dire au maximum correspondant à l'eau adsorbée. De plus si l'on porte ensuite la résine à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures on obtient la courbe f. Toute l'eau a disparu de la résine. Celle ci peut être alors récupérée et réutilisée tellequelle car elle ne subit pas de transformation nette avant  $200^{\circ}\text{C}$  (noircissement des billes).

Il est possible en utilisant les deux températures de four décrites ci dessus d'obtenir par pesée directe les quantités d'eau retenues par capillarité et par adsorption pour chaque teneur en Kélex (voir annexe expérimentale VI). Donc on peut arriver à tracer la courbe de gain en eau adsorbée en fonction de la teneur en Kélex. Cette courbe représente l'adsorption compétitive des molécules d'eau et des molécules de Kélex sur la surface de la résine XAD 7. Elle est représentée figure [3].

Il y a adsorption forte de l'eau jusqu'à la teneur limite  $x_1 = 0,43$  g/g, les quantités d'eau adsorbées ensuite ne sont plus mesurables. La linéarité de la courbe entraine qu'il y a remplacement aire à aire des molécules d'eau par les molécules de Kélex. En effet, si  $a_1$  est la surface occupée par une molécule d'eau,  $a_2$  celle occupée par une molécule de Kélex et A la surface totale occupée (qui est constante), on a :

$$c_1^{\sigma} \cdot a_1 + c_2^{\sigma} \cdot a_2 = A$$

c'est à dire :

$$c_1^{\sigma} = A/a_1 - a_2/a_1 \cdot c_2^{\sigma}$$

donc linéarité du gain en eau, donné par  $c_1^{\sigma}$  pour garder les notations de la théorie de l'adsorption à deux corps, par rapport à la teneur en Kélex  $c_2^{\sigma}$ . La courbe expérimentale a pour équation complète :

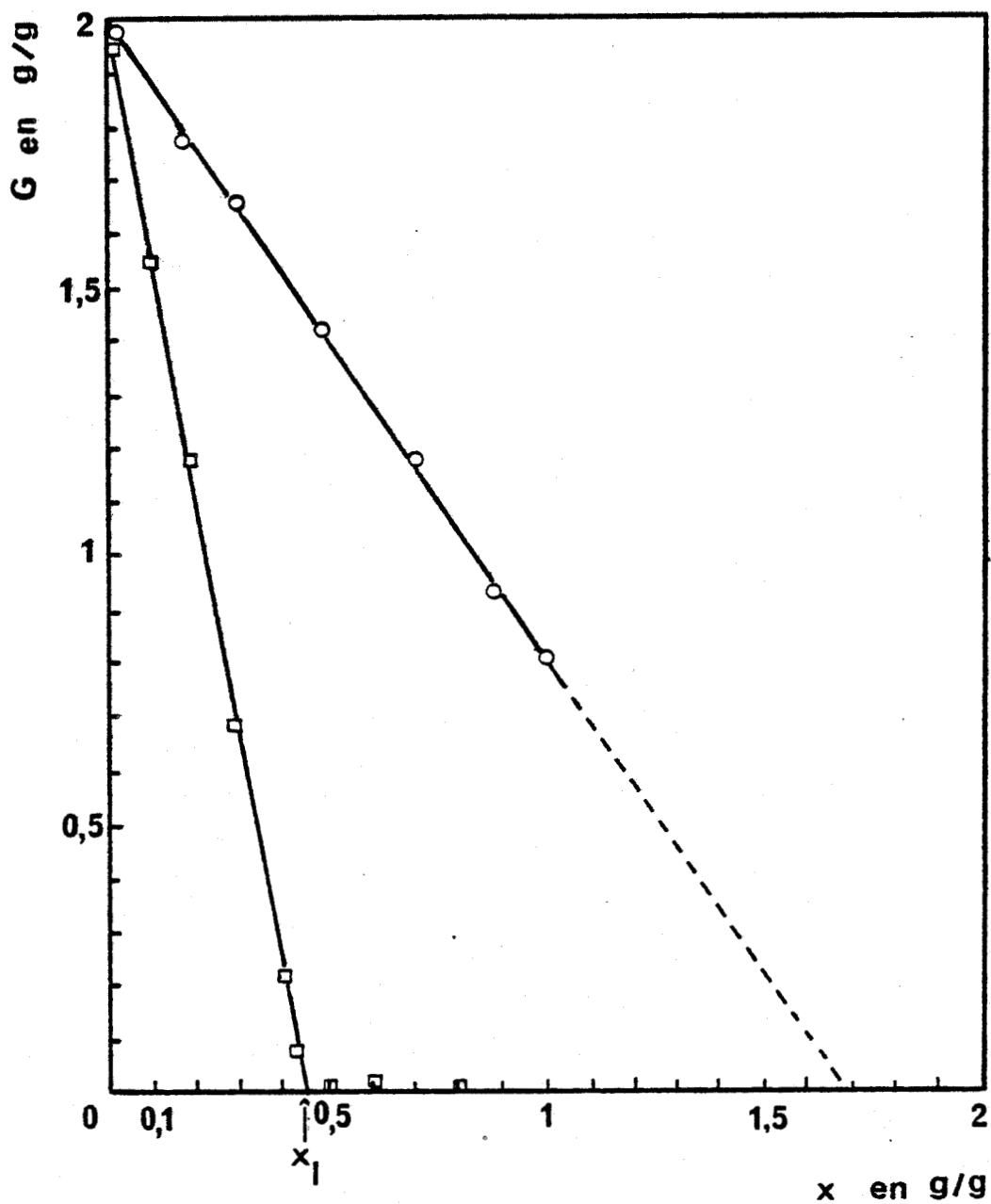


Figure 3 :

Variation du gain en eau en fonction  
de la teneur en Kélex sur la résine.

- Gain en eau global.
- Gain en eau adsorbée.

Température 25 °C.

$$c_1^g = 1,114 \cdot 10^2 - 77,52 \cdot c_2^g \quad \text{en mole L}^{-1}$$

(densité de la XAD 7 = 1,030)

ce qui nous donne une mesure du rapport  $a_2/a_1$  qui vaut 77,52.

A partir de  $x_1 = 0,43$  g/g l'eau n'est plus fortement adsorbée sur la résine. Les molécules de Kélex occupent toute la surface accessible de la résine et empêchent les molécules d'eau de s'adsorber directement sur la surface du polymère. Si l'on considère que le Kélex est uniformément réparti et sur une monocouche dans la résine, ce qui est raisonnable en regard de la linéarité de la courbe de gain en eau adsorbée, on peut calculer la surface occupée par une molécule de Kélex. La surface spécifique de la résine XAD 7 est de  $445 \text{ m}^2/\text{g}$ . On obtient  $51,6 \text{ \AA}^2$  pour l'aire occupée par une molécule de Kélex.

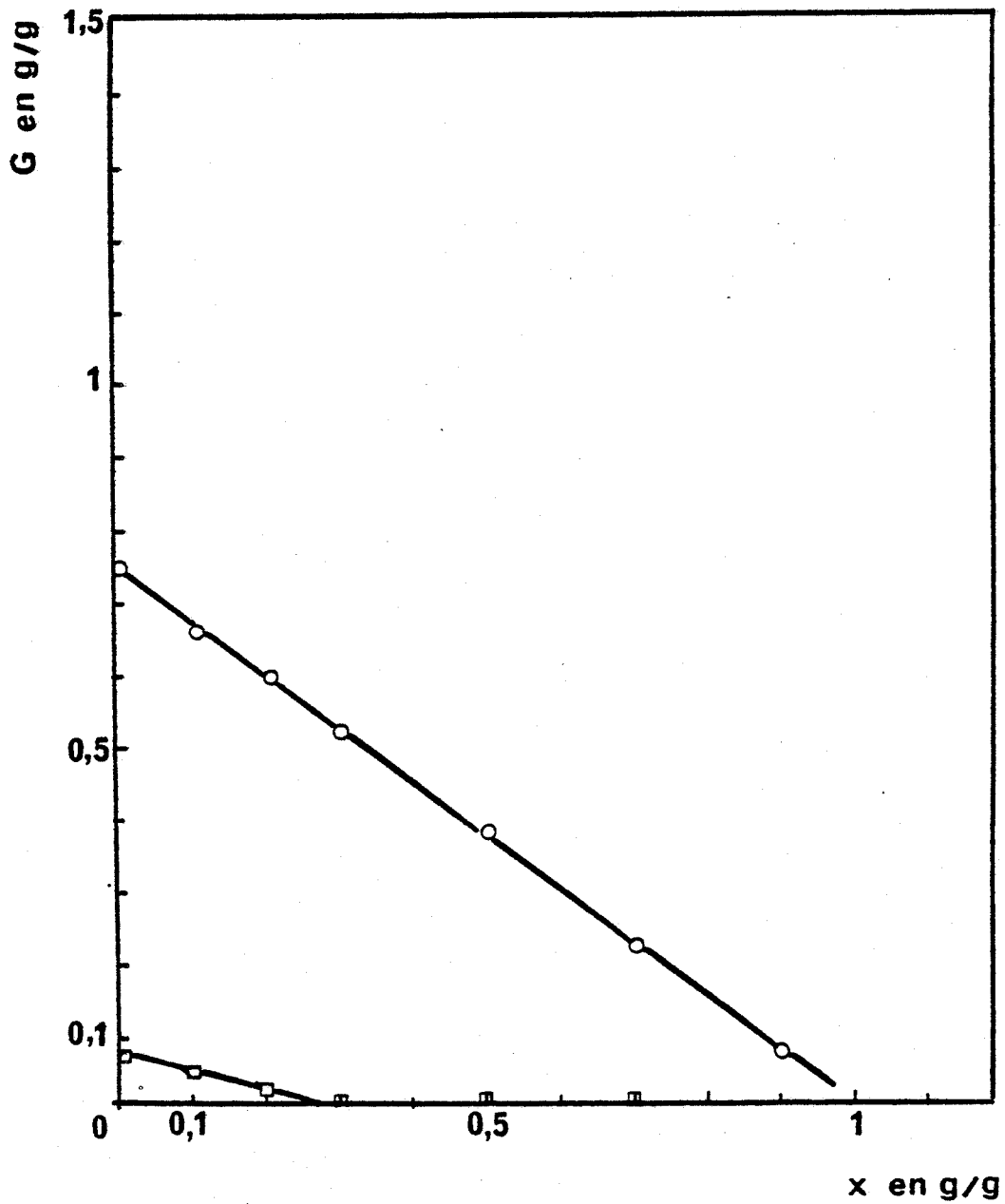
Comme sur la résine vierge il n'y a que de l'eau adsorbée on arrive par un calcul similaire à une aire occupée par une molécule d'eau de  $0,67 \text{ \AA}^2$ .

D'autres façons de calculer la surface occupée par le Kélex sur la XAD 7 ont été utilisées, notamment la méthode BET<sup>(40)</sup>. La valeur obtenue était de  $80 \text{ \AA}^2$ , mais dans ce modèle on ne considèrerait pas la courbe de gain en eau adsorbée mais la courbe de gain en eau global.

A partir de  $x_1 = 0,43$  g/g les molécules de Kélex en solution ne pourront plus s'adsorber sur la résine mais sur la première couche de Kélex qui elle est reliée directement à la surface de la XAD 7. Cette propriété peut entraîner des phénomènes intéressants quant à l'activité chimique du Kélex.

Dans le but de comparer l'influence de la composition chimique du support polymère nous avons effectué un travail analogue avec la résine XAD 2 qui a une matrice de styrène-divinylbenzène. La figure [4] donne les courbes de gain en eau globale et adsorbée. Le gain en eau de la résine XAD 2 ne vaut que  $0,75$  g/g contre  $2$  g/g pour la résine XAD 7 pour  $x = 0$ . L'eau n'est quasiment pas adsorbée sur la surface de la résine XAD 2 même lorsque celle-ci est vierge. Il apparaît donc que le caractère fortement hydrophobe de cette résine empêche une véritable adsorption de l'eau sur sa surface.

L'adsorption très faible observée se produit jusqu'à la teneur limite de  $x_1 = 0,28$  g/g. Sachant que la surface spécifique de la résine XAD 2 est de



**Figure 4 :**  
 Courbe de variation du gain en eau  $G$  en fonction  
 de la teneur en Kélex sur la résine XAD 2.  
 Température 25 °C.

300 m<sup>2</sup>/g, on calcule pour l'aire occupée par une molécule de Kélex une valeur de 60 Å<sup>2</sup>.

La molécule de Kélex doit donc s'adsorber différemment sur la résine XAD 2 et sur la résine XAD 7. Ce point sera précisé plus loin.

Il faut retenir de ces courbes de gain en eau l'existence de deux eaux qui se différencient l'une de l'autre par leur façon plus ou moins intense de s'adsorber à la surface des résines.

#### IV) Mesures des pertes par solubilité dans l'eau

Les pertes par solubilité dans l'eau sont des facteurs déterminants pour une résine imprégnée donnée. De plus si l'on peut obtenir la quantité de Kélex passant en phase aqueuse pour chaque teneur en Kélex sur la résine on aura accès directement à la courbe d'adsorption isotherme du Kélex sur la résine XAD 7.

Pour mesurer la concentration du Kélex passant en phase aqueuse, une quantité donnée de résine imprégnée de teneur en Kélex connue était mise en contact pendant 48 heures avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Le Kélex dissous dans l'eau étant ensuite extrait par de l'isooctane puis concentré. Par spectroscopie UV à 248 nm on pouvait alors doser le Kélex en solution (figure [5]).

Les concentrations obtenues à pH 7 sont très faibles. En effet, pour un gramme de résine imprégnée de teneur  $x = 0,9$  g/g en Kélex la concentration de celui ci en phase aqueuse est de  $2,23 \cdot 10^{-6}$  mole L<sup>-1</sup>. Le tableau II donne la concentration du Kélex en solution aqueuse pour des teneurs exprimées en mole par litre de résine, ceci afin d'avoir des unités cohérentes.

Pour la résine la plus chargée en Kélex ( $x = 0,9$  g/g), les pertes correspondent à 0,74 gramme pour un kilogramme de Kélex adsorbé (soit pour une masse totale de résine imprégnée de 2,11 kg).

Pour la résine la moins chargée en Kélex ( $x = 0,05$  g/g), elles correspondent à 0,36 gramme pour un kilogramme de Kélex imprégné.

Les pertes sont faibles et cette propriété est intéressante pour une application industrielle. De plus le Kélex passant en solution pourrait être



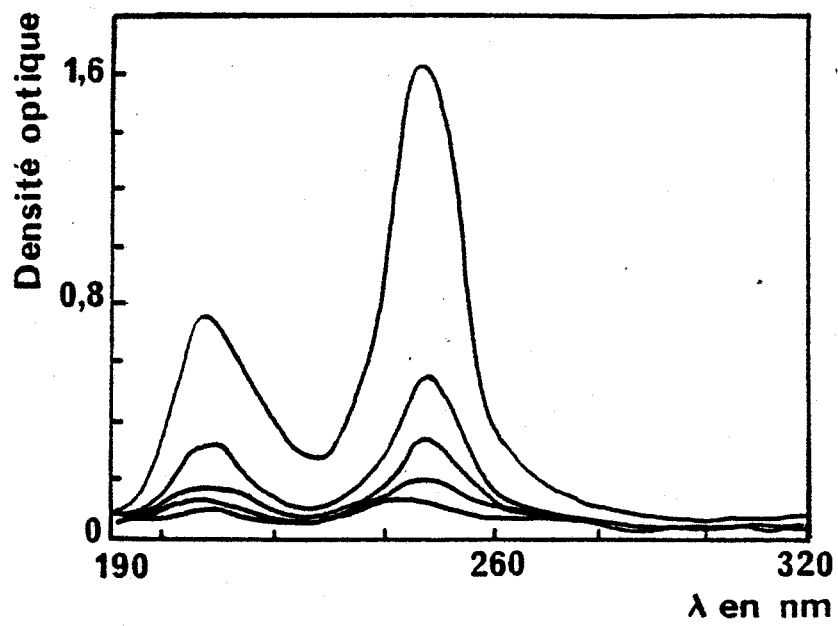


Figure 5 :

Spectre UV du Kélex passé en solution aqueuse.  
 1 g de résine dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau.  
 Résines à 0,1- 0,3- 0,5- 0,7- 0,9 g/g en Kélex.

récupéré par de la résine vierge en aval du procédé.

TABLEAU II

teneur en Kélex g/g      mole L <sup>-1</sup>		C.aqueuse Kélex mole L <sup>-1</sup>
0,05	0,172	6,05.10 <sup>-8</sup>
0,10	0,343	8,98.10 <sup>-8</sup>
0,20	0,688	1,45.10 <sup>-7</sup>
0,30	1,030	1,97.10 <sup>-7</sup>
0,40	1,331	2,27.10 <sup>-7</sup>
0,43	1,480	2,43.10 <sup>-7</sup>
0,50	1,720	4,29.10 <sup>-7</sup>
0,70	2,402	9,56.10 <sup>-7</sup>
0,90	3,090	2,23.10 <sup>-6</sup>
0,95	3,262	3,88.10 <sup>-6</sup>

La courbe d'adsorption est donnée figure [6]. Elle représente l'équilibre entre le Kélex adsorbé et le Kélex en solution. Il est remarquable de constater qu'elle se sépare en deux régions distinctes et très différentes situées avant et après  $x_1$ . Les pertes par solubilité du Kélex de la seconde couche sont plus fortes relativement que celles de la première couche. Il y a influence du mode de fixation du Kélex sur la résine XAD 7. Ce phénomène peut être étudié en appliquant la théorie élargie d'Everett de deux corps en adsorption concurrentielle.

V) Application de la théorie d'Everett à l'adsorption du Kélex

a) Adsorption pour des teneurs inférieures à  $x_1$

Dans ce domaine les molécules d'eau et de Kélex sont adsorbées sur la surface de la résine XAD 7. L'équilibre d'adsorption s'écrit en suivant Everett et en tenant compte d'un échange aire à aire pour des espèces d'aires molaires partielles différentes :

$$1/a_1 H_2O^1 + 1/a_2 HL^\sigma \rightleftharpoons 1/a_1 H_2O^\sigma + 1/a_2 HL^1$$

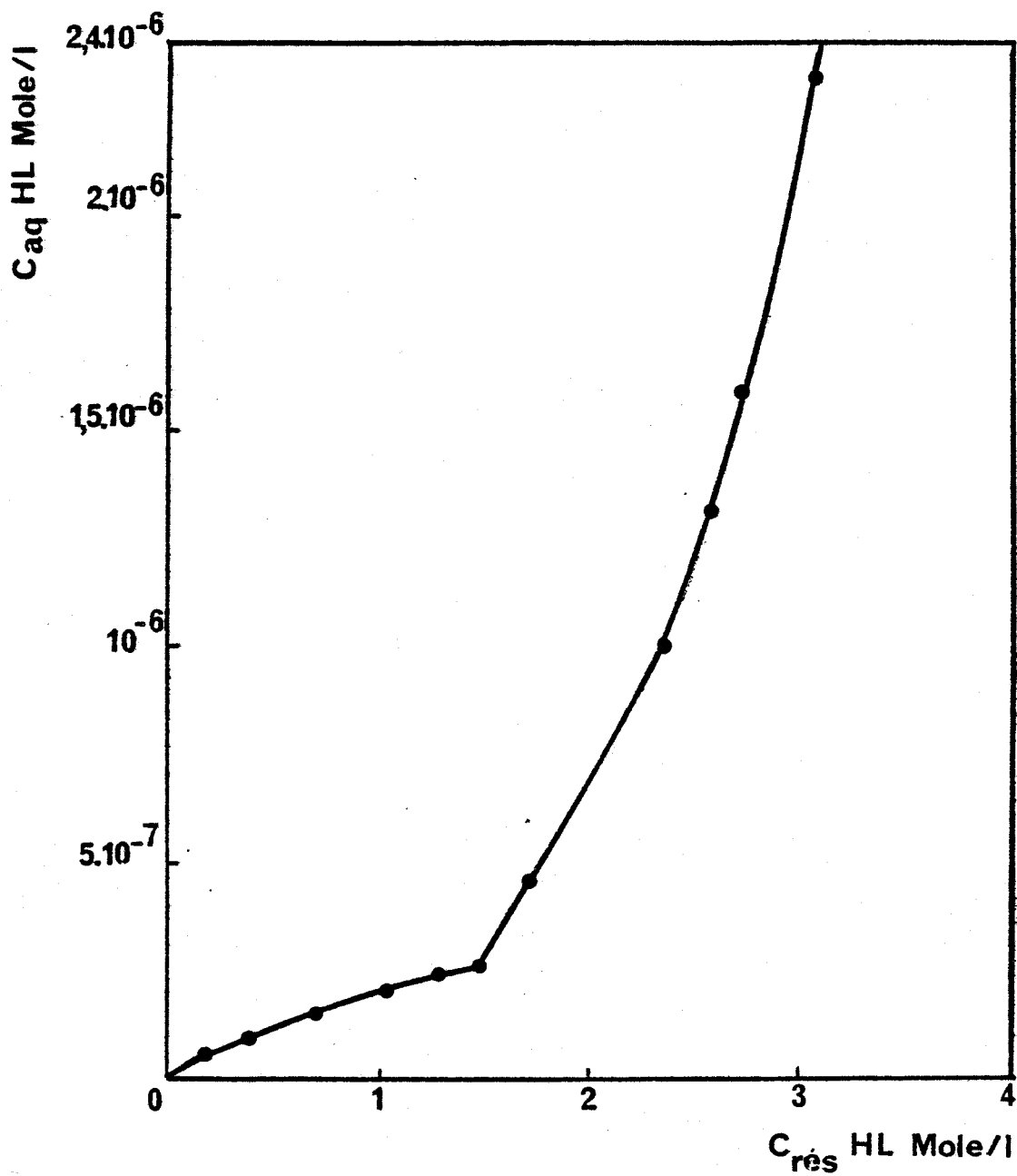


Figure 6 :

Courbe d'adsorption isotherme du Kélex sur la résine XAD 7.  
Variation de la concentration aqueuse du Kélex en fonction  
de la concentration adsorbée en Kélex.

Température 25 °C.

C'est à dire en réservant l'indice 1 à l'eau et l'indice 2 au Kélex que la constante de l'équilibre s'écrira :

$$K_e = \frac{[\gamma_1^\sigma \cdot x_1^\sigma]^{1/a_1} [\gamma_2^1 \cdot x_2^1]^{1/a_2}}{[\gamma_1^1 \cdot x_1^1]^{1/a_1} [\gamma_2^\sigma \cdot x_2^\sigma]^{1/a_2}}$$

[ ] désignent les activités des composés. Les états de référence sont ceux précisés dans la théorie de l'adsorption à deux corps c'est à dire coefficient d'activité égal à 1 pour les composés adsorbés quand le composé forme une monocouche complète de composé pur sur la surface du support et pour les composés en solution coefficient d'activité égal à 1 pour une concentration très faible.

La concentration du Kélex dans l'eau étant très faible on a  $\gamma_2^1 \cdot x_2^1 = c_2^1$  et d'autre part pour l'eau non adsorbée on posera activité égale à 1.  $K_e$  s'exprime alors plus simplement :

$$1/K_e = \frac{(\gamma_2^\sigma \cdot x_2^\sigma)^{1/a_2}}{(\gamma_1^\sigma \cdot x_1^\sigma)^{1/a_1} \cdot (c_2^1)^{1/a_2}}$$

Si l'on suppose que l'activité des composés est égale à leur concentration ( $\gamma = 1$ ) il vient :

$$1/K_e = \frac{(c_2^\sigma)^{1/a_2}}{(c_1^\sigma)^{1/a_1} \cdot (c_2^1)^{1/a_2}}$$

en passant au logarithme de cette expression on obtient :

$$-\ln K_e = \frac{1}{a_2} \cdot \ln \frac{c_2^\sigma}{c_2^1} - \frac{1}{a_1} \cdot \ln c_1^\sigma$$

La courbe donnant  $\ln \frac{c_2^\sigma}{c_2^1}$  en fonction de  $\ln c_1^\sigma$  est représentée sur la figure [7]. Les points expérimentaux, contrairement aux prévisions théoriques ne s'alignent pas sur une droite. Il est donc nécessaire de prendre en compte les coefficients d'activité des composés adsorbés pour effectuer les calculs.

Expérimentalement, on constate que le logarithme de la concentration aqueuse en Kélex dépend linéairement du logarithme de la concentration du Kélex adsorbé. (figure [8]). Il y a toujours deux zones de linéarité ayant une intersection correspondant à une teneur de  $x_1 = 0,43$  g/g. On retrouve encore la

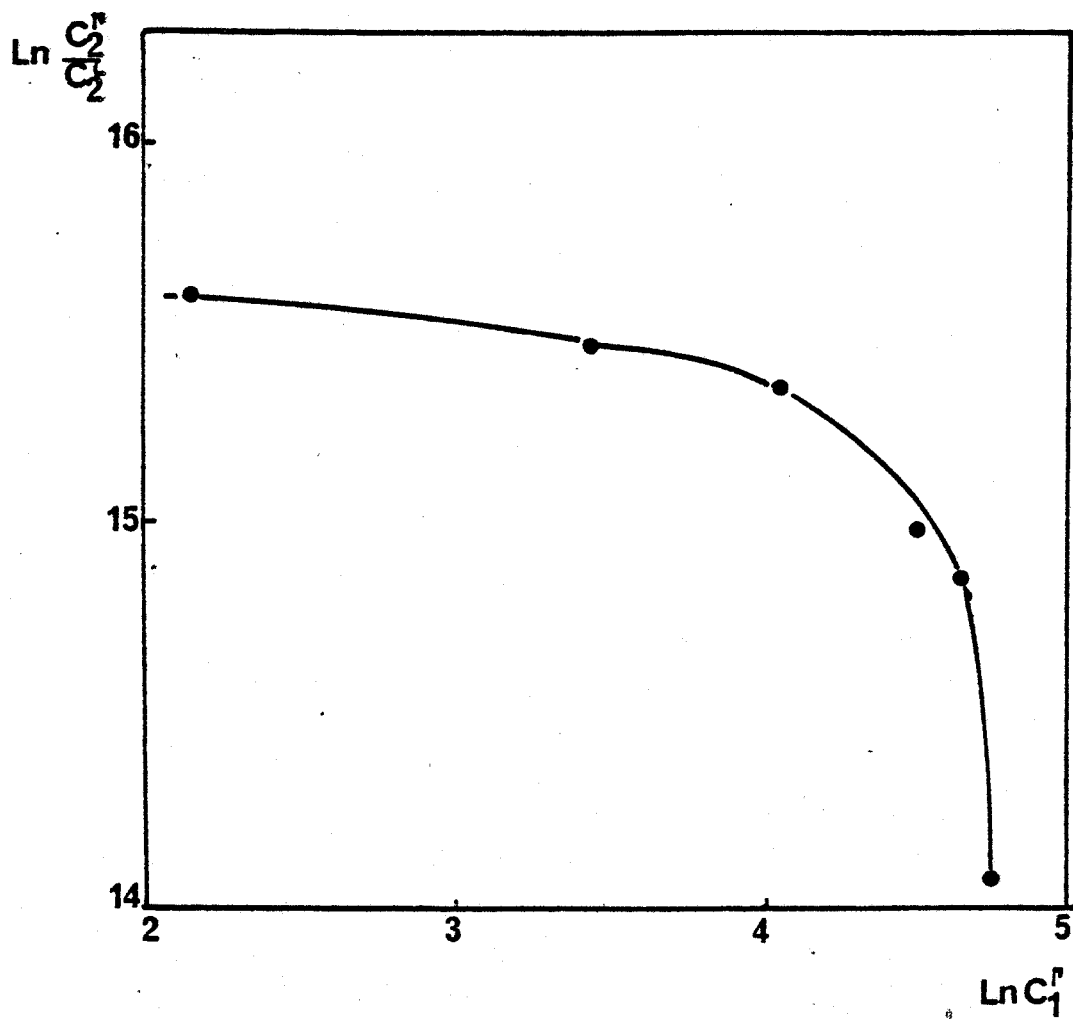


Figure 7 :

Courbe obtenue sans tenir compte des coefficients d'activité  
des composés adsorbés.

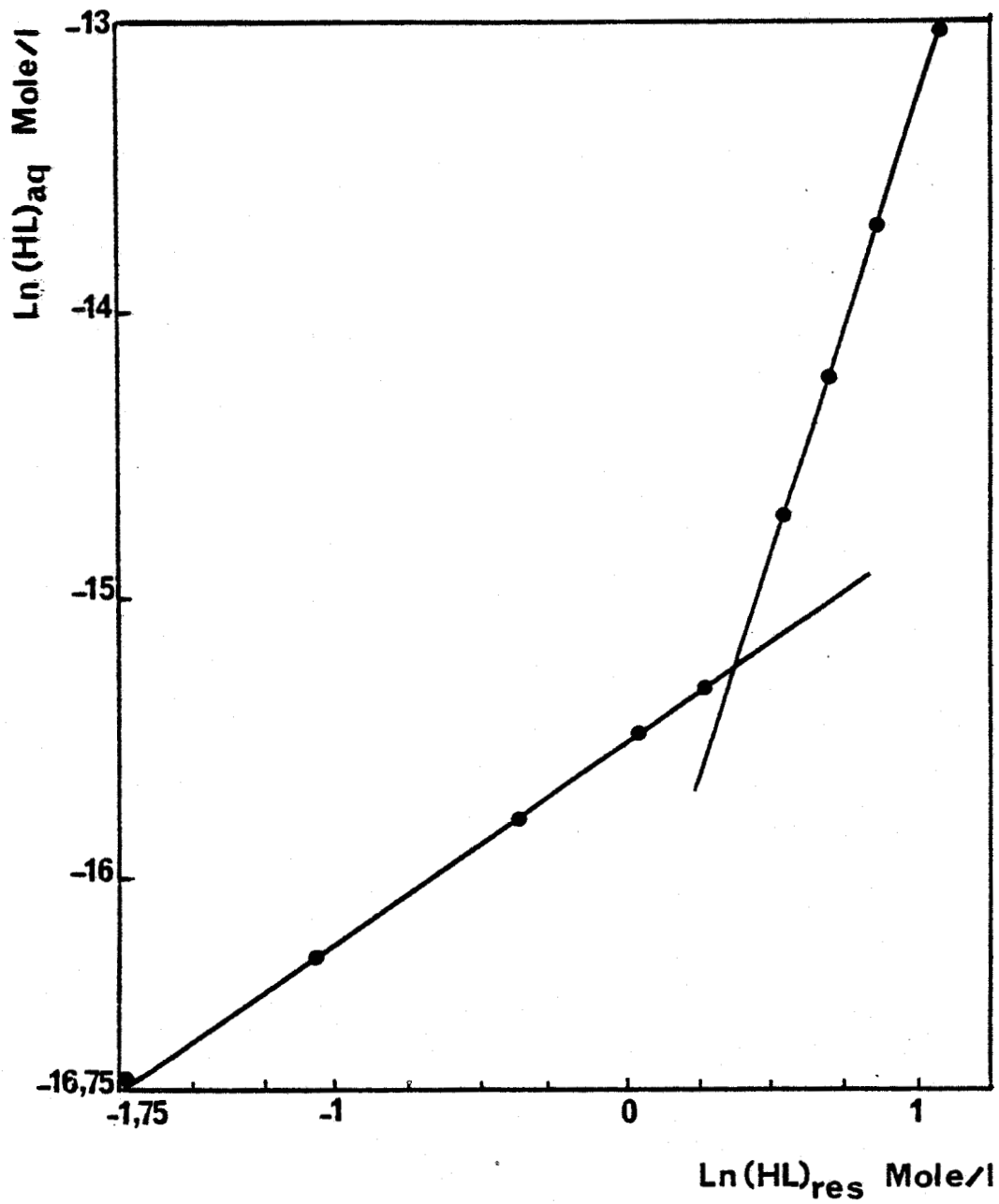


Figure 8 :

Variation du logarithme de la concentration aqueuse en Kélex en fonction du logarithme de la concentration adsorbée en Kélex.

Température 25 °C. pH = 7.

différence de comportement entre la première couche de Kélex adsorbé et la suivante.

Entre  $x = 0$  et  $x_1 = 0,43$  g/g l'équation de la droite en mole par litre est :

$$\text{Ln } c_2^1 = -15,78 + 0,43 \text{ Ln } c_2^\sigma$$

soit :

$$\text{Ln } c_2^1 = a + b \cdot \text{Ln } c_2^\sigma$$

que l'on écrira plus simplement :

$$c_2^1 = \epsilon \cdot (c_2^\sigma)^b \quad \text{avec } \epsilon = e^a \quad \text{XIV}$$

Nous avons vu lors du tracé des courbes de gain en eau que la concentration en eau adsorbée dépendait de la teneur en Kélex suivant :

$$c_1^\sigma = 1,114 \cdot 10^2 - 77,52 \cdot c_2^\sigma \quad \text{en mole par litre}$$

soit :

$$c_1^\sigma = \alpha + \gamma \cdot c_2^\sigma \quad \text{XV}$$

L'équation XII de la théorie de l'adsorption à deux corps (page 25) peut se mettre sous la forme suivante étant donnée la faible concentration des solutions :

$$\text{Ln } K_e = \int_0^1 f(x_1^\sigma) dx_1^\sigma$$

avec

$$f(x_1^\sigma) = \text{Ln } x_1^\sigma \cdot \left( \frac{c_2^1}{x_2^\sigma} \right)^{a_1/a_2}$$

Nous pouvons exprimer  $c_2^1$  en fonction de  $x_1^\sigma$  afin de calculer l'intégrale considérée. En effet les fractions molaires adsorbées sont :

$$x_1^\sigma = \frac{c_1^\sigma}{c_1^\sigma + c_2^\sigma}$$

$$x_2^\sigma = \frac{c_2^\sigma}{c_1^\sigma + c_2^\sigma}$$

en introduisant la relation XV dans  $x_2^\sigma$  il vient :

$$x_2^\sigma = \frac{c_2^\sigma}{c_2^\sigma \cdot (\gamma + 1) + \alpha}$$

d où nous tirons  $c_2^\sigma$  en fonction de  $x_2^\sigma$  :

$$c_2^\sigma = \frac{\alpha \cdot x_2^\sigma}{1 - x_2^\sigma \cdot (\gamma + 1)}$$

et comme  $x_2^\sigma = 1 - x_1^\sigma$  on obtient :

$$c_2^\sigma = \frac{\alpha \cdot (1 - x_1^\sigma)}{x_1^\sigma \cdot (\gamma + 1) - \gamma}$$

en posant  $\beta = \gamma + 1$  on obtient finalement l'expression de  $c_2^\sigma$  en fonction de  $x_1^\sigma$ , soit :

$$c_2^\sigma = \frac{\alpha \cdot (1 - x_1^\sigma)}{\beta \cdot x_1^\sigma - \gamma} \quad \text{XVI}$$

en reportant cette équation dans l'équation XIV, il vient :

$$\frac{1}{c_2^\sigma} = \epsilon \cdot \left[ \frac{\alpha \cdot (1 - x_1^\sigma)}{\beta \cdot x_1^\sigma - \gamma} \right]^b \quad \text{XVII}$$

qui est la relation entre  $c_2^\sigma$  et  $x_1^\sigma$ . L'expression de  $f(x_1^\sigma)$  peut être alors donnée en développant le logarithme suivant :

$$f(x_1^\sigma) = \text{Ln} x_1^\sigma + a_1/a_2 (b - 1) \text{Ln}(1 - x_1^\sigma) + a_1/a_2 (\text{Ln} \epsilon + b \cdot \text{Ln} \alpha) - b \cdot a_1/a_2 \text{Ln}(\beta x_1^\sigma - \gamma)$$

Le logarithme de la constante  $K_e$  d'adsorption-désorption sera obtenu en intégrant  $f(x_1^\sigma)$  entre 0 et 1. Ce calcul se résoud exactement car on sait que :

$$\text{Prim}(\text{Ln} x) = x \cdot \text{Ln}|x| + x + \text{constante}$$

$$\text{Prim}(\text{Ln}(a + b \cdot x)) = (a + b \cdot x)/x \cdot \text{Ln}|a + b \cdot x| + x + \text{constante}$$

On trouve :

$$\text{Ln} K_e = a_1/a_2 - 1 + a_1/a_2 (\text{Ln}|\epsilon| + b \text{Ln}|\alpha|) - b \cdot a_1/a_2 \cdot \gamma/\beta \cdot \text{Ln}|\gamma| \quad \text{XVIII}$$



L'intégration de l'équation XIII de la théorie de l'adsorption à deux corps nous permet de connaître les coefficients d'activité du Kélex adsorbé en fonction de la fraction molaire  $x_1^\sigma$  et donc de  $x_2^\sigma$ , et finalement de la teneur en Kélex sur la résine. Le résultat de cette intégration est :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2^\sigma = & a_1/a_1(b-1)\ln(1-x_1^\sigma) - x_1^\sigma(1-a_1/a_2) + ba_1/a_2\ln|\beta x_1^\sigma - \gamma| \cdot ((\beta x_1^\sigma - \gamma) - x_1^\sigma) \\ & + ba_1/a_2\ln|\gamma| \end{aligned} \quad \text{IXX}$$

Rappelons les valeurs numériques calculées expérimentalement :

$$\begin{aligned} b &= 0,432 & \gamma &= -77,52 & \beta &= \gamma + 1 = -76,52 \\ a &= -15,78 \text{ mole/L} & \alpha &= 114,4 \text{ mole/L} & a_1/a_2 &= 1,27 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Le calcul numérique de la constante de l'équilibre d'adsorption-désorption I à l'aide de la formule XVIII donne :

$$\ln K_e = -1,185 \text{ soit } K_e = 3,06 \cdot 10^{-1}$$

Les coefficients d'activité du Kélex adsorbé sont proposés d'après l'équation IXX dans le tableau ci dessous :

Teneur en Kélex g/g	C en Kélex adsorbé mole/L	$\gamma_2^\sigma$
0,05	0,17	2,900
0,1	0,34	2,866
0,2	0,69	2,810
0,25	0,86	2,776
0,30	1,04	2,722
0,35	1,20	2,642
0,40	1,37	2,379
0,42	1,44	1,922
0,425	1,46	1,615
0,43	1,48	1,000

La première remarque importante est que l'équilibre d'adsorption-désorption de l'eau et du Kélex est bien déplacé dans le sens de l'adsorption du Kélex sur la surface de la résine XAD 7, préférentiellement à l'adsorption

de l'eau. Mais la constante de cet équilibre n'est pas grande ce qui explique que l'on ait simultanément adsorption des deux composés.

Calculons maintenant la valeur de l'énergie d'adsorption des molécules de Kélex.

$$\Delta G = -R.T.Ln 1/K_e$$

avec  $T = 298 \text{ K}$  et  $R = 8,314 \text{ J/K}$  on trouve :

$$\Delta G = -2716 \text{ J} \quad (-651,2 \text{ calories})$$

$\Delta G$  est de l'ordre de grandeur des adsorptions physiques donc faibles ; nous sommes bien en présence de liaisons de type Van Der Waals, c'est à dire dipole-dipole. Il y a donc pertes par solubilité à cause de cette interaction qui n'a pas le caractère d'une véritable liaison chimique.

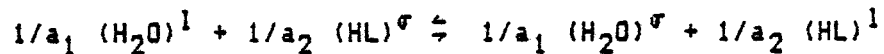
La seconde remarque sur ces résultats nous conduit à constater que l'activité chimique d'une molécule de Kélex adsorbée directement à la surface de la résine XAD 7 est plus grande que celle d'une molécule de Kélex en solution, et ce jusqu'à une teneur très proche de la teneur unicouche. En schématisant, on peut dire que pour tout phénomène chimique le Kélex adsorbé sera plus "réactif" que le Kélex en solution. En particulier pour nous cette propriété sera intéressante dans l'extraction du gallium.

Cette augmentation des coefficients d'activité reflète l'effet de la matrice polymère de la résine XAD 7 sur la molécule de Kélex adsorbée. On peut expliquer ce résultat par des considérations d'ordre stérique. En effet, l'adsorption des molécules de Kélex les orientent de telle manière que la chaîne soit dirigée vers la surface et la tête polaire vers l'extérieur du pore. D'un point de vue chimique, il y aura une meilleure accessibilité aux têtes polaires que dans une solution de Kélex.

#### b) Adsorption pour des teneurs supérieures à $x_1$

A partir de  $x_1 = 0,43 \text{ g/g}$  de Kélex sur la résine XAD 7, les molécules de Kélex s'adsorbent sur la monocouche de Kélex et non plus directement sur la surface de la résine. Cette réaction d'adsorption est toujours une compétition entre les molécules d'eau et les molécules de Kélex, mais à partir de la teneur

limite il faut considérer l'eau complémentaire pour effectuer les calculs. En effet d'après la courbe de gain en eau adsorbée (figure [3]), il n'y a plus d'eau directement adsorbée et c'est l'eau complémentaire qui jouera le rôle de l'eau retenue sur la première couche. L'équilibre d'adsorption s'écrira comme précédemment avec les mêmes notations pour les phases liquide et adsorbée :



La définition des coefficients d'activité pour cette seconde couche sera la même que précédemment. Les liaisons de type Van Der Waals autorisent rarement la formation de plus de deux couches monomoléculaires. On prendra donc comme teneur limite correspondant à la formation de la seconde couche complète, la teneur pour laquelle les phénomènes d'exsudation commencent. Cette teneur est mesurée en saturant de Kélex la résine XAD 7 et en lavant à l'eau pour entraîner le Kélex en surfixation. Les valeurs obtenues pour trois saturations différentes sont données ci dessous.

1,5 g de Kélex sur 1 g de résine donnent  $x_1 = 0,95$  g/g de Kélex restant  
 2 g de Kélex sur 1 g de résine donnent  $x_1 = 0,94$  g/g de Kélex restant  
 1 g de Kélex sur 1 g de résine donne  $x_1 = 0,97$  g/g de Kélex restant.

La teneur limite de saturation de la seconde couche a donc été prise pour  $x_1 = 0,95$  g/g. C'est en ce point que le coefficient d'activité du Kélex sera pris égal à l'unité.

Pour avoir l'équation donnant la concentration en eau adsorbée en fonction de la concentration en Kélex adsorbé, il faut repartir des points expérimentaux donnés figure [3]. La quantité d'eau que peut retenir la résine est donnée par la courbe au point  $x_1 = 0,95$  g/g. Cette quantité doit être soustraite des points situés avant  $x_1$  pour avoir accès au comportement réel de la résine. Cela revient à considérer qu'à cette teneur il n'y a plus d'eau sur la résine imprégnée et que la seconde couche de Kélex est complète.

L'équation de la droite d'adsorption est en mole par litre :

$$c_1^g = 71,82 - 21,75 \cdot c_2^g$$

La mesure des pertes par solubilité (figure [8]), donne l'équation reliant la concentration aqueuse de Kélex à la concentration en Kélex adsorbé pour le domaine 0,43 g/g - 0,95 g/g.

$$\ln c_2^1 = -16,20 + 2,77 \cdot \ln c_2^\sigma$$

En appliquant les formules XVIII et XIX avec les valeurs ci dessus, c'est à dire  $a = -16,20$  mole/L,  $b = 2,77$ ,  $\alpha = 71,82$  mole/L et  $\gamma = -21,75$ , on obtient, en considérant le rapport des surfaces occupées comme ne variant pas :

Valeur de la constante d'adsorption-désorption :

$$K_e = 3,95 \cdot 10^{-1}$$

Tableau des coefficients d'activité du Kélex adsorbé de la seconde couche

Teneur en Kélex g/g	C en Kélex adsorbé mole/L	$\gamma_2^\sigma$
0,50	1,72	1,09
0,70	2,40	1,06
0,90	3,09	1,04
0,95	3,26	1,00

Comme dans le domaine d'imprégnation vu précédemment, on constate que l'équilibre d'adsorption-désorption des molécules d'eau et de Kélex est déplacé dans le sens de l'adsorption préférentielle du Kélex sur la première couche. La constante d'adsorption est légèrement plus faible que celle correspondant à l'adsorption directe sur la surface de la résine. L'énergie d'adsorption calculée de la même façon que dans le paragraphe précédent vaut :

$$\Delta G_{ads} = -2301 \text{ J} \quad (-552 \text{ calories})$$

Cette valeur plus faible que pour l'imprégnation des molécules de Kélex directement sur la surface de la résine XAD 7 explique la diminution de la force de rétention du système imprégné et traduit bien l'augmentation des pertes par solubilité dans l'eau constatées expérimentalement. Nous sommes toujours dans la gamme d'énergies faibles correspondant à des liaisons de type Van Der Waals, ce qui vérifie a posteriori la convention adoptée, à savoir l'impossibilité d'avoir création de plus de deux couches monomoléculaires.

L effet de la résine sur l'activité chimique de la molécule de Kélex est quasiment nul pour la seconde couche puisque les coefficients d'activité sont très proches de 1 pour toutes les teneurs. Cela revient à dire que les molécules de la seconde couche se comportent comme un film de Kélex pur ou du moins comme la molécule en solution diluée.

La figure [9] donne les variations des coefficients d'activité pour les deux domaines considérés.

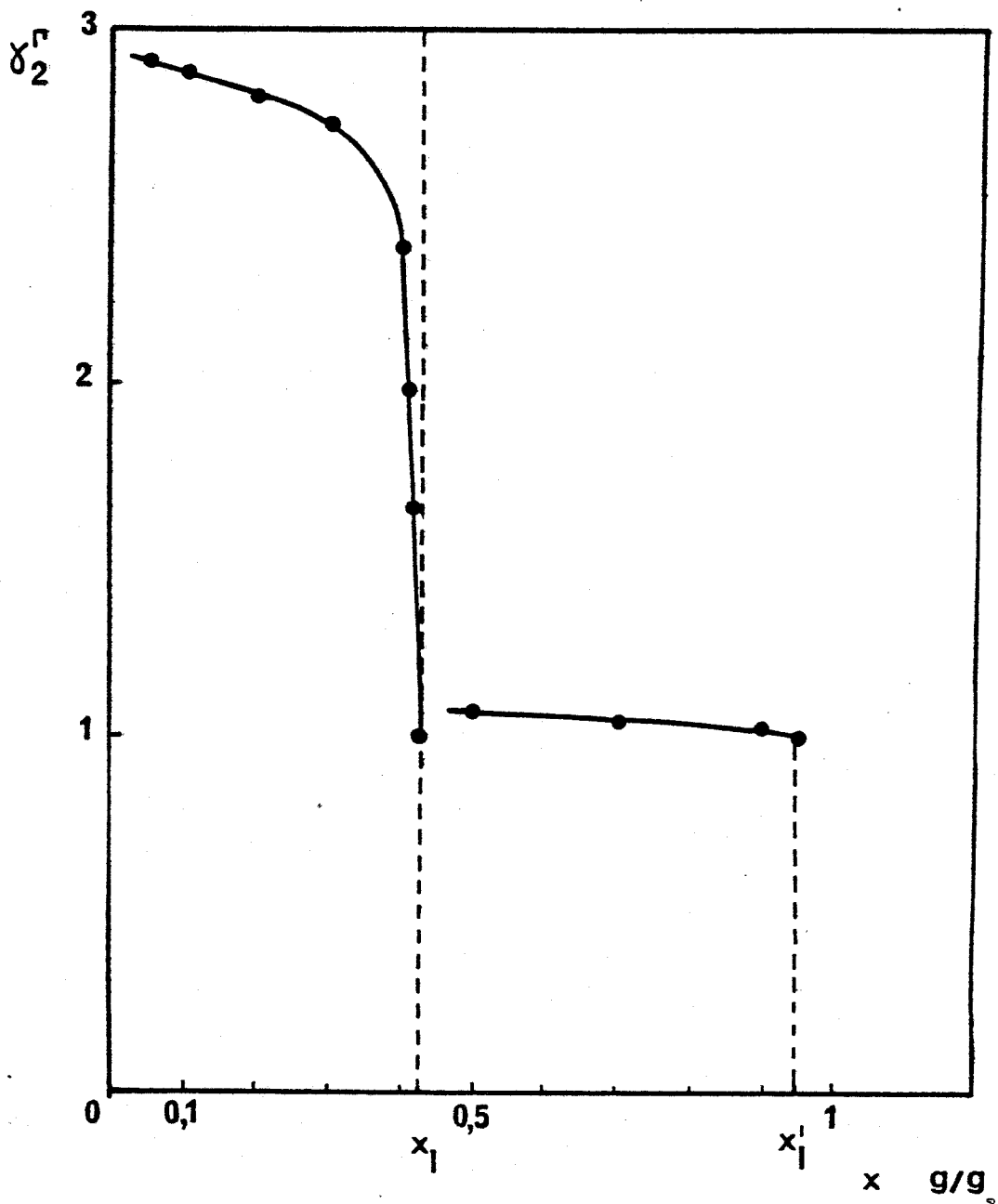


Figure 9 :

Variation du coefficient d'activité du Kélex adsorbé  
 en fonction de la teneur en Kélex adsorbé pour les deux domaines d'imprégnation.  
 Température 25 °C . pH = 7.

## VII) Etude par spectroscopie infrarouge du Kélex adsorbé

Une des difficultés pour étudier l'adsorption solide-liquide sur les résines polymériques est le manque de moyens spectroscopiques relativement simples. C'est souvent l'absorption intense de la matrice polymère qui masque les raies des composés adsorbés. Nous avons donc utilisé un appareil infrarouge à transformée de Fourier pour obtenir des spectres acceptables d'un point de vue analytique. Les différents supports imprégnés et produits ont été passés après pastillage dans du KBr (1 à 2 mg de produit dans 200 mg de KBr). Les différents spectres sont regroupés figure [11].

### a) Spectre I R du Kélex liquide

Les principales raies du Kélex sont données ci dessous en  $\text{cm}^{-1}$  (spectre a) :

575 ; 600 ; 683 ; 723 ; 801 ; 826 ; 1091 ; 1244 ; 1262 ; 1374 ; 1448 ;  
1462 ; 1503 ; 1572 ; 1711 ; 2853 ; 2869 ; 2922 ; 2954 ; 3043 ; 3380  
(très large).

On peut attribuer les raies à 723 et 801  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations de déformation des CH dans le cycle et les raies à 683, 826, 1244  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations du cycle quinoléine. Les vibrations de valence des liaisons C=C et C=N se trouvent à 1503 et 1572  $\text{cm}^{-1}$ . Les raies situées à partir de 2853  $\text{cm}^{-1}$  sont les raies de valence des  $\text{CH}_2$  et des  $\text{CH}_3$ , mises à part les bandes larges du groupement OH.

### b) Spectre du Kélex adsorbé sur la résine XAD 7

Les raies propres à la résine XAD 7 couvrent certaines parties du spectre du Kélex adsorbé. En particulier dans les régions de 900 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  et 1600 à 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Dans les autres domaines les raies du Kélex sont prédominantes ce qui permet une étude et une comparaison avec le spectre du Kélex non adsorbé. Les raies principales observables sont en  $\text{cm}^{-1}$  (spectre b) :

684 ; 725 ; 800 ; 1375 ; 1465 ; 1503 ; 1572 ; 2978 ; 2944 ; 2966 ;  
3050 ; 3395 (très large).

On retrouve les raies caractéristiques du noyau quinoléine aux mêmes

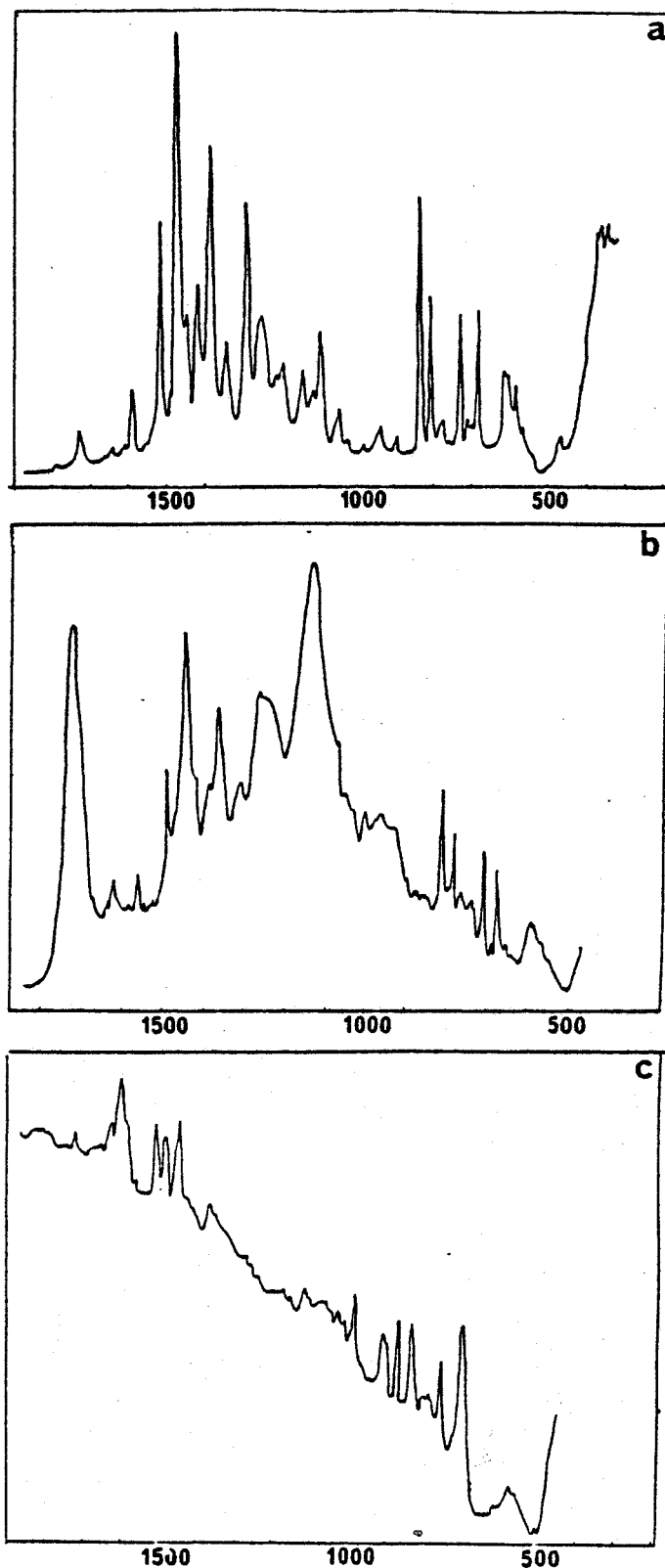


Figure 11 :

Spectres infrarouges de la molécule de Kélex.

Spectre a : Kélex pur.

Spectre b : Kélex adsorbé sur le support XAD 7.

Spectre c : Kélex adsorbé sur le support XAD 2.

Pastilles de KBr ; 2 mg de produit dans 200 mg de KBr.



fréquences que dans le Kélex non adsorbé (684, 725, 800 ainsi que 1501 et 1572  $\text{cm}^{-1}$ ). A priori donc les raies particulièrement représentatives du noyau quinoléine restent inchangées lors de l'adsorption de la molécule. Il est plus difficile de comparer les raies de la chaîne carbonée car la résolution était moins bonne.

c) Spectre du Kélex adsorbé sur la résine XAD 2

La matrice polymère de cette résine est vinylique ce qui explique l'absorption très intense qui rend le spectre difficile à interpréter. Les raies qui ressortent principalement sont en  $\text{cm}^{-1}$  (spectre c) :

698 ; 750 ; 830 ; 842 ; 874 ; 914 ; 1508 ; 1529 ; 1621.

On ne peut attribuer à coup sûr que les raies à 830 et 842  $\text{cm}^{-1}$  à la molécule de Kélex. Le phénomène est difficilement exploitable mais on voit quand même que l'adsorption a un effet sur les raies du noyau quinoléine qui sont déplacées d'environ 20  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces trois spectres montrent globalement que l'adsorption de la molécule de Kélex n'a pas d'influence sur la position des raies caractéristiques du noyau quinoléine lorsque le Kélex est fixé sur le porteur polymère XAD 7, et déplace les raies (observables) du noyau quand le Kélex est fixé sur le porteur XAD 2. Ces résultats vont dans le sens d'une adsorption par la chaîne hydrocarbonée en  $\alpha$  du groupement OH du Kélex sur la résine XAD 7 et d'une interaction cycle-cycle entre le Kélex et la résine XAD 2. On verra que ceci est confirmé par les résultats thermodynamiques d'extraction du gallium par l'une et l'autre des résines.

## CHAPITRE IV

### ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA FIXATION DU GALLIUM PAR LE SYSTEME IMPREGNE XAD 7-KELEX 100.

#### I) Définition du problème expérimental

Le but principal de cette étude thermodynamique est d'arriver à définir des conditions expérimentales d'une séparation sélective du gallium contenu dans les lessives Bayer d'aluminate. Le système imprégné considéré ici (polymère porteur XAD 7-extractant Kélex 100) devrait permettre d'atteindre cet objectif.

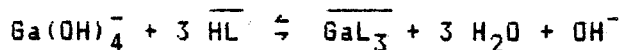
Rappelons que les lessives Bayer, qui proviennent de l'attaque par la soude des minerais bauxitiques, ont la composition suivante :

Concentration en soude : 3,5 M

Concentration en aluminium : 1,53 M

La première partie de ce travail a consisté à étudier la fixation du gallium par le support imprégné en absence d'aluminium. Pour garder la force ionique constante et égale à 5, une solution de soude 3,5 M - perchlorate de sodium 1,5 M servait de milieu support.

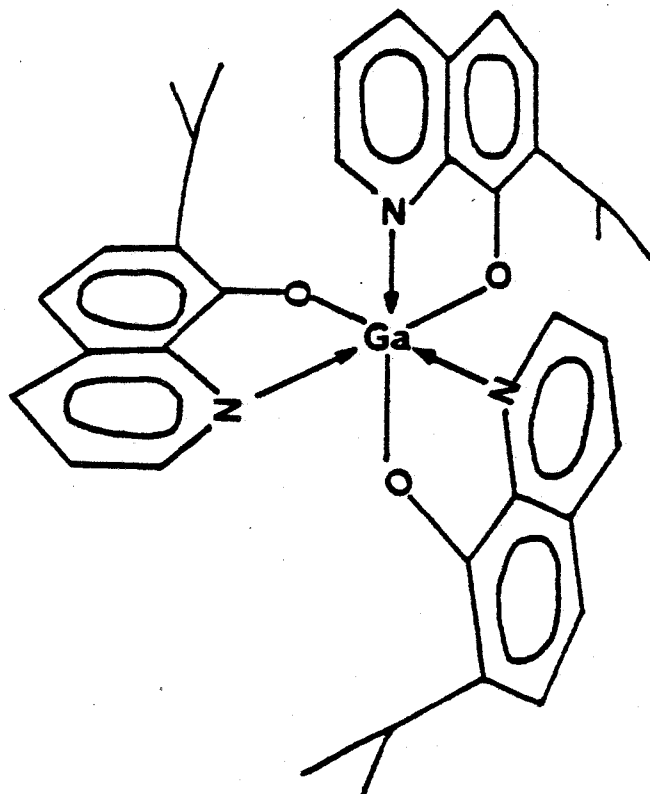
En extraction liquide-liquide la réaction de chélation du gallium par le Kélex est :



où les espèces en phase organique sont marquées d'une barre supérieure (X).

La structure octaédrique du complexe  $\text{GaL}_3$  est due à l'hybridation  $\text{sp}^3\text{d}^2$  de l'atome de gallium. L'azote participant à la structure par liaison dative et l'oxygène par liaison directe. Le complexe est électriquement neutre.

Le schéma ci dessous donne sa structure spatiale :



Il faut remarquer que pour que la chélation du gallium par ces trois molécules de Kélex soit effective, les têtes polaires des molécules doivent s'arranger suivant une bipyramide à base carrée, ce qui n'est possible que si la partie hydrocarbonée de chaque molécule reste extérieure à la "cage" formée autour du gallium central. Lorsque le Kélex est adsorbé sur la surface de la résine XAD 7, on peut penser d'après les spectres infrarouges vus précédemment, que l'adsorption se fait par la chaîne carbonée, ce qui dirige la tête polaire vers le milieu aqueux. La comparaison des courbes de rendement d'extraction du gallium pour les résines XAD 7 et XAD 2 pourrait permettre d'infirmer ou de corroborer cette assertion.

## II) Etude thermodynamique de la fixation du gallium par le Kélex adsorbé

### a) Rendement d'extraction en milieu alcalin

Comme les lessives Bayer ont une concentration en soude de 3,5 M, les courbes de rendement d'extraction sont tracées pour un domaine de concentration en soude allant de 1 M à 5 M et pour les résines XAD 7 et XAD 2. Deux teneurs en Kélex sur les résines ont été utilisées =

la première (0,3 g/g de Kélex) située avant  $x_1$  et la seconde (0,7 g/g

de Kélex) située au delà de  $x_1$ .

Les rendements calculés correspondent au nombre de moles de gallium fixés par les supports imprégnés en fonction du nombre de moles introduites en milieu aqueux, soit :

$$R\% = \frac{n_{\text{Ga.rés}}}{n_{\text{Ga.ini}}} \cdot 100$$

On choisissait  $n_{\text{Ga.ini}}$  égal à environ un dixième du nombre de mole de Kélex sur la résine considérée afin de favoriser la réaction d'extraction.

La comparaison des rendements obtenus avec les porteurs XAD 7 et XAD 2 est en faveur de la fixation des molécules de Kélex par la chaîne carbonée sur la résine polymère XAD 7, et par une association cycle-cycle sur le porteur XAD 2 (voir figure [12]). Les rendements sur la résine XAD 7 vont de 85% à 95% d'extraction du gallium alors que les rendements sur la résine XAD 2 sont faibles. Comme dans ce dernier cas, les têtes polaires participent à l'accrochage de la molécule de Kélex sur la surface, elles seront moins disponibles pour venir chélater les atomes de gallium, ce que traduit la chute en rendement.

#### b) Isothermes de distribution du gallium entre la phase aqueuse et la phase adsorbée

Afin d'examiner le comportement du système imprégné Kélex-XAD 7 lors de la fixation du gallium, les isothermes de distribution du gallium entre les deux phases ont été tracées. Ces courbes donnent, dans le milieu soude-perchlorate défini plus haut, la quantité de gallium retenu par le système imprégné en fonction de la concentration aqueuse de gallium à l'équilibre. Le nombre de moles de Kélex au cours des manipulations était de  $5,91 \cdot 10^{-4}$  mole. Comme les isothermes de distribution ont été tracés pour des teneurs en Kélex variables, des masses différentes de résines imprégnées ont été pesées suivant la teneur utilisée pour garder la quantité de Kélex adsorbé constante. Cette façon de procéder permet la comparaison directe des différentes fixation du gallium.

Les courbes expérimentales sont données figure [13]. Les teneurs en Kélex sur la résine XAD 7 variaient de 0,1 g/g à 0,7 g/g. Les traits en pointillés sur la figure correspondent aux paliers théoriques indiquant le complexe  $\text{GaL}_3$  et un complexe de type  $\text{GaL}_2$ .

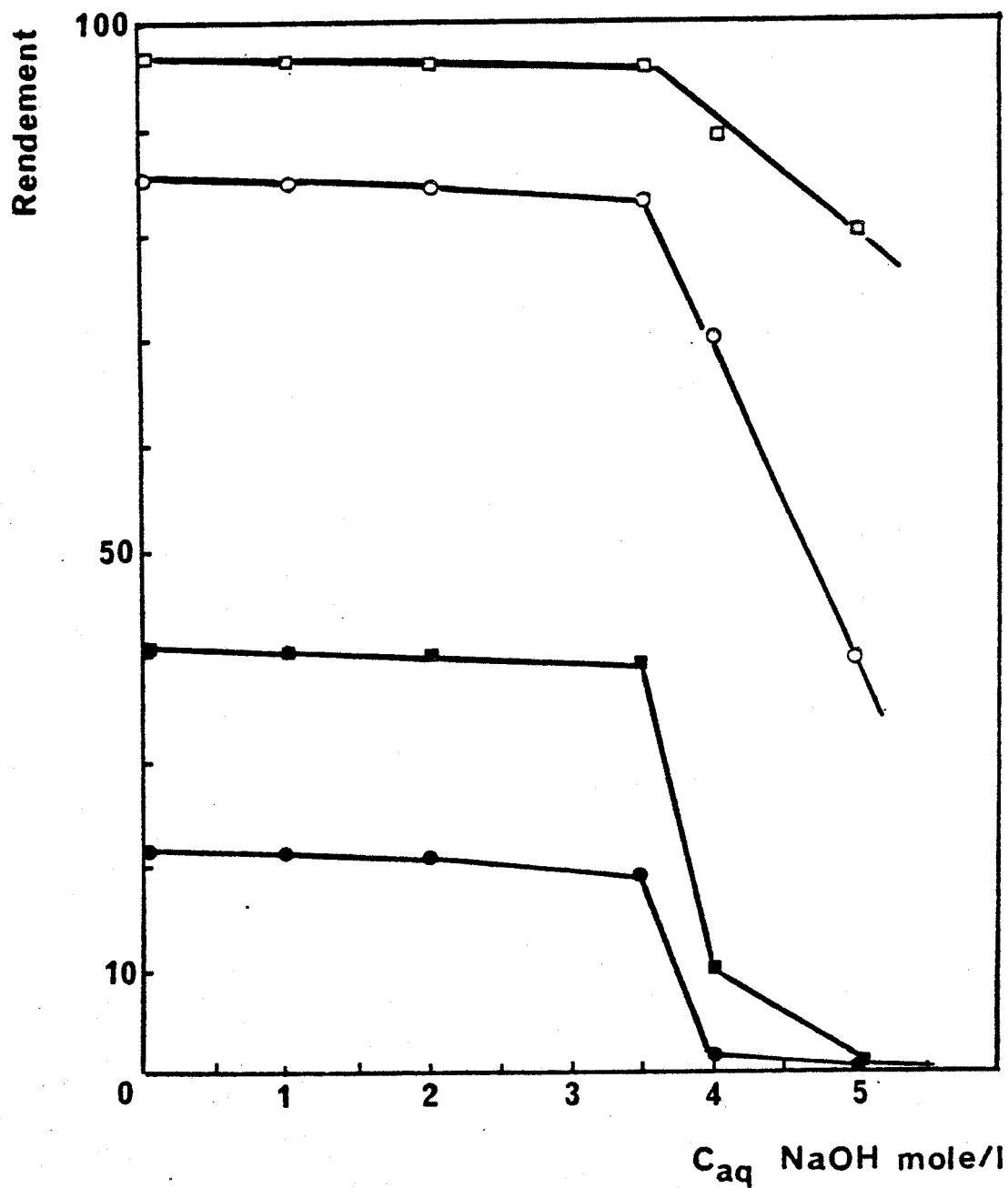


Figure 12 :

Rendement d'extraction du gallium en milieu alcalin à 25 °C.

Résine XAD 2 :	●	0,3 g/g en Kélex.
	■	0,7 g/g en Kélex.
Résine XAD 7 :	○	0,3 g/g en Kélex.
	□	0,7 g/g en Kélex.

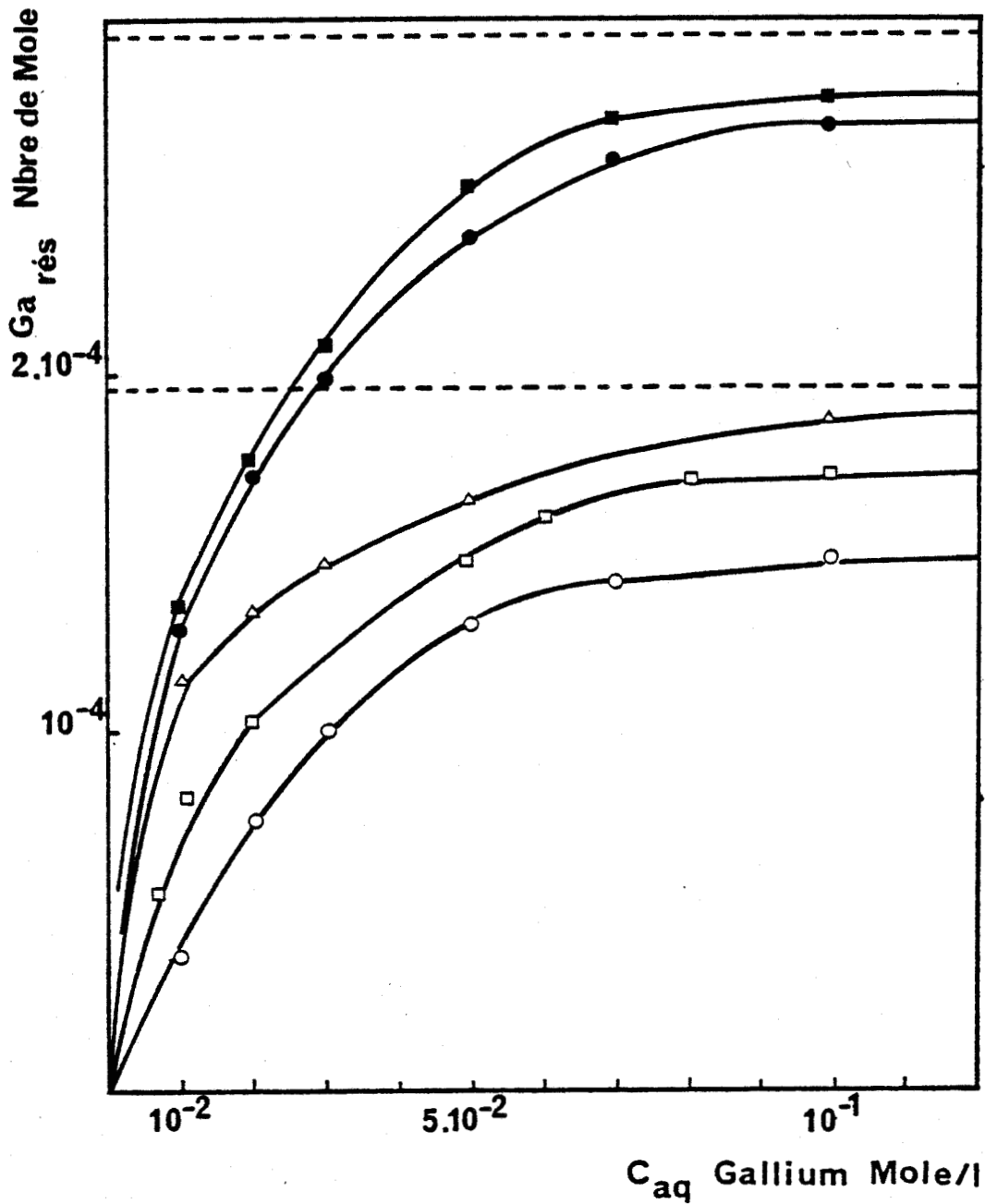


Figure 13 :

Isothermes de distribution du gallium  
entre la phase aqueuse et la phase adsorbée.

Résine XAD 7 ; Température 25 °C.

Teneurs en Kélex :	○	0,1 g/g	
□	0,3 g/g	△	0,4 g/g
●	0,55 g/g	■	0,7 g/g

Nombre de mole de Kélex adsorbé :  $5,91 \cdot 10^{-4}$ .  $\text{NaClO}_4$  : 1,5 M ;  $\text{NaOH}$  : 3,5 M.

Deux comportements différents apparaissent sur les courbes. Le nombre de gallium fixé par les résines imprégnées ayant une faible teneur en Kélex ne dépasse pas le palier théorique correspondant au complexe  $\text{GaL}_3$ , ce qui est comparable au cas de l'extraction liquide-liquide. Par contre, pour les supports contenant plus de Kélex, la saturation est observée pour des teneurs plus importantes en gallium et on tend alors vers une stoechiométrie de un gallium pour deux Kélex. Dans ces conditions, les quantités extraites peuvent être plus importante qu'en extraction par solvants. Pour trouver à quelle teneur le passage d'un comportement à l'autre s'effectue, la courbe donnant la quantité de gallium fixé sur le palier de saturation pour un gramme de résine en fonction de la teneur en Kélex a été tracée (figure [14]).

Les deux droites obtenues ont pour pentes 0,31 et 0,49, ces pentes représentant le rapport du nombre d'ions gallium fixés par molécule de Kélex. Les valeurs trouvées sont proches de  $1/3$  et  $1/2$ . La rupture de pente se trouve en extrapolant les deux droites jusqu'à leur intersection. La teneur correspondante est  $x_1$  précédemment introduite. Cette valeur, qui représente le recouvrement unicouche de la surface de la résine XAD 7 par les molécules de Kélex, semble donc jouer un rôle important dans la formation des complexes gallium-Kélex.

Le complexe comprenant un gallium pour deux Kélex aura pour configuration la plus probable l'hybridation  $sp^3d^2$ . Pour obtenir cette structure bipyramidale à base carrée, il est nécessaire de repartir de la formule  $\text{GaL}_2\text{X}_2^-$ , où  $\text{X}^-$  représente soit  $\text{ClO}_4^-$ , soit  $\text{OH}^-$  étant donné notre milieu de travail. Les deux groupements  $\text{X}^-$  viennent occuper les orbitales précédemment occupées par la troisième molécule de Kélex dans  $\text{GaL}_3$ . Le gallium a pour configuration électronique de valence  $3d^{10}4s^23p^1$ . Le cation  $\text{Ga}^{3+}$  sera lui  $3d^{10}4s^03p^0$ . La détermination du groupement  $\text{X}^-$  a été faite en dosant directement les perchlorates sur la résine (voir annexe expérimentale). Pour les résines à fortes teneurs en Kélex ( $1,35 \cdot 10^{-3}$  mole par gramme), le pourcentage de perchlorates par rapport au Kélex était de 0,5%. Pour les résines de faibles teneurs en Kélex le pourcentage de perchlorates fixés était de 0,01%. On peut conclure de ces chiffres que le groupement perchlorate n'entre pas dans la composition du complexe. L'espèce  $\text{X}^-$  est donc vraisemblablement l'ion  $\text{OH}^-$ . On décrira celui ci par la formule  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ .

La neutralité électrique devra être assurée par un ion sodium par complexe. Si l'on dose le sodium fixé par la résine imprégnée, on suivra

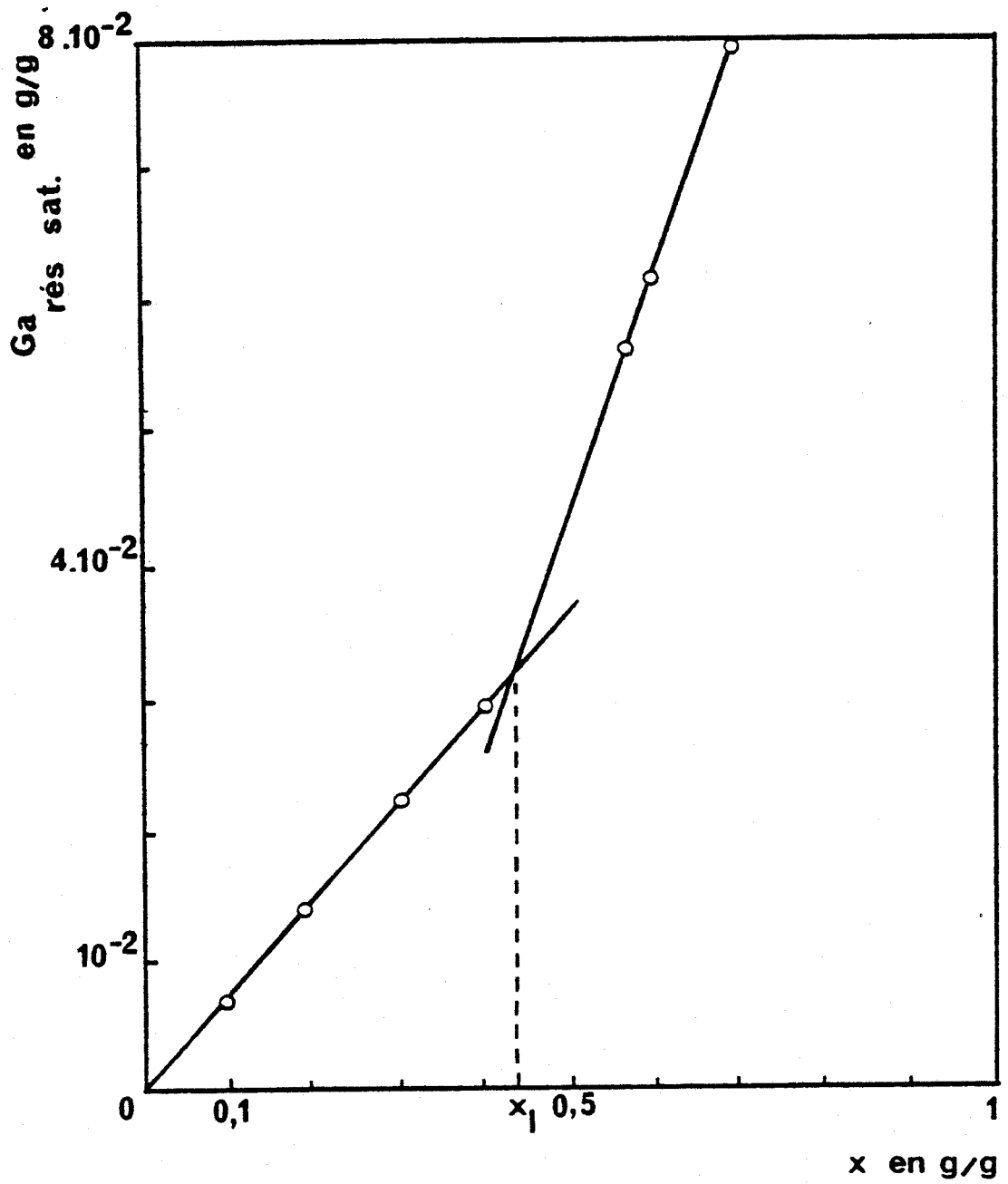


Figure 14 :

Variation de la quantité de gallium fixée au palier de saturation en fonction de la teneur en Kélex sur la résine XAD 7.



précisément l'apparition ou la non-apparition de l'espèce  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ .

Ainsi, si le dosage du sodium est effectué sur des résines imprégnées de teneurs respectives en Kélex de 0,3 g/g et 0,7 g/g (situées avant et après  $x_1$ ), on obtient la figure [15].

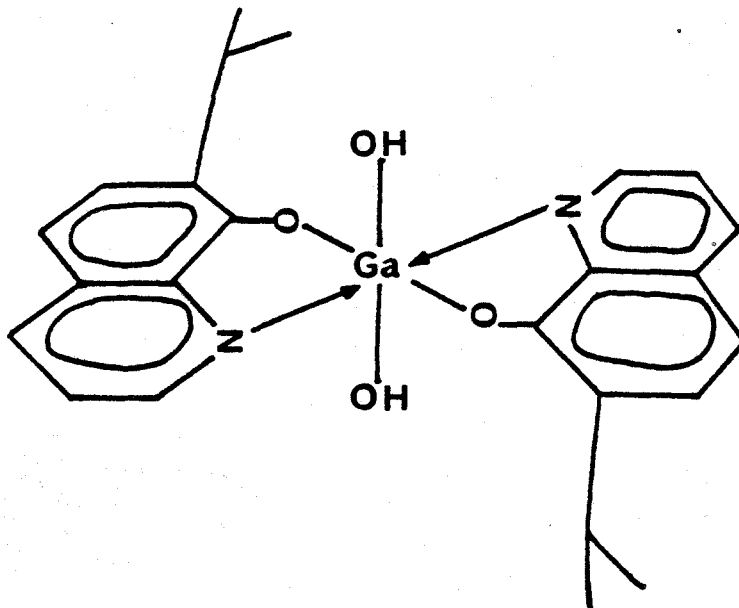
La résine à 0,3 g/g ne fixe que très partiellement le sodium ce qui montre la présence prédominante du complexe  $\text{GaL}_3$ . Le sodium ne participe pas à l'édifice atomique du complexe.

La résine à 0,7 g/g fixe quasiment autant de sodium que de gallium, ce qui montre que la neutralité électrique est obtenue grâce au sodium et que le complexe formé est bien du type  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ .

En résumé de ces résultats concernant la thermodynamique de l'extraction du gallium par le Kélex adsorbé sur la résine XAD 7 on a :

- pour des teneurs inférieures à  $x_1$  prédominance du complexe  $\text{GaL}_3$ ,
- pour des teneurs supérieures à  $x_1$  prédominance du complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-, \text{Na}^+$

Le schéma ci dessous donne une des formes de ce dernier complexe :



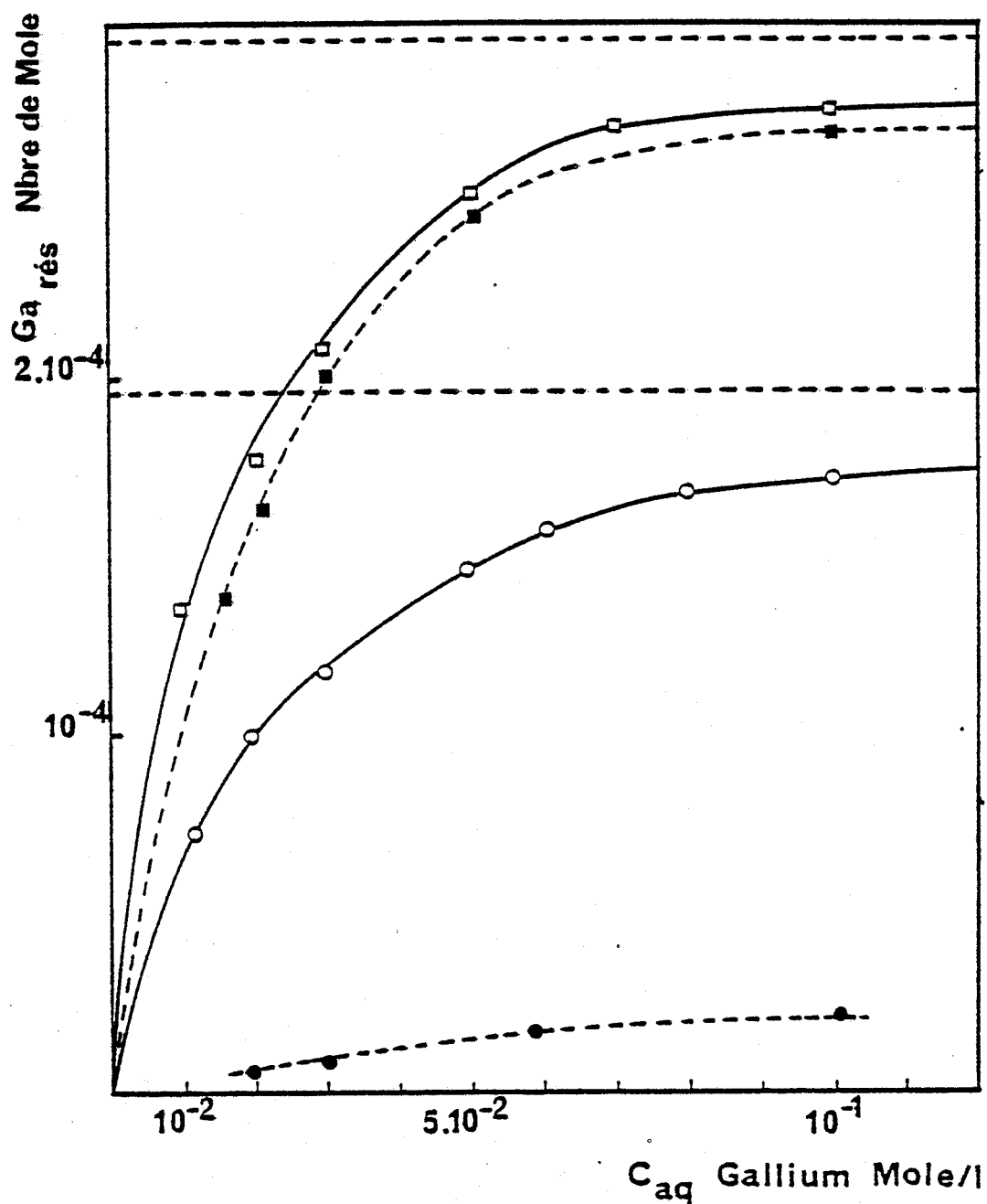


Figure 15 :

Fixation du sodium et du gallium sur deux résines imprégnées.

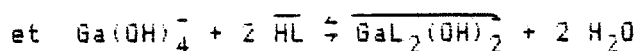
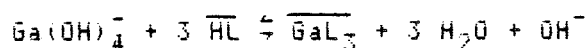
Résine à 0,3 g/g en Kélex :	○	gallium fixé
	●	sodium fixé.
Résine à 0,7 g/g en Kélex :	□	gallium fixé
	■	sodium fixé.

Température 25 °C ; polymère porteur XAD 7.

NaClO<sub>4</sub> : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.

### III) Discussion

Le passage d'un complexe  $\text{GaL}_3$  à un complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$  est une compétition entre :



Cependant la différence de comportement des résines à fortes et faibles teneurs en Kélex montre que cette compétition est fortement perturbée puisqu'elle conduit à la prédominance d'une espèce sur l'autre dans chaque domaine d'imprégnation. Ce phénomène reste difficilement explicable thermodynamiquement, tout au moins avec les modèles habituellement utilisés en chimie des solutions. Le changement de structure du complexe s'effectuant pour la valeur de recouvrement total par une monocouche de Kélex on peut penser que des phénomènes d'ordre stérique ou d'occupation des sites entrent en jeu. En effet, en deca de la teneur  $x_1 = 0,43$  q/q, les pores de la résine XAD 7, qui ont un diamètre moyen de 80 Å, ne sont pas complètement remplis par les molécules de Kélex. Il y a donc possibilité d'orientation dans les trois dimensions et la structure octaédrique à trois molécules de Kélex par atomes de gallium peut être obtenue. Dès que le recouvrement est total, donc au delà de  $x_1 = 0,43$  q/q en kélex, nous avons vu que le coefficient d'activité des molécules de Kélex était très proche de 1. Cela revient à considérer le kélex réparti comme un film de liquide pur monocouche. Les possibilités d'orientation tendront alors à se limiter à deux dimensions seulement. De fait le complexe formé sera plus facilement  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ . Bien entendu cette explication est très grossière mais peut aider à entrevoir le phénomène.

Si on admet que les complexes se forment de façon distinctes, il est possible d'obtenir une estimation des "constantes"  $k_1$  et  $k_2$  des équilibres précédents.

$$k_1 = \frac{\gamma_3 \cdot \overline{(\text{GaL}_3)} \cdot (\text{OH}^-)}{\gamma^3 \cdot (\text{HL})^3 \cdot (\text{Ga}(\text{OH})_4^-)}$$

et

$$k_2 = \frac{\gamma_2}{\gamma^2} \cdot \frac{(\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-)}{(\text{HL})^2 \cdot (\text{Ga}(\text{OH})_4^-)}$$

en posant  $\gamma_2$  et  $\gamma_3$  coefficients d'activite de  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$  et de  $\text{GaL}_3$  adsorbés.

Dans ces expressions figure la concentration (HL) de la forme non ionisée du kélex qui, compte tenu des résultats obtenus en extraction liquide-liquide, est nettement prédominante, même aux pH très basiques.

En notant par :

$c_0$  : concentration du gallium, initialement introduite en phase aqueuse (mole/L),

$c_{eq}$  : concentration de Ga en phase résine, à l'équilibre (mole/kg),

$c_1$  : concentration initiale en kélex adsorbé (mole/kg),

$v$  : volume de phase aqueuse (ml),

$m$  : masse de polymère porteur (g),

$R$  : rendement de fixation,

on obtient, par l'intermédiaire des équations de bilan :

$$k_1 / (\text{OH})^- = \frac{\gamma_3}{\gamma^3} \cdot \frac{1}{(c_1 - 3 \cdot c_{eq})^3} \cdot \frac{R}{1 - R} \cdot \frac{v}{m}$$

De même on écrira :

$$k_2 = \frac{\gamma_2}{\gamma^2} \cdot \frac{1}{(c_1 - 2 \cdot c_{eq})^2} \cdot \frac{R}{1 - R} \cdot \frac{v}{m}$$

Pour l'estimation de  $k_1$  et  $k_2$  nous nous sommes placés à des teneurs en kélex correspondant :

- au recouvrement complet de la surface du porteur par une première couche de kélex ( $x_1 = 0,43$  g/g),

- à la formation complète du deuxième film de kélex ( $x_1' = 0,95$  g/g),  
car il faut remarquer que :

- d'après nos conventions les coefficients d'activité sont toujours pris égaux à l'unité pour un recouvrement complet de la surface de la résine,

- pour le Kélex, nous avons vu que ce recouvrement était obtenu pour les deux teneurs  $x_1$  et  $x'_1$ . Or à ces valeurs les complexes formés avec le gallium seront nécessairement d'une manière statistique dans un état de recouvrement complet de la résine, c'est à dire qu'il se comporteront comme le complexe pur uniformément réparti sur la surface de la résine ou sur la première couche de molécules adsorbées.

Les coefficients d'activité en phase solide seront donc pris à ces teneurs égaux à l'unité.

Pour la teneur  $x_1$ , à laquelle est associée la formation de  $\text{GaL}_3$ , les résultats expérimentaux ( $c_0 = 10^{-2}$  mole/L ;  $c_{\text{eq}} = 0,158$  mole/kg ;  $c_1 = 1,44$  mole/kg ;  $R = 0,91$  ;  $v = 20$  ml ;  $m = 0,41$  g) conduisent à :

$$\log k_1 = 3,28$$

tandis qu'à la teneur  $x'_1$  on obtient pour  $c_0 = 10^{-2}$  mole/L ;  $c_{\text{eq}} = 0,419$  mole/kg ;  $c_1 = 3,18$  mole/kg ;  $R = 0,99$  ;  $v = 20$  mL ;  $m = 0,186$  g la valeur :

$$\log k_2 = 3,25$$

Les valeurs de ces "constantes" indiquent une chélation importante par le Kélex aux concentrations de l'étude.

Cependant, elles ne peuvent être prises comme des constantes conventionnelles puisqu'elles ne sont valables que pour des domaines d'imprégnation donnés, c'est à dire qu'elles ne correspondent nullement à une coexistence réelle de  $\text{GaL}_3$  et de  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ . Dans ces conditions, il est certain que la formation des espèces doit être gouvernée par des phénomènes d'ordre stérique ou cinétique.

#### IV) Etude de la fixation du gallium en présence d'additifs

L'imprégnation simultanée de plusieurs composés est possible s'ils ont les propriétés requises évoquées précédemment dans la partie bibliographique pour réussir une bonne imprégnation. En particulier, il faut que ces composés aient

une affinité plus grande pour le polymère support que pour l'eau.

L'intérêt d'une coimprégnation Kélex et additifs est d'améliorer la mouillabilité du support imprégné, c'est à dire de favoriser la pénétration de l'eau dans le polymère porteur.

Pour une imprégnation du Kélex et de deux autres additifs, les quantités imprégnées sont calculées en absence d'eau par :

$$m = m_0 \cdot (1 + x + x_1 + x_2)$$

ou  $x = m_{HL}/m_0$ ,  $x_1 = (\text{masse du composé } i)/m_0$ ,  $m$  masse de résine imprégnée et  $m_0$  masse de résine sèche.

Il vient d'autre part :

$$x_1 = m_1/m \cdot (1 + x + x_1 + x_2)$$

et

$$x_2 = m_2/m \cdot (1 + x + x_1 + x_2)$$

#### a) Kélex et alcools

En extraction liquide-liquide du gallium par le Kélex, l'ajout d'alcool dans la phase organique permet d'obtenir une amélioration sensible des propriétés extractives du Kélex<sup>(45)</sup>. Il semblait donc intéressant de fabriquer des supports imprégnés par du Kélex et par de l'alcool. L'alcool utilisé doit être peu volatil afin qu'il reste bien sur la résine avec le Kélex lors de l'imprégnation, et peu soluble dans l'eau pour éviter les pertes par solubilité lors de l'utilisation des supports. Pour ces raisons nous avons utilisé l'octanol en premier lieu.

La teneur en Kélex a été choisie de 0,55 g/g, c'est à dire au dessus de  $x_1$  puisque l'extraction est plus importante dans ce domaine par formation du complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ . Les quantités d'alcool fixées sur la résine XAD 7 étaient de 5%, 10% et 15% en poids par rapport à la résine.

Les isothermes expérimentales à 25°C sont données sur la figure [16]. Pour les faibles concentrations aqueuses en gallium ( $c_{aq} \text{ Ga} < 3 \cdot 10^{-2}$  mole/L), la quantité de gallium fixé par les supports imprégnés est nettement plus grande

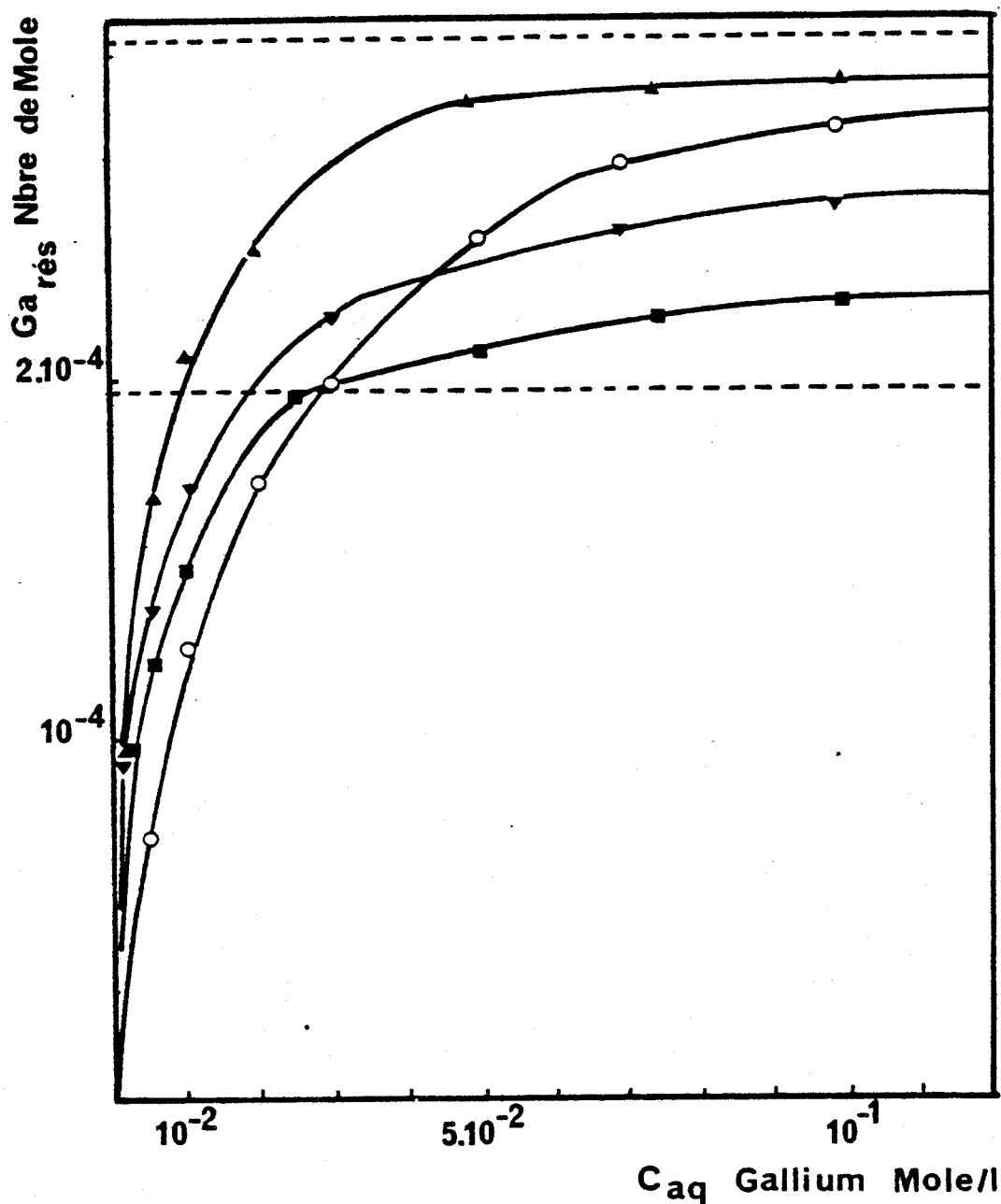


Figure 16 :

Isothermes de distribution du gallium entre la phase aqueuse et la phase adsorbée.

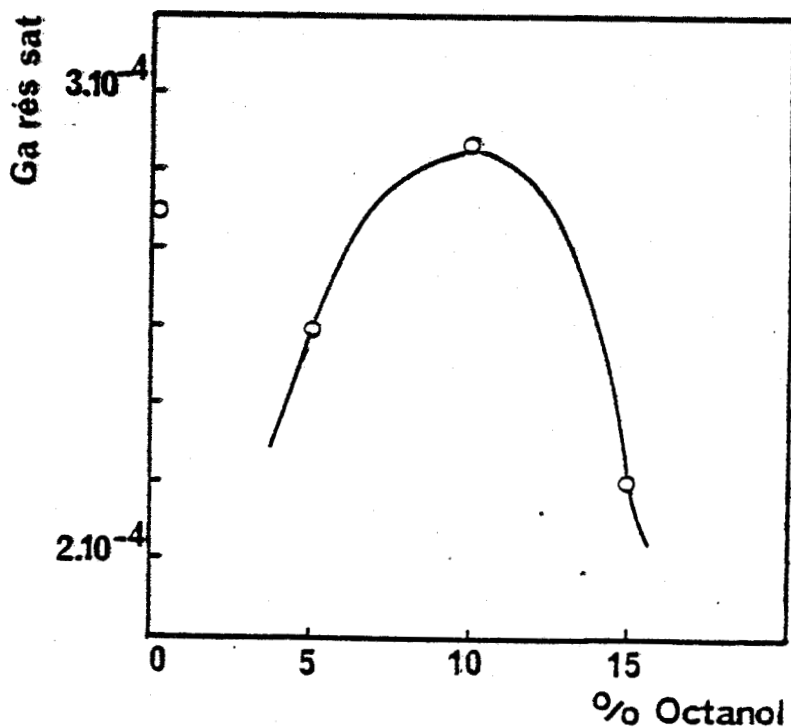
Présence d'octanol en additif.

- Kélex seul
- ▼ octanol 5% en poids
- ▲ octanol 10% en poids
- octanol 15% en poids

Teneur en Kélex 0,55 g/g ; résine XAD 7.  $\text{NaClO}_4$  : 1,5 M ;  $\text{NaOH}$  : 3,5 M.

en présence d'octanol par rapport aux résines imprégnées de Kélex uniquement. Par contre, après  $3.10^{-2}$  mole/L en gallium aqueux, seule la résine contenant 10% d'octanol améliore la fixation du gallium.

Il est intéressant de remarquer que la quantité de gallium extrait par la résine dépend de la teneur en alcool, et passe par un maximum autour de 10% en octanol (voir schéma ci dessous) :

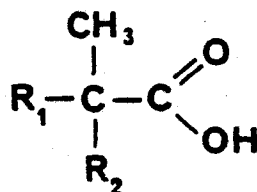


Ce phénomène d'effet maximum se retrouve souvent lorsqu'il y a synergie entre deux composés. Dans la suite de cet exposé, on utilisera également le n-décanol.

#### b) Kélex et acides carboxyliques

Le procédé industriel de récupération du gallium dans les lessives d'aluminates utilise le n-décanol et le Versatic 11 comme additifs dans la phase organique. L'effet de ces deux produits est d'augmenter la vitesse d'extraction du gallium par le Kélex. Le Versatic 11 est un acide carboxylique de formule moyenne :





$$R_1 + R_2 = 14$$

Nous avons coimprégné le Kélex et ces deux composés sur le support XAD 7 et formé les résines imprégnées suivantes :

par gramme de résine sèche :

résine a	0,55 g de Kélex-0,05 g de Versatic
résine b	0,55 g de Kélex-0,1 g de n-décanol
résine c	0,55 g de Kélex-0,1 g de n-décanol-0,05 g de Versatic

Les proportions des trois produits dans le cas de la résine c sont celles qui ont été retenues en extraction liquide-liquide.

Les courbes expérimentales sont présentées figure [17].

Comme pour les supports imprégnés comprenant de l'octanol en additif du Kélex, l'extraction du gallium est améliorée pour des concentrations en gallium aqueux faibles, mais elle devient rapidement moins bonne que le Kélex seul aux concentrations plus fortes en gallium, pour deux résines sur trois. Il semble que la combinaison n-décanol et Versatic soit nécessaire pour obtenir un effet thermodynamique observable.

En résumé, l'effet des additifs étudiés sur la thermodynamique de fixation reste, comme en extraction liquide-liquide, assez faible.

#### V) Extraction de l'aluminium par le système Kélex-XAD 7

##### a) Rendement d'extraction

La concentration aqueuse en aluminium dans les lessives Bayer est de 1,53 M. Pour que l'extraction du gallium soit sélective vis à vis de celle de l'aluminium il faut que les rendements en aluminium soit faibles par rapport à ceux du gallium dans les mêmes conditions. On voit sur la figure [18] que le rendement en aluminium ne dépasse pas 25% pour les deux résines considérées (0,3 g/g et 0,7 g/g). Cette première condition est remplie.

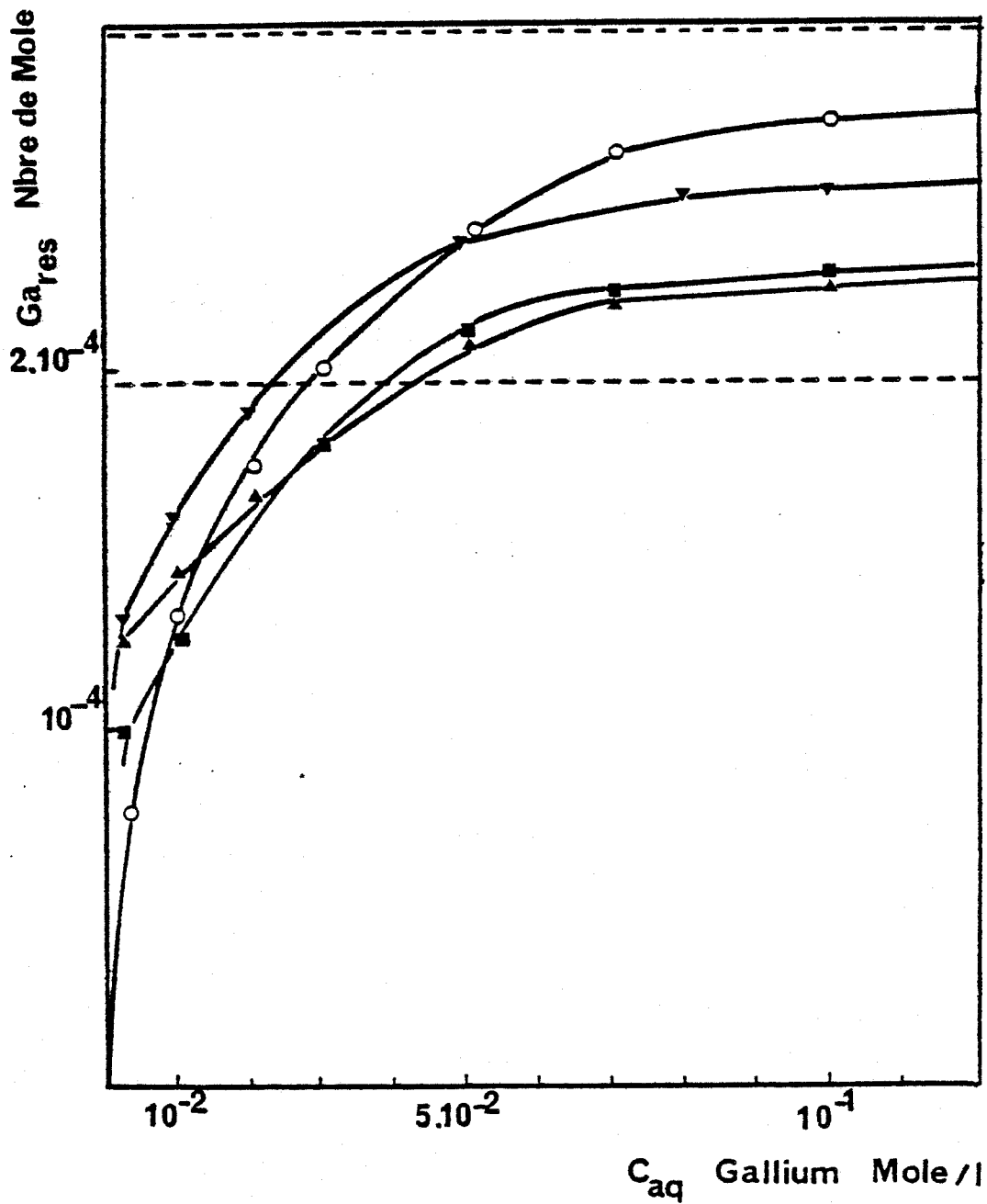


Figure 17 :

Isothermes de distribution du gallium entre la phase aqueuse et la phase adsorbée.  
Présence d'additifs industriels. Teneur en Kélex 0,55 g/g.

- Résine a
- ▲ Résine b
- ▼ Résine c.

$\text{NaClO}_4$  : 1,5 M ;  $\text{NaOH}$ : 3,5 M.

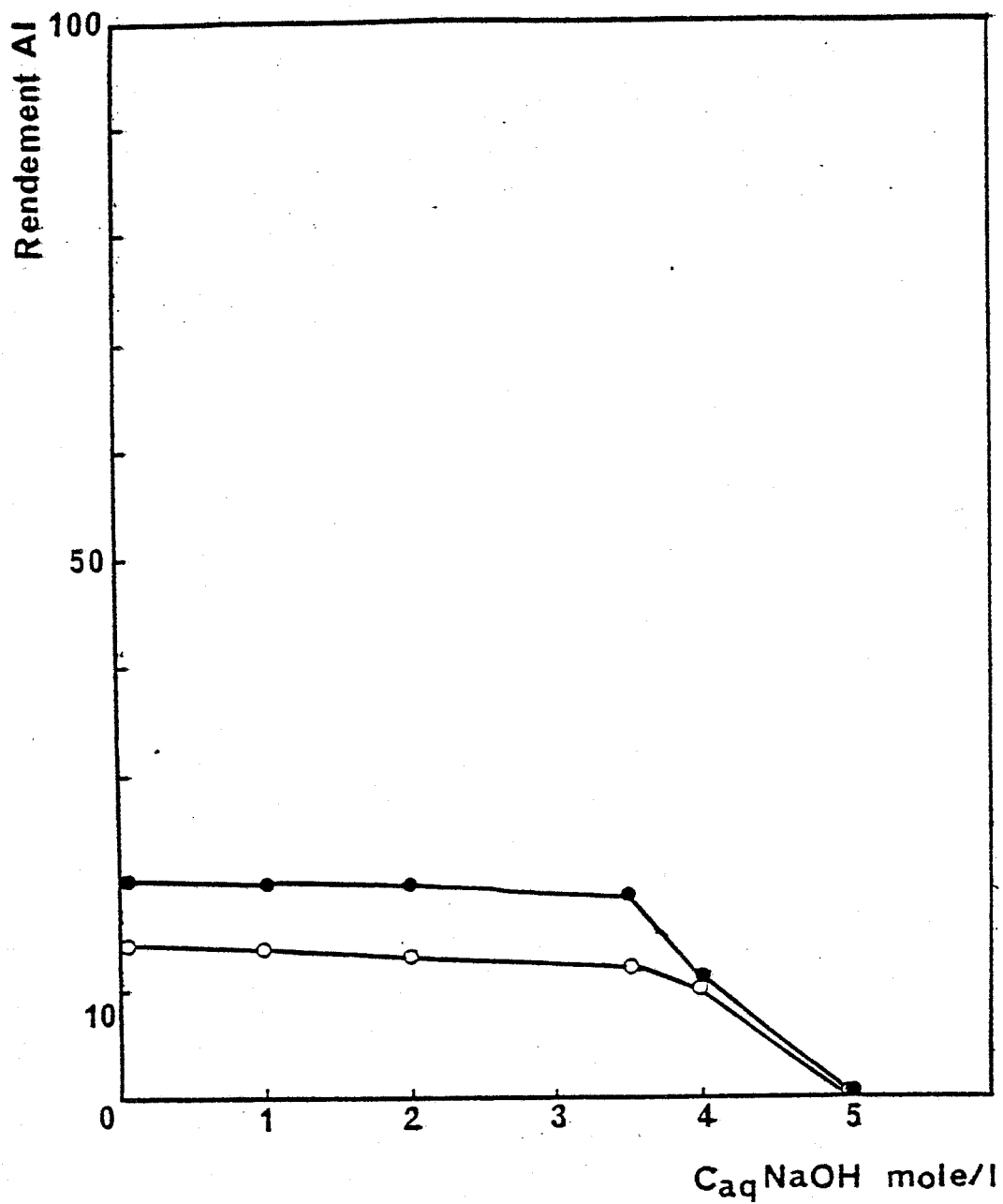


figure 18 :

Rendement de l'aluminium en milieu alcalin à 25 °C.

Résine XAD 7 ; teneurs en Kélex :

- 0,3 g/g
- 0,7 g/g.

## b) Isothermes de distribution de l'aluminium entre la phase aqueuse et la phase résine

Afin de voir si le complexe aluminium-Kélex formé sur la résine imprégnée est du type  $AlL_3$ ,  $AlL_2(OH)_2^-$  ou autre, le tracé des isothermes de distribution a été effectué. Comme la fixation de  $Al(III)$  est faible d'après les courbes de rendement vues plus haut, c'est le dosage du sodium fixé sur la résine qui permet de préciser la nature du complexe formé.

La figure [19] donne les courbes expérimentales.

Le palier de saturation théorique correspondant au complexe  $AlL_3$  (en pointillés sur le schéma), n'est ni atteint ni dépassé, que ce soit pour des teneurs fortes ou faibles sur la résine. Le dosage du sodium montre que nous sommes en présence de  $AlL_3$  car le complexe fixé sur la résine n'est pas anionique. Le changement de complexe observé pour le gallium lors du passage de la teneur  $x_1$  ne se produit pas avec l'aluminium.

Cette mauvaise chélation de l'aluminium est certainement due au fait que le cation  $Al^{3+}$  est très petit (0,5 Å de rayon ionique) et la "cage" formée par les molécules de Kélex autour du cation a un volume plus grand que le volume occupé par  $Al^{3+}$  qui est de fait peu complexé.

Le gallium se situe dans la classification périodique sous l'aluminium et au dessus de l'indium. L'indium a un rayon ionique supérieur à celui du gallium (0,81 Å). Comment sera-t-il fixé par notre système imprégné? Deux possibilités sont envisageables :

- une fixation très bonne si on relie la capacité de fixation avec l'ordre de croissance des rayons ioniques ; On peut même envisager la création d'un complexe 1-1 avec le Kélex adsorbé,

- une fixation médiocre si l'on considère que le volume de la cage de Kélex sera trop petit pour permettre la chélation de l'indium(III) qui est un gros cation.

## c) rendement d'extraction de l'indium

La figure [20] donne le rendement d'extraction de l'indium pour différentes concentrations en soude.

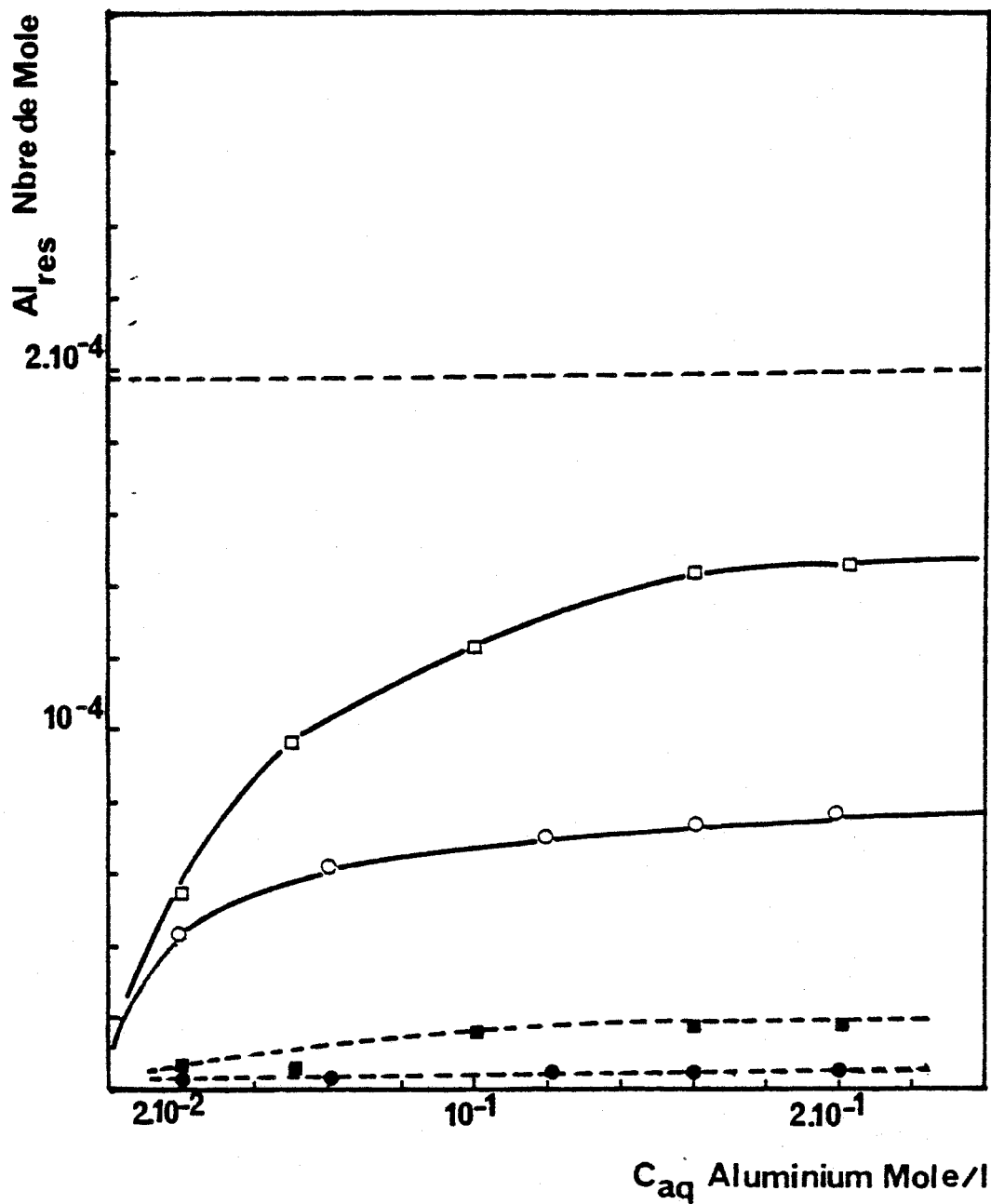


Figure 19 :

Isothermes de distribution de l'aluminium entre les deux phases. Fixation du sodium.

Résine à 0,3 g/g en Kélex :    ○    aluminium fixé    ●    sodium fixé  
 Résine à 0,7 g/g en Kélex :    □    aluminium fixé    ■    sodium fixé

Température 25 °C ; nombre de mole de Kélex adsorbé :  $5,91 \cdot 10^{-4}$

NaOH : 3,5 M.

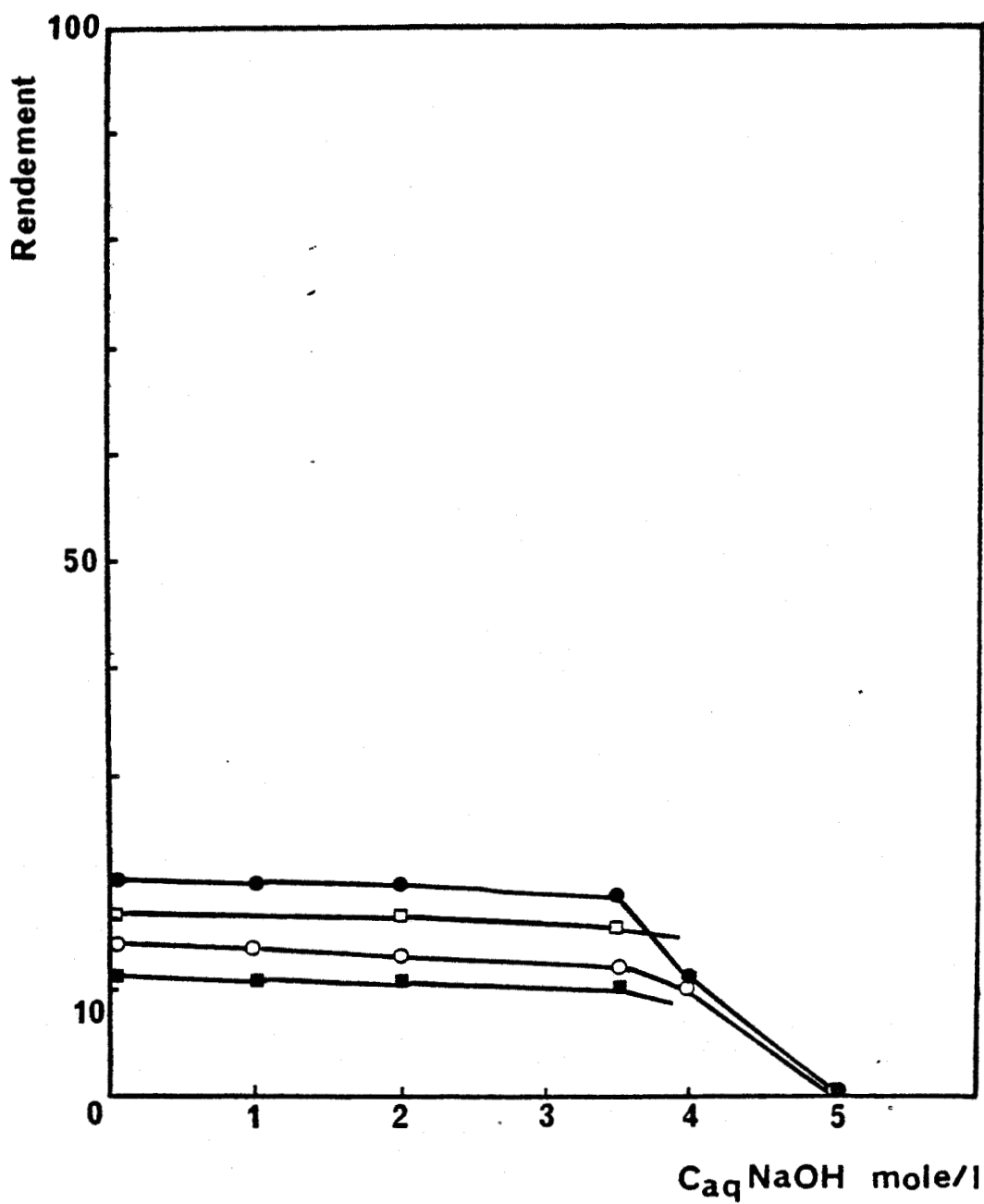


Figure 20 :

Rendement d'extraction de l'indium en milieu alcalin à 25 °C.

Résine XAD 7 ; teneurs en Kélex :

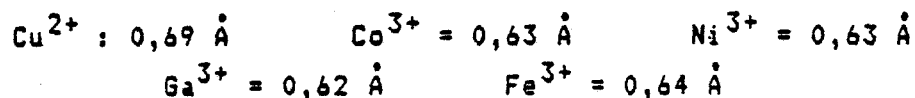
■ 0,3 g/g

□ 0,7 g/g.

L'indium est fixé comme l'aluminium ce qui veut dire que le complexe formé est  $InL_3$  et qu'il est peu stable. Nous sommes donc en présence d'un cation trop gros pour pouvoir être bien chélaté par le Kélex adsorbé. Il ressort de ce résultat que le gallium correspond à la taille idéale de cation pour former un coordinat très stable avec les molécules de Kélex. Les cations métalliques ayant un rayon ionique du même ordre de grandeur que celui du gallium devraient former avec les molécules de Kélex un complexe stable et le rendement de chélation devrait être élevé.

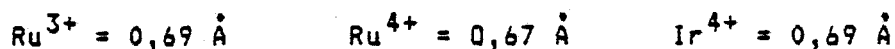
On a vu que la molécule de Kélex était utilisée pour extraire en extraction liquide-liquide ou sur résine, les métaux suivants :  
cuivre, cobalt, nickel, gallium, fer principalement.

Or les rayons ioniques de ces cations sont :



Ils sont tous de l'ordre de grandeur du rayon ionique du gallium.

On pourrait penser que les cations donnés ci après seront, d'après leur rayon ionique, aussi bien extraits par le Kélex :



Cette propriété est à vérifier expérimentalement et sort du cadre de notre étude, mais pourrait s'avérer intéressante tant en extraction liquide-liquide qu'en résine imprégnée.

D'autre part, dans la solution Bayer initiale d'autres cations sont présents. Ce sont principalement ceux donnés ci dessous avec leur pourcentage par rapport au gallium et leur rayon ionique en angstrom :

Fe 7%	Cu < 3%	Zn 2,5%	Mo 57%	V 33%
0,69	0,7	0,74	0,62	0,74

As 8,3%	Pb 0,6%	Ni 0,6%	Co 0,6%
0,47	0,84	0,63	0,63

D'après ce que l'on vient de voir les cations qui pourraient être extraits sont :  $Fe^{3+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Ni^{3+}$  et  $Co^{3+}$ . Le molybdène ne sera pas extrait car le Kélex est bidentate et le complexe n'est pas décrit dans la littérature. La fixation des trois cations restants n'est pas très grave du fait de leur faible pourcentage par rapport au gallium. Des expériences pourraient être faites dans cette voie pour vérifier ces hypothèses.

De cette étude de la fixation de l'aluminium par le système imprégné (et accessoirement de l'indium), il ressort que le cation  $Al^{3+}$  est fixé moins facilement que le cation  $Ga^{3+}$  pour des raisons stériques. On peut donc envisager une sélectivité importante de notre système imprégné en faveur du gallium en présence d'aluminium.

## VI) Etude de la fixation du gallium en milieu aluminat de sodium

### a) Isothermes de distribution du gallium entre les deux phases

Dans les lessives Bayer, le gallium est à l'état de traces par rapport à la concentration aqueuse de soude (3,5 M) et d'aluminium (1,53 M). Les isothermes ont été tracées dans ce milieu selon la même méthode que dans le milieu soude-perchlorate vu plus haut. Les courbes expérimentales obtenues pour plusieurs teneurs en Kélex sont données figure [21].

Le comportement du système Kélex-XAD 7 est différent de celui observé en milieu perchlorate. Le palier théorique correspondant au palier  $GaL_3$  n'est dépassé par aucune résine, quelle que soit sa teneur en Kélex. Ce phénomène peut être expliqué de plusieurs façons. Tout d'abord, l'aluminium présent en quantités considérables dans le milieu peut être complexé par les molécules de Kélex et empêcher la formation du chélate  $GaL_2(OH)_2^-$  par formation de  $AlL_3$  et de  $GaL_3$ .

L'aluminium peut avoir un comportement différent et laisser possible la formation de  $GaL_2(OH)_2^-$ , mais abaisser simplement la fixation du gallium par consommation du Kélex pour former  $AlL_3$ . Cette seconde possibilité serait exploitable industriellement car la consommation de Kélex serait moindre que lors de la formation de  $GaL_3$ .

### b) Courbes de fixation du sodium et de l'aluminium



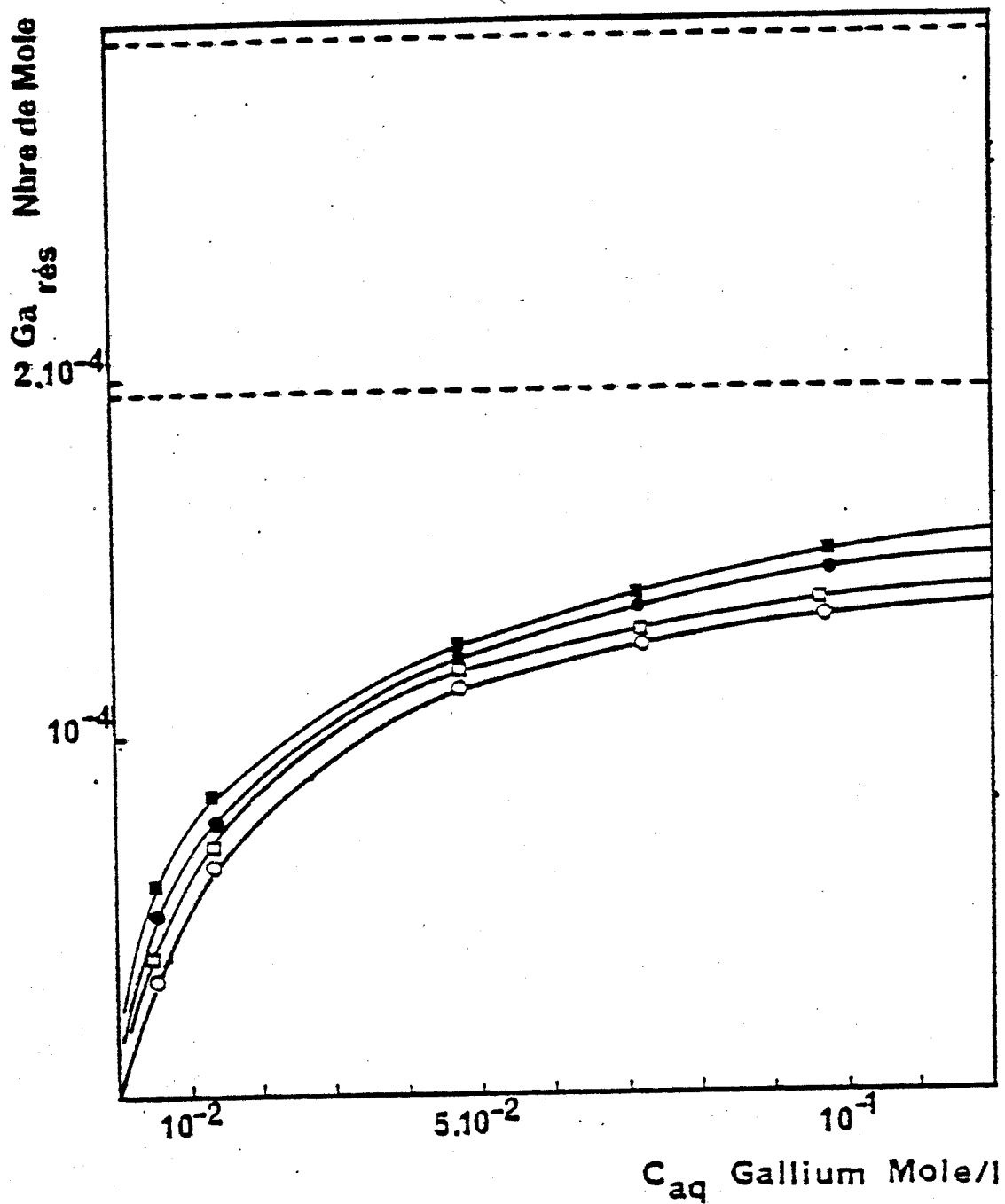


Figure 21 :

Isothermes de distribution du gallium. Milieu aluminat de sodium 1,5 M.

Teneurs en Kélex sur la résine XAD 7 :

- |   |          |   |          |
|---|----------|---|----------|
| ○ | 0,1 g/g  | □ | 0,3 g/g  |
| ● | 0,55 g/g | ■ | 0,7 g/g. |

NaOH : 3,5 M.

Le suivi de la fixation du sodium et de l'aluminium lors de la fixation du gallium par la résine imprégnée peut donner des renseignements sur plusieurs points. Quel est le ou les complexes du gallium formés? Comment est retenu l'aluminium par rapport au gallium? En quelles proportions? Etc... Les courbes expérimentales sont présentées figure [22] et [23] pour deux teneurs en Kélex supérieure et inférieure à  $x_1$ .

#### 1) Résine de teneur inférieure à $x_1$ (figure [22])

La résine choisie a une teneur de 0,3 g/g en Kélex. La courbe de fixation de l'aluminium et du sodium présente plusieurs particularités : le sodium n'est que très peu fixé par rapport au gallium ce qui indique la présence prédominante de  $\text{GaL}_3$ . Ce résultat est similaire à celui observé en milieu soude-perchlorate. La fixation de l'aluminium qui est très importante pour les faibles concentrations en gallium, chute rapidement au fur et à mesure que la fixation du gallium augmente, c'est à dire quand la concentration aqueuse de gallium augmente. Il y aurait donc fixation rapide de l'aluminium et formation de  $\text{AlL}_3$ , et au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en gallium, le complexe aluminium-Kélex serait remplacé par le complexe gallium-Kélex par formation préférentielle de  $\text{GaL}_3$ .

#### 2) Résine de teneur supérieure à $x_1$ (figure [23])

La résine utilisée avait une teneur de 0,7 g/g en Kélex. Elle présente elle aussi des propriétés remarquables quant à la fixation des différents cations. Deux zones de concentrations aqueuses en gallium apparaissent. Dans les deux cas, le palier de saturation théorique correspondant à  $\text{GaL}_3$  n'est pas dépassé. Dans le premier domaine situé pour des concentrations en gallium inférieures à  $5 \cdot 10^{-2}$  mole par litre, la fixation du sodium est très proche de celle du gallium. Il y a formation du complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ . L'aluminium chélaté par les molécules de Kélex reste à une concentration variant très faiblement avec la concentration aqueuse de gallium. La comparaison avec la fixation de l'aluminium par la résine précédente montre qu'une quantité moindre d'aluminium est fixée sur ce palier.

Dans le second domaine de concentrations aqueuses en gallium, la rétention de l'aluminium et du sodium montre une chute nette. Le sodium étant de moins en moins fixé, on peut en déduire qu'il y a disparition progressive du

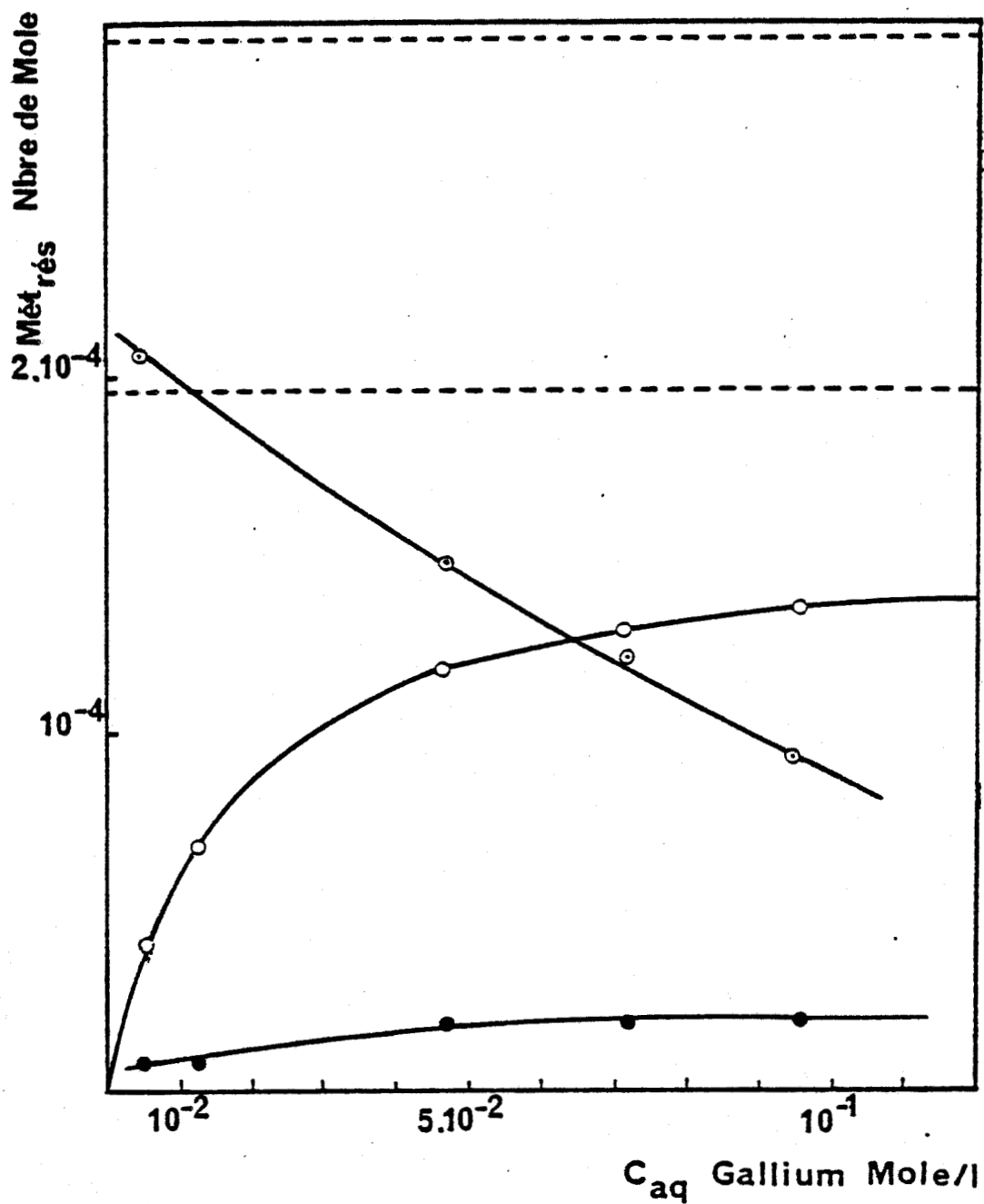


Figure 22 :

Fixation de l'aluminium et du sodium  
sur la résine XAD 7 imprégnée par 0,3 g/g en Kélex.

- gallium
- ⊙ aluminium
- sodium.

- Aluminat de sodium : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M ; température 25 °C.

Nombre de mole de Kélex adsorbé :  $5,91 \cdot 10^{-4}$

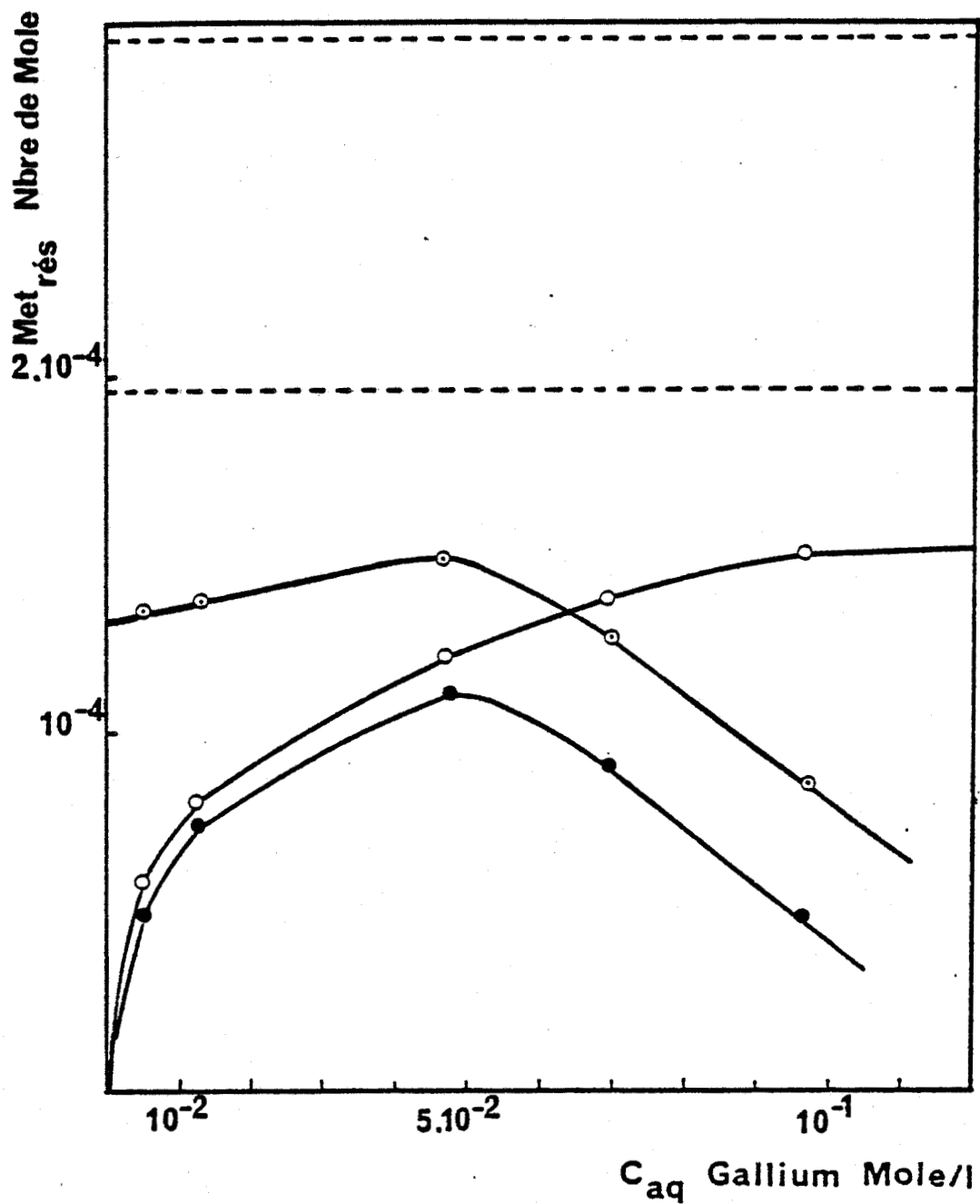


Figure 23 :

Fixation de l'aluminium et du sodium  
sur la résine XAD 7 imprégnée par 0,7 g/g en Kélex.

- gallium
- ⊙ aluminium
- sodium.

Aluminate de sodium : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M ; température 25 °C.

Nombre de mole de Kélex adsorbé :  $5,91 \cdot 10^{-4}$

complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$  et apparition du complexe  $\text{GaL}_3$  pour les fortes concentrations en gallium aqueux. Ce résultat est en opposition complète avec les résultats habituels obtenus en extraction liquide-liquide.

La monocouche de Kélex sur la résine XAD 7 se situe à 0,43 g/g de Kélex. La résine utilisée en second lieu ( $x \approx 0,7$  g/g) dépasse cette teneur. Si l'on calcule le nombre de moles de gallium que peut fixer la monocouche de Kélex dans les conditions de l'expérience en considérant le complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ , on trouve, compte tenu des molécules de Kélex fixant l'aluminium, une valeur de  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mole de  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ . La courbe expérimentale nous montre que c'est à partir de  $10^{-4}$  mole de ce complexe que le complexe  $\text{GaL}_3$  commence à apparaître. On peut penser que lorsque les molécules de Kélex de la seconde couche forment des complexes avec le gallium en présence d'aluminium il y a formation de  $\text{GaL}_3$  dans toute la résine. Cela voudrait dire que le complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$  se forme toujours aux faibles concentrations aqueuses en gallium mais se transforme en complexe  $\text{GaL}_3$  pour les résines de teneur inférieure à  $x_1$  (c'est à dire n'ayant pas une monocouche de molécules de Kélex complète), et reste stable pour les résines ayant un recouvrement partiel de la monocouche (teneur supérieure à  $x_1$ ) jusqu'à la valeur de fixation de  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mole, puis se transforme en  $\text{GaL}_3$  avec l'augmentation de la concentration aqueuse en gallium.

Si l'on regarde le comportement des deux résines pour la concentration aqueuse en gallium correspondant à la concentration dans les lessives Bayer (environ  $10^{-2}$  mole par litre), on voit qu'il y aura intérêt à travailler avec la résine de teneur supérieure à  $x_1$  puisque le complexe est  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ .

### c) Rapport de fixation entre le gallium et l'aluminium

Le rapport de fixation entre le gallium et l'aluminium permet d'obtenir l'affinité de la résine imprégnée pour l'un ou l'autre des métaux. Pour que la résine imprégnée considérée soit intéressante pour la séparation du gallium et de l'aluminium il est nécessaire que ce rapport soit le plus grand possible. Le rapport de fixation est donné par la formule suivante en nombre de moles :

$$R_{\text{Ga/Al}} = \frac{\frac{n_{\text{rés. Ga}}}{n_{\text{ini. Ga}}}}{\frac{n_{\text{rés. Al}}}{n_{\text{ini. Al}}}} \cdot 100$$

C'est le rapport des rendements de fixation en gallium et en aluminium. La figure [24] donne la variation de  $R_{Ga/Al}$  en fonction de la concentration aqueuse de gallium. Elle permet de connaître pour toute concentration aqueuse de gallium (et pour une concentration constante en aluminium de 1,53 M), la sélectivité du système imprégné Kélex-XAD 7 (deux résines sont utilisées).

Dans tous les cas la fixation du gallium est de plus de vingt fois plus grande que celle de l'aluminium quelle que soit la teneur et la résine imprégnée. La résine de forte teneur a un rapport de sélectivité très important surtout aux faibles concentrations aqueuses en gallium.

Pour la concentration Bayer ( $10^{-2}$  mole par litre), la sélectivité est d'environ 120 en faveur du gallium. Donc dès la fixation du gallium par la résine imprégnée à 0,7 g/g la séparation est effective. Comme de plus la déséparation des cations de la résine s'effectue en deux étapes séparées, en premier déséparation de l'aluminium (et du sodium) par l'acide sulfurique 1 M, suivi par la déséparation du gallium par l'acide sulfurique 2 M, la séparation et la concentration du gallium sera très importante.

Par exemple 50 g de résine à 0,7 g/g en Kélex comporte  $6,86 \cdot 10^{-2}$  mole de Kélex sur ses pores. Pour une concentration aqueuse en gallium de  $10^{-2}$  mole par litre et 1,53 M en aluminium elle captera selon le rapport de fixation :

$$\begin{aligned} &1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mole de gallium} \\ &1,84 \cdot 10^{-2} \text{ mole d'aluminium} \end{aligned}$$

Comme la solution en gallium est  $10^{-2}$  mole par litre il a fallu en introduire 1,58 litres pour saturer la résine ; si la déséparation s'effectue en mettant en contact les 50 g de résine chargée avec  $50 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique 2 M, on obtiendra à l'arrivée une solution de gallium de concentration  $3 \cdot 10^{-1}$  mole par litre (facteur de concentration 30).

#### d) Isothermes de distribution du gallium : présence d'additifs

Les isothermes ont été faits en milieu aluminaté de sodium avec les deux résines imprégnées de Kélex et d'additifs qui donnent les meilleures fixations du gallium en milieu perchlorate de sodium. Ces résines sont constituées de

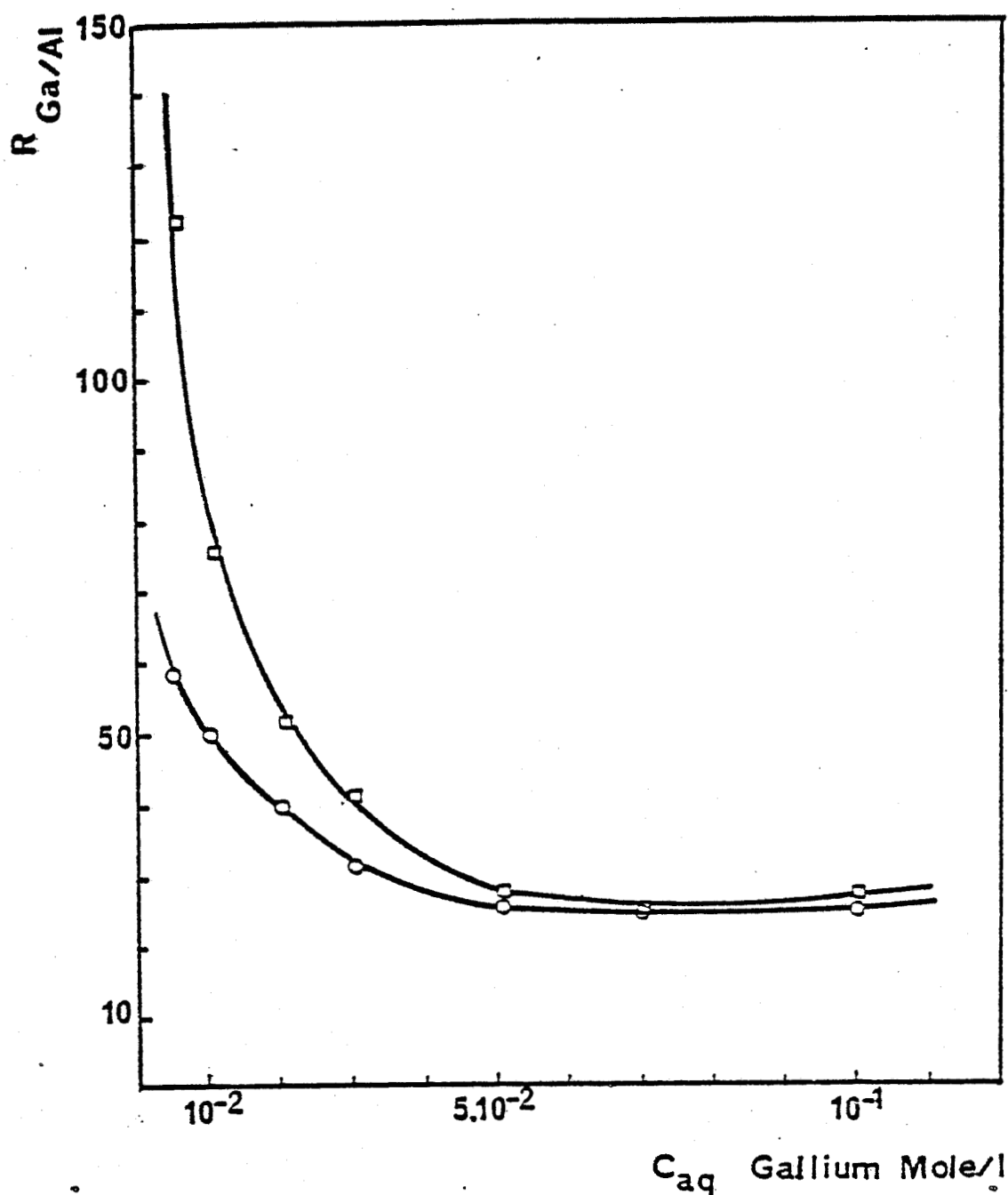


Figure 24 :

Variation du rapport de fixation entre le gallium et l'aluminium  $R_{Ga/Al}$  en fonction de la concentration aqueuse en gallium.

- Résine à 0,3 g/g en Kélex
- Résine à 0,7 g/g en Kélex.

Aluminate de sodium : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M ; température 25 °C.

0,55 g de Kélex par gramme de résine et de :

résine R <sub>1</sub>	10% en poids de n-décanol + 5% en poids de Versatic
résine R <sub>2</sub>	10% en poids d'octanol

La figure [25] donne les points expérimentaux à 25 °C.

L'amélioration de l'extraction est très marquée pour les deux résines par rapport à la résine de teneur en Kélex 0,55 g/g. Le palier théorique correspondant au complexe GaL<sub>3</sub> n'est pas dépassé ici encore. La présence d'additifs doit faciliter la pénétration du gallium dans les pores de la résine et améliorer l'extraction, mais les complexes formés doivent être similaires à ceux observés sans additifs.



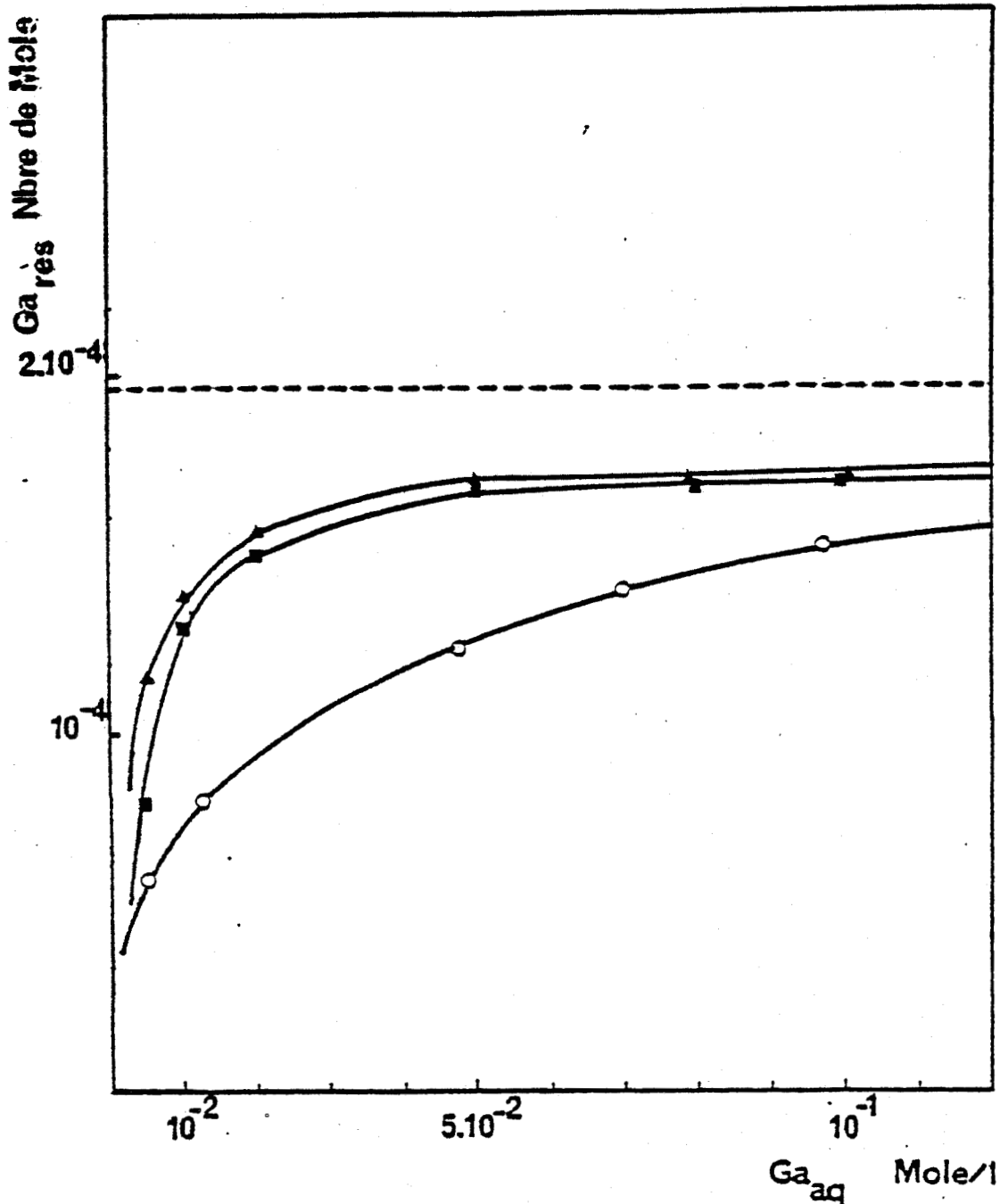


Figure 25 :

Isothermes de distribution du gallium. Milieu aluminat de sodium 1,5 M.

Présence d'additifs.

Teneur en Kélex : 0,55 g/g.

- Kélex seul
- ▲ Résine R<sub>1</sub>
- Résine R<sub>2</sub>

Aluminat de sodium : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M ; température 25 °C.

## CHAPITRE 5

### ETUDE CINÉTIQUE DE LA FIXATION DU GALLIUM PAR RESINES IMPREGNEES

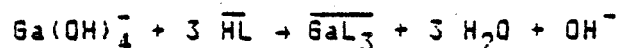
#### 1) Etude cinétique en milieu soude-perchlorate

Comme dans l'étude thermodynamique de la fixation du gallium la cinétique de fixation est étudiée dans cette première partie sans aluminium, en milieu perchlorate de sodium 1,5 M, et pour des résines de différentes teneurs en Kélex. Les méthodes expérimentales sont données en annexe.

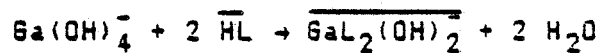
Le nombre de moles de gallium en phase aqueuse était environ dix fois plus faible que le nombre de moles de Kélex adsorbé pour obtenir des rendements d'extraction de 100%.

#### a) Vitesse d'extraction du gallium

Rappelons que les réactions de chélation du gallium par le Kélex adsorbé sont pour les teneurs inférieures à  $x_1$  :



et pour les teneurs supérieures à  $x_1$  :



Les teneurs en Kélex étudiées ont été choisies de part et d'autre de cette valeur  $x_1$ , soit : 0,3 g/g, 0,55 g/g, 0,7 g/g. La figure [26] représente les courbes expérimentales. La résine imprégnée de teneur 0,3 g/g a une vitesse d'extraction du gallium un peu plus rapide que les deux autres. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le coefficient d'activité du Kélex sur la résine  $\gamma$  est de 2,5 environ alors que sur les autres résines étudiées il est de l'ordre de 1.

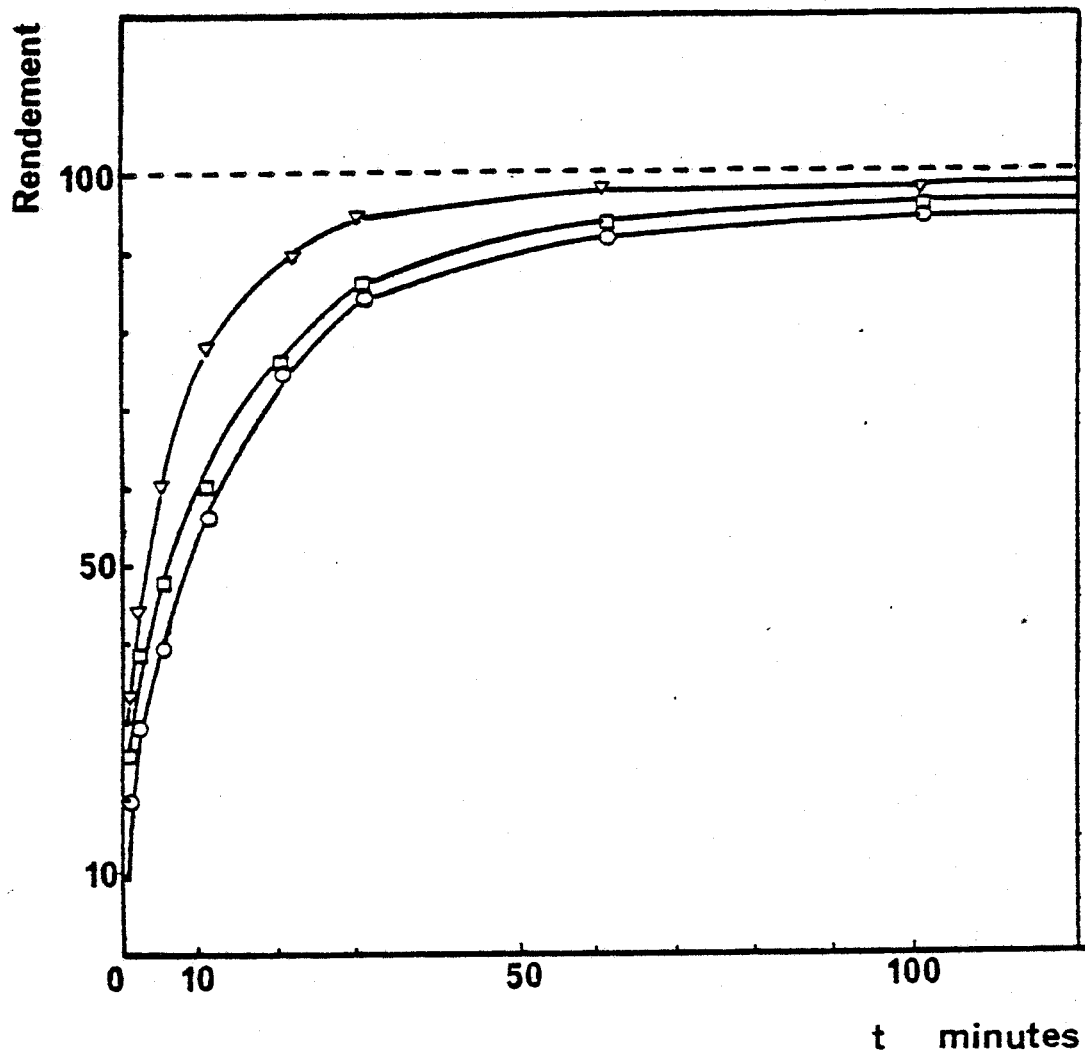


Figure 26 :

Cinétique d'extraction du gallium à 25 °C.

Polyaère porteur XAD 7.

Teneurs en Kélex :	▽	0,3 g/g.
	○	0,55 g/g
	□	0,7 g/g

$\text{NaClO}_4$  : 1,5 M ;  $\text{NaOH}$  : 3,5 M.

La loi de vitesse de la réaction de chélation du gallium est :

$$v = k \cdot |HL|^n \cdot |Ga|$$

avec n ordre de réaction par rapport au Kélex. Nous écrivons :

$$v = k \cdot |K|^n \cdot |Ga|$$

La vitesse de réaction chimique pourra être le processus limitant de la cinétique d'extraction tant que les processus de diffusion dans le grain n'auront pas débutés. En effet, pour qu'il y ait réaction chimique au départ, il faut que ce soient les cations en solution les plus proches de la surface de la résine qui réagissent avec les molécules de Kélex. Après la consommation de ces cations immédiatement disponibles, la diffusion dans le grain deviendrait l'étape limitante.

Pour voir si ce sont ces deux processus qui se déroulent, il faut mettre en équations les deux étapes. Tout d'abord le phénomène chimique en lui même ne consommera que très peu de Kélex (celui proche des cations disponibles), on pourra donc poser  $k = k \cdot |K|^n$ , ce qui entraîne :

$$v = k' \cdot (Ga)$$

En posant

$c$  = concentration en gallium adsorbé

$c_e$  = concentration en gallium adsorbé à l'équilibre

on a évidemment :

$$(Ga_{ads}) = c_e - c$$

au cours de la fixation du gallium.

La vitesse de réaction est la vitesse de disparition du gallium en solution ou d'apparition du gallium sur la résine, donc :

$$v = -\frac{d(c_e - c)}{dt} = \frac{dc}{dt} = k' \cdot (c_e - c)$$

Posons  $\beta = c/c_e$ , la loi cinétique s'écrit alors :

$$\frac{d\beta}{dt} = k \cdot (1 - \beta)$$

relation qui intégrée entre  $t = 0, \beta = 0$  et  $t = t, \beta = \beta$  devient :

$$\text{Ln}(1 - \beta) = -k \cdot t$$

La diffusion dans le grain de résine peut être représentée mathématiquement assez facilement en appliquant le concept de la force linéaire qu'utilise souvent les ingénieurs dans les calculs de transfert de masse et de chaleur. Ce concept permet d'écrire que la vitesse est proportionnelle à l'écart entre l'état du système et son état d'équilibre<sup>(42)</sup>. Ceci peut se traduire par la loi cinétique suivante avec les mêmes notations que précédemment :

$$\frac{dc}{dt} = k_p \cdot (c_e - c)$$

avec  $k_p$  constante de vitesse de diffusion dans le grain.

On voit que cette loi est similaire à celle obtenue pour la réaction chimique et donc on arrive finalement comme précédemment à la relation :

$$\text{Ln}(1 - \beta) = -k_p \cdot t$$

En traçant la fonction de vitesse  $\text{Ln}(1 - \beta)$  en fonction du temps, on pourra vérifier si nos hypothèses de départ, à savoir prédominance chimique ou diffusion, sont acceptables.

La figure [27] donne la fonction de vitesse pour les trois résines imprégnées présentées plus haut.

Ces courbes se scindent en deux parties rectilignes reliées par une partie incurvée. On peut donc considérer que les deux processus de limitation de la vitesse sont bien ceux envisagés dans ce paragraphe. Au départ la vitesse est réglée par la vitesse de réaction chimique à l'interface solide-liquide, puis c'est la diffusion dans le grain, donc l'apport des cations  $\text{Ga}^{3+}$  de la solution dans le grain, qui imposera la vitesse de réaction.

La résine à 0,3 g/g en Kélex a une vitesse de réaction toujours supé-

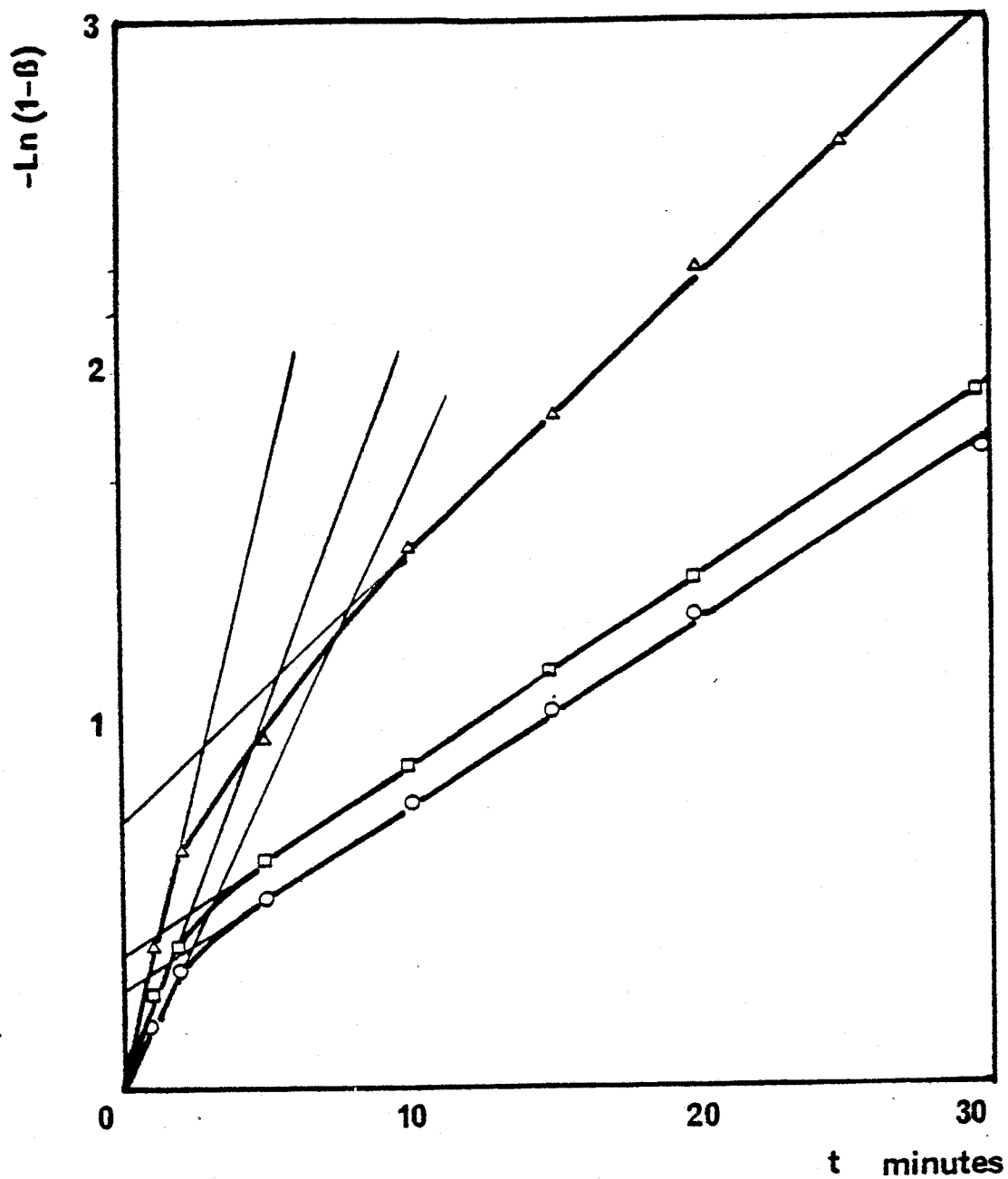


Figure 27 :

Variation de la fonction de vitesse  $-\text{Ln}(1 - \beta)$  en fonction du temps.

- △ Résine à 0,3 g/g en Kélex
- Résine à 0,55 g/g en Kélex
- Résine à 0,7 g/g en Kélex.

$\text{NaClO}_4$  : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.

rieure à celles des deux autres résines. La constante de vitesse  $k'$  de la réaction chimique a pour valeur  $3,4.10^{-1} \text{ mn}^{-1}$  (coefficient de régression linéaire  $r$  de 0,995). Au bout de quelques minutes la diffusion est prédominante et le coefficient de vitesse de diffusion  $k_p$  vaut  $8.10^{-2} \text{ mn}^{-1}$  (coefficient de régression linéaire  $r > 0,999$ ).

Les valeurs de  $k'$  pour les résines de teneur 0,55 g/g et 0,7 g/g sont  $2.10^{-1} \text{ mn}^{-1}$  ( $r = 0,98$ ) et  $1,63.10^{-1} \text{ mn}^{-1}$  ( $r = 0,992$ ). Ces deux résines ont le même coefficient de vitesse de diffusion  $k_p$  qui vaut  $5,1.10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ .

Ces résultats entraînent deux remarques intéressantes :

- la résine à 0,3 g/g a une cinétique plus favorable que celles des deux autres ce que l'on avait déjà vu, mais de plus la diffusion dans le grain débute plus tard, ce qui semble montrer qu'il y a plus d'ions  $\text{Ga}^{3+}$  disponibles à l'interface liquide-solide pour cette résine ou bien que le Kélex est plus accessible lorsqu'il est réparti sur une monocouche que lorsqu'il l'est sur deux couches.

- les deux résines de teneurs supérieures à  $x_1$  ont le même  $k_p$  ce qui signifie que les phénomènes de diffusion dans ces résines suivent un processus identique.

#### b) Cinétique d'extraction en présence d'additifs

L'ajout d'additifs présente un intérêt sur le plan thermodynamique comme il en a été discuté précédemment. Mais en extraction liquide-liquide il sont utilisés principalement pour accélérer la vitesse d'extraction par formation de microémulsions. Ceci ne pourra pas s'observer en phase adsorbée mais l'accélération de la diffusion des cations dans le grain par une meilleure mouillabilité de la résine peut être envisagée.

Les résines utilisées sont les résines  $R_1$  et  $R_2$ , à savoir :

résine $R_1$	0,55 g de Kélex + 10% de n-décanol + 5% de Versatic
résine $R_2$	0,55 g de Kélex + 10% d'octanol

La figure [28] donne les courbes expérimentales.

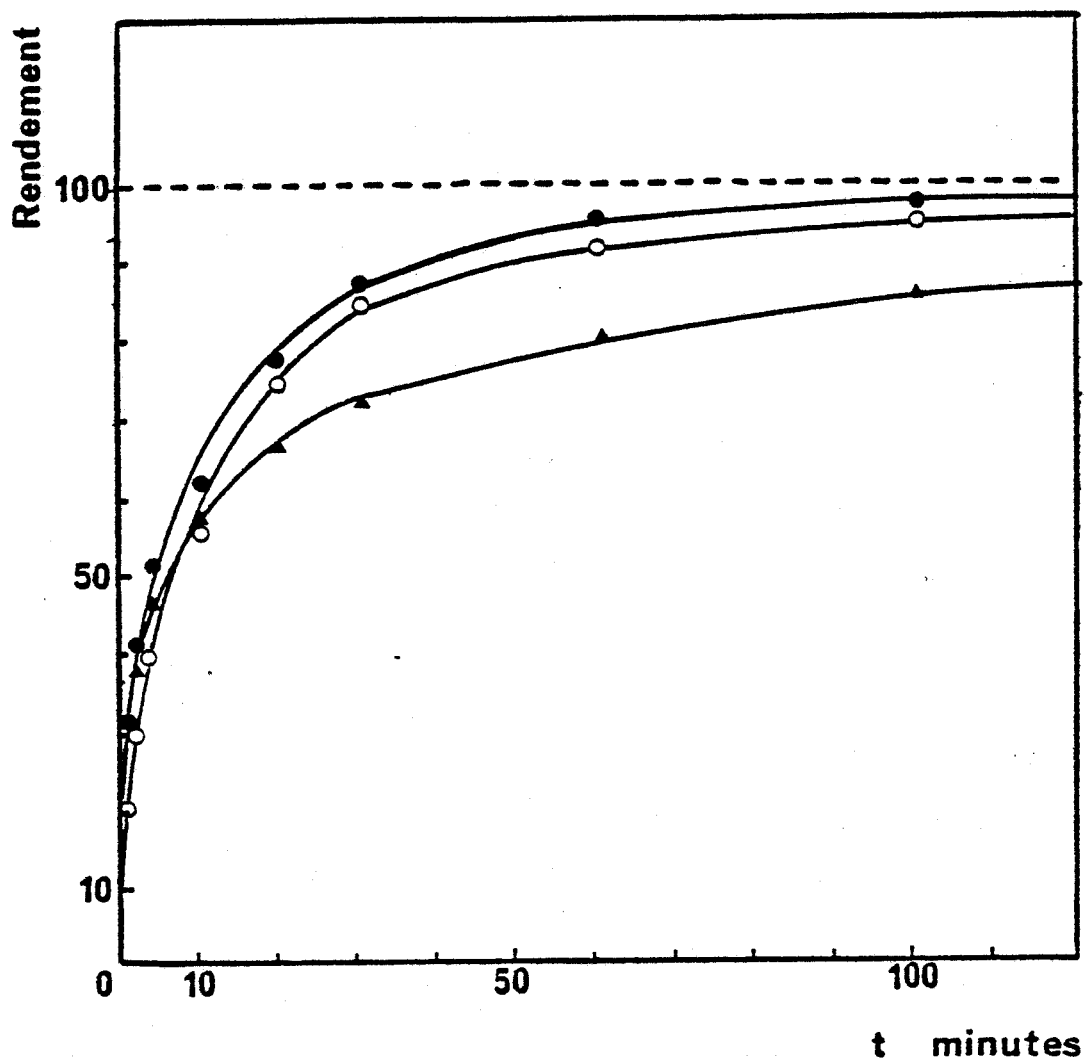


Figure 28 :

Cinétique d'extraction du gallium à 25 °C.  
 Polymère porteur XAD 7. Présence d'additifs.

- Résine à 0,55 g/g en Kélex
- Résine R<sub>1</sub>
- ▲ Résine R<sub>2</sub>.

NaClO<sub>4</sub> : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.



L'augmentation de la vitesse de réaction est surtout sensible au début de réaction. La résine  $R_2$  est ensuite très inférieure aux deux autres résines. Les courbes de la fonction de vitesse sont présentées figure [29].

Le processus de diffusion débute plus tôt pour les deux résines  $R_1$  et  $R_2$  (environ à  $t = 2,50$  mn). Il y a par rapport à la résine de teneur 0,55 g/g, une augmentation de la diffusion dans le grain pour la résine  $R_1$  puisque  $k_p$  vaut  $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ , mais la résine  $R_2$  n'a un  $k_p$  que de  $3,4 \cdot 10^{-1}$ , et est moins performante.

La réaction se fait plus vite que pour la résine à 0,55 g/g puisque les  $k$  valent environ  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mn}^{-1}$  ( $r = 0,987$ ) contre  $1,63 \cdot 10^{-1} \text{ mn}^{-1}$  pour le Kélex seul adsorbé.

L'effet des additifs est donc double. Tout d'abord ils augmentent la vitesse de la réaction chimique interfaciale, puis ils facilitent la diffusion du gallium dans le grain de résine. Ce phénomène est particulièrement sensible pour la résine  $R_1$ . Le fait que la diffusion dans le grain est plus importante pour cette résine est certainement relié à une augmentation de la mouillabilité de la résine, donc à une diminution du pouvoir hydrophobe, occasionné par la présence d'additifs.

## II) Etude cinétique de la fixation du gallium en milieu aluminaté

Les expériences présentées dans les paragraphes précédents ont été reprises avec le milieu industriel Bayer. Il est intéressant de voir quel est le rôle de l'aluminium dans la cinétique d'extraction du gallium.

### a) cinétique pour différentes teneurs en Kélex

Le comportement cinétique des résines imprégnées à 0,3-0,55-0,7 g/g en Kélex lors de l'extraction du gallium est donné figure [30]. La position des courbes reste la même mais il y a un tassement général du rendement d'extraction. Ce tassement est dû à la fixation compétitive de l'aluminium et du gallium. La cinétique d'extraction de l'aluminium pour ces trois résines est donnée figure [31].

L'aluminium est extrait très rapidement puisque le rendement par rap-

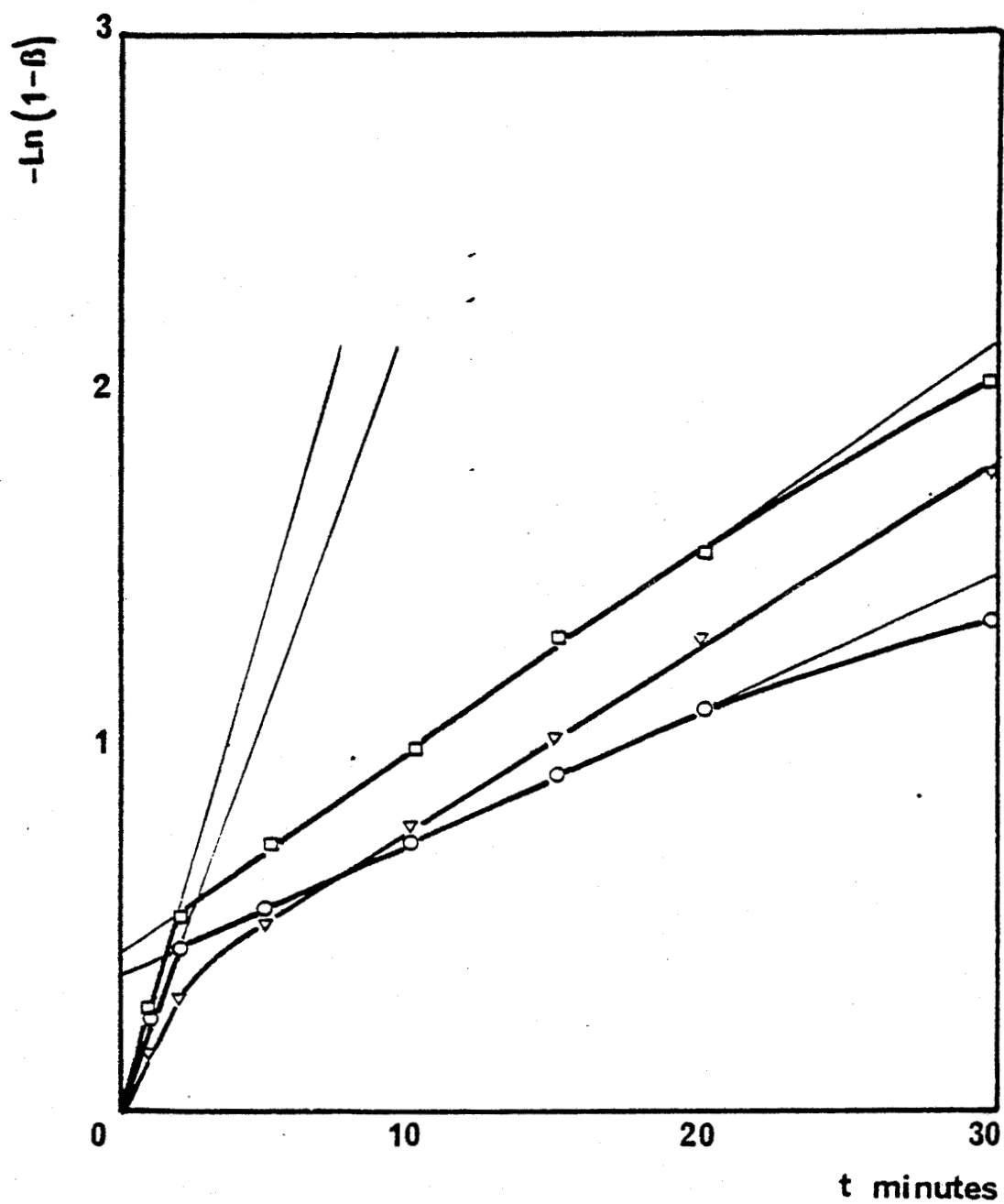


Figure 29 :

Variation de la fonction de vitesse  $-\ln(1 - \beta)$  en fonction du temps.  
Présence d'additifs.

□ Résine R<sub>1</sub>

○ Résine R<sub>2</sub>.

NaClO<sub>4</sub> : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.

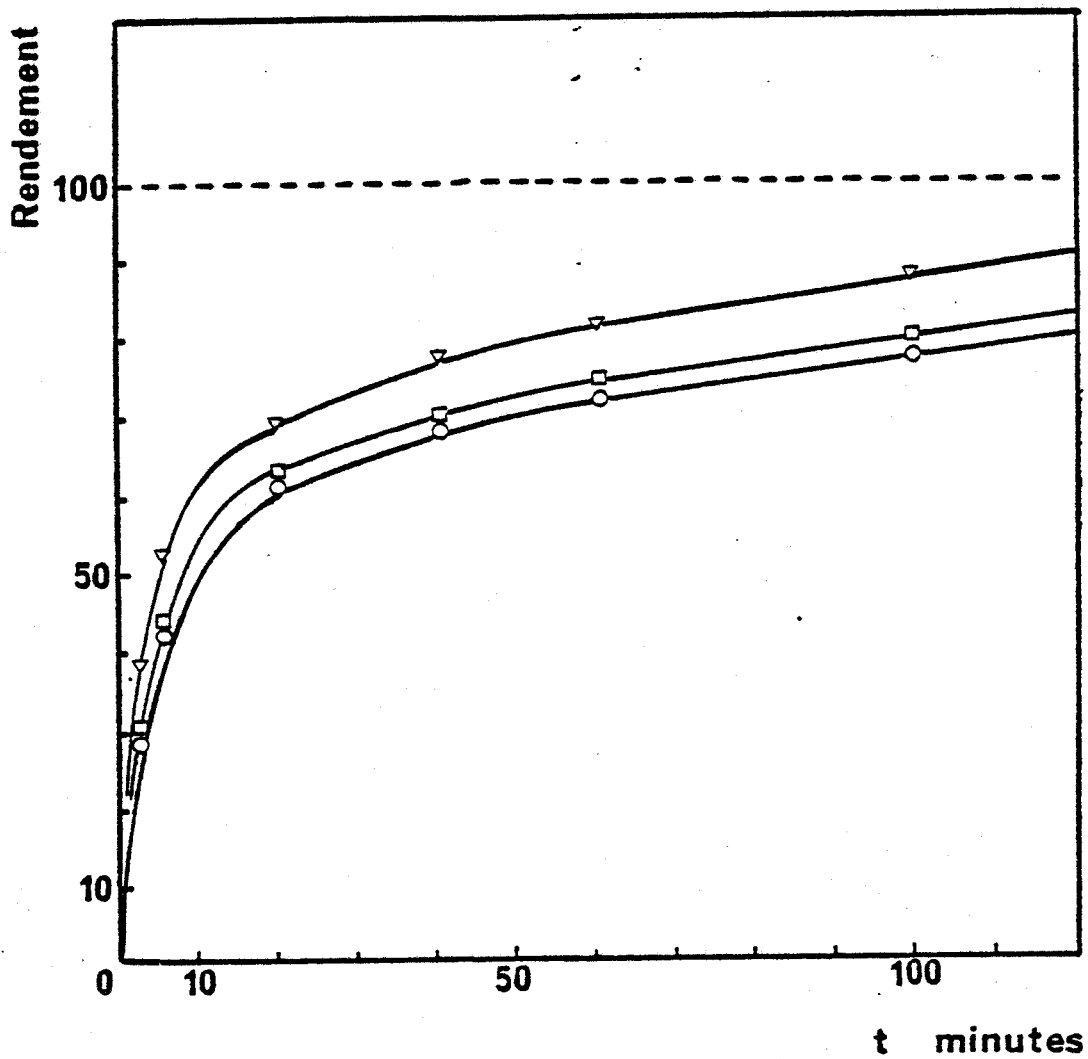


Figure 30 :

Cinétique d'extraction du gallium en milieu aluminat de sodium à 25 °C.

Polymère porteur XAD 7.

Teneurs en Kélex :

▽	0,3 g/g
○	0,55 g/g
□	0,7 g/g

Aluminat de sodium 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.

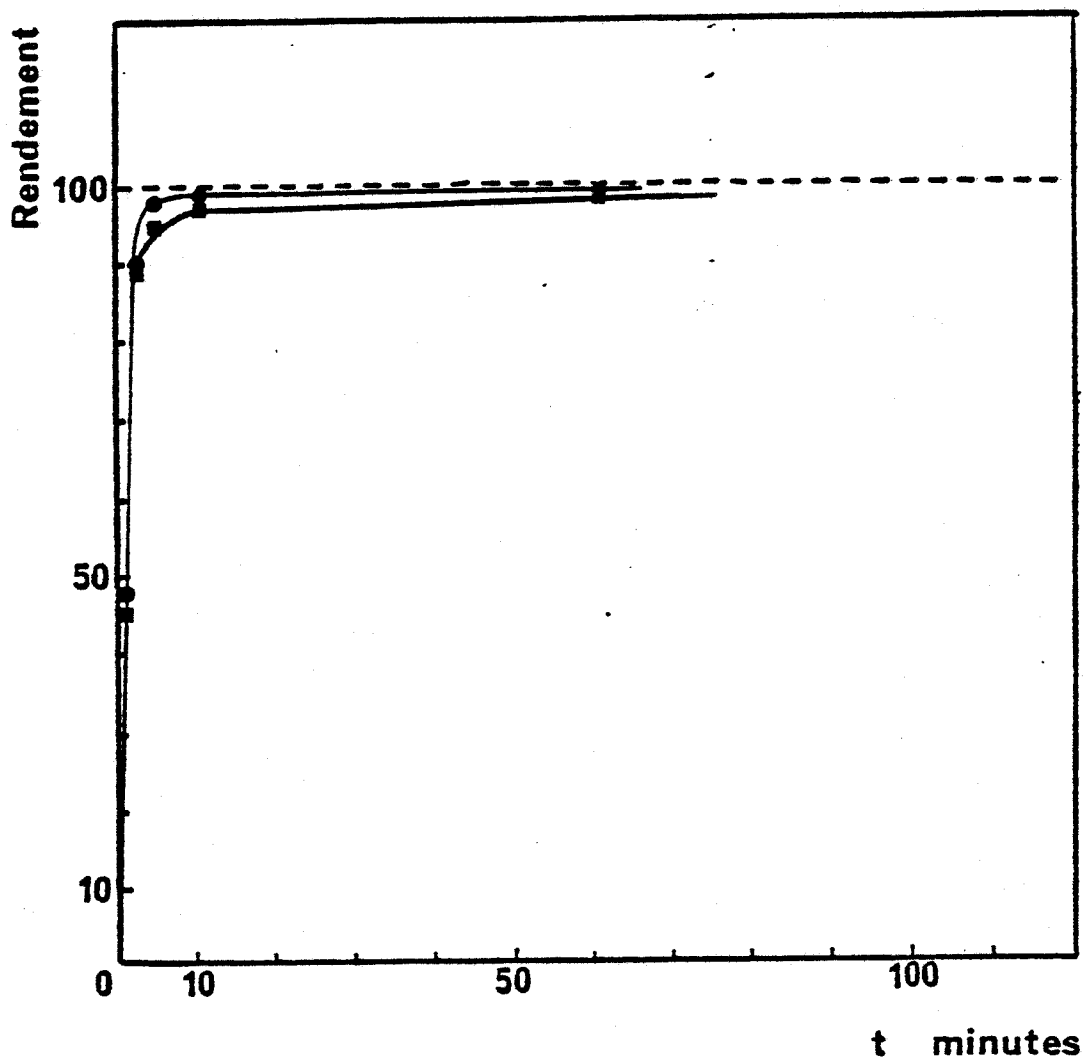


Figure 31 :

Cinétique d'extraction de l'aluminium en milieu aluminat de sodium à 25 °C.

Polymère porteur XAD 7.

Teneurs en Kélex :                   ●       0,3 g/g  
    ■       0,55 g/g

Aluminat de sodium 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.

port à l'équilibre est de 98% en cinq minutes pour toutes les résines. L'aluminium se fixe avant le gallium à une certaine concentration (voir l'étude thermodynamique de la fixation gallium-aluminium), et cette concentration reste constante dans le temps. La résine imprégnée capte en premier lieu une certaine quantité d'aluminium (toujours la même pour une teneur donnée), puis fixe le gallium selon le rapport thermodynamique de sélectivité valable pour les concentrations utilisées en gallium.

La fonction de vitesse a été tracée figure [32] pour les trois résines. On ne peut pas donner des valeurs pour les  $k$  ici car la présence d'aluminium change l'allure des courbes. Mais on peut voir tout de même que le processus de diffusion devient prédominant après un temps plus long qu'en absence d'aluminium. Cela revient à dire que comme l'aluminium est fixé plus vite et avant le gallium, la réaction chimique limite plus longtemps la vitesse d'extraction surtout pour les deux résines de teneur supérieures à  $x_1$ .

D'autre part, les constantes de vitesse de diffusion sont plus faibles qu'en absence d'aluminium. Les valeurs sont  $k_p = 1,65 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$  pour la résine à 0,3 g/g.  $k_p = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$  pour les résines à 0,55 et 0,7 g/g. Cette diminution traduit la présence de l'aluminium qui est venu s'ajouter aux molécules de Kélex adsorbées et qui rend plus difficile la diffusion des cations  $\text{Ga}^{3+}$  dans le grain. Pour les deux résines de fortes teneurs en Kélex ce phénomène débute plus tard et tout se passe comme si l'aluminium créait un barrage à la diffusion des cations  $\text{Ga}^{3+}$  en se fixant préférentiellement sur les molécules de Kélex de la seconde couche.

En résumé l'aluminium diminue principalement la vitesse de fixation du gallium par les systèmes imprégnés considérés en s'opposant par la place qu'il occupe à la diffusion du gallium dans le grain imprégné.

#### b) Effets des additifs sur la vitesse de réaction

On a vu que la résine  $R_1$  augmentait la vitesse d'extraction en milieu perchlorate de sodium. Il était donc intéressant de vérifier si cet effet existait toujours en milieu Bayer.

Les courbes comparées de fixation du gallium en fonction du temps pour la résine  $R_1$  et pour la résine à 0,55 g/g en Kélex sont présentées figure [33].

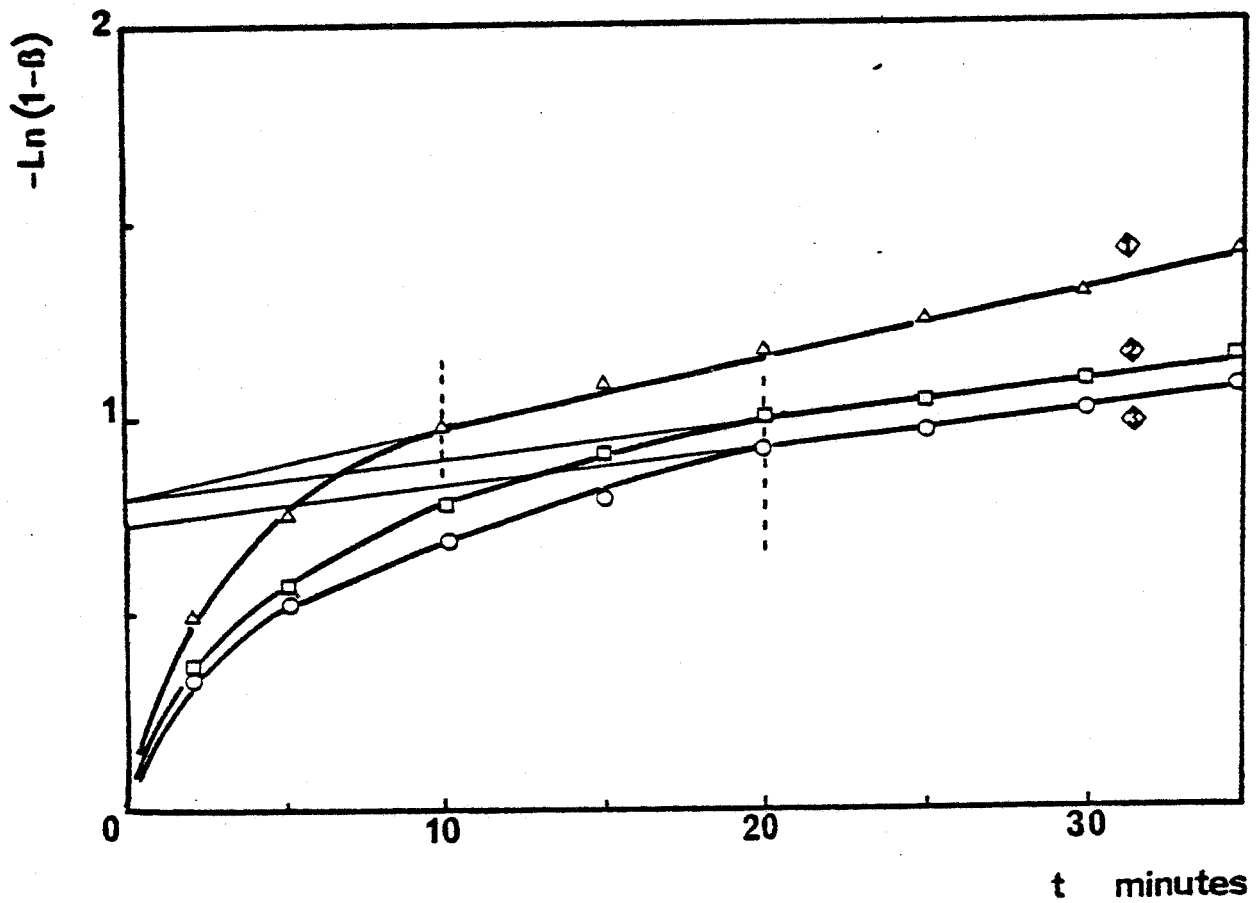


Figure 32 :

Variation de la fonction de vitesse  $-\text{Ln}(1 - \beta)$  en fonction du temps.

- △ Résine à 0,3 g/g en Kélex
- Résine à 0,55 g/g en Kélex
- Résine à 0,7 g/g en Kélex.

Aluminate de sodium : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.

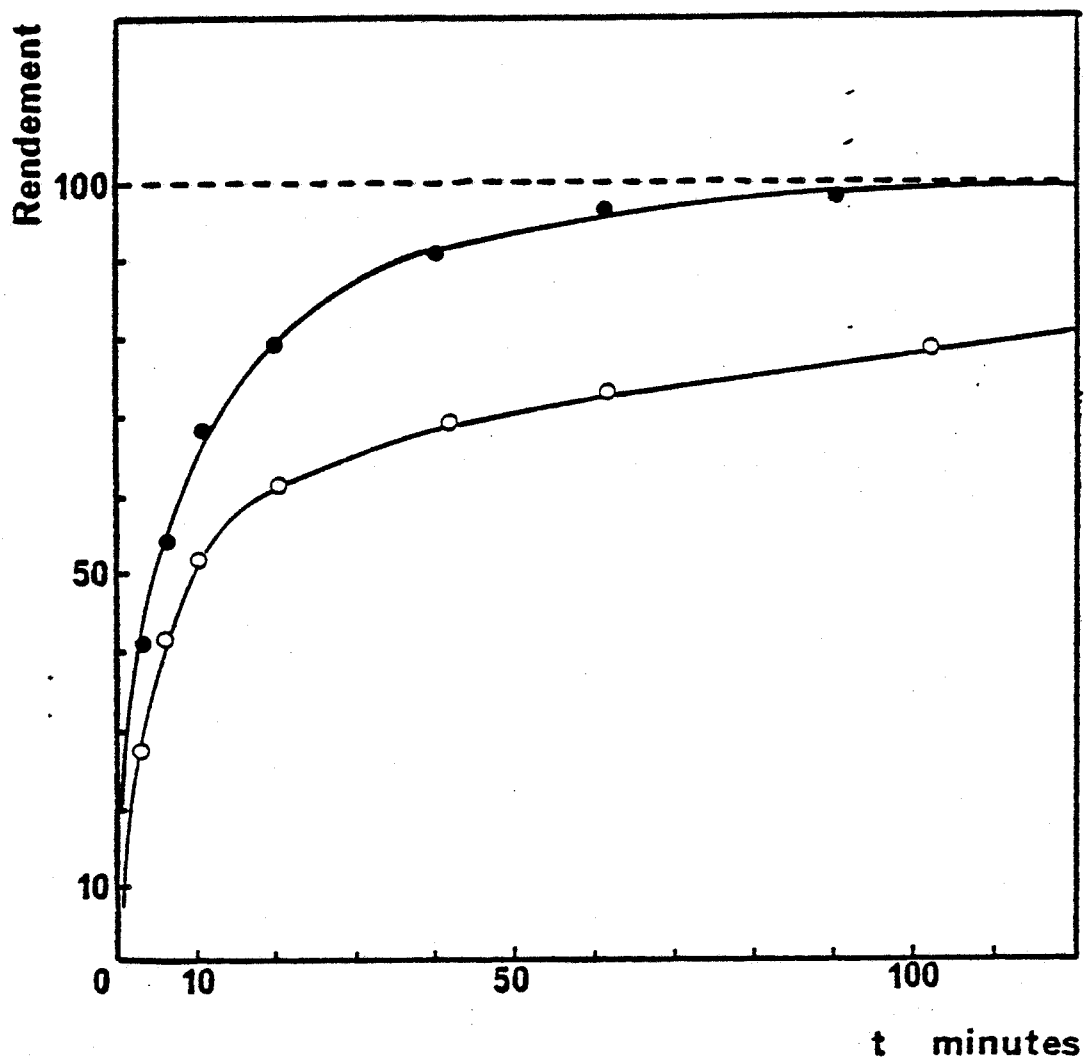


Figure 33 :

Cinétique d'extraction du gallium à 25 °C.

Polymère porteur XAD 7.

Présence d'additifs.

○ Résine à 0,55 g/g en Kélex

● Résine R<sub>1</sub>

Aluminate de sodium : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.

L'amélioration de la vitesse est très sensible en présence d'aluminium par rapport à la résine de référence.

La figure [34] donne la fonction de vitesse pour les deux résines. La réaction chimique ne limite plus le processus que pendant environ deux minutes, et est plus rapide que les autres résines étudiées jusqu'ici puisque son  $k$  est de  $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ mn}^{-1}$  ( $r = 0,985$ ). La constante de vitesse de diffusion est grande et vaut  $k_p = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ .

Au vu de ces résultats, il est certain que cette résine  $R_1$  est très performante d'un point de vue cinétique pour l'extraction du gallium. Comme de plus elle est aussi intéressante d'un point de vue thermodynamique, on peut la présenter comme un concurrent au système d'extraction liquide-liquide utilisé actuellement.

### III) Comparaison des systèmes liquide-liquide et imprégnés

La résine  $R_1$  a une teneur en Kélex pour laquelle le complexe formé est  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ . Le rendement d'extraction est de 80% en 20 minutes. C'est encore très lent par rapport au système liquide-liquide d'extraction utilisant des additifs, mais le complexe formé dans ce cas est  $\text{GaL}_3$ . Le gain en gallium fixé par la résine  $R_1$  pour une même quantité de Kélex peut rendre le système imprégné compétitif.

Le système liquide-liquide donne une fixation de 98% en cinq minutes du complexe  $\text{GaL}_3$ .

Le système imprégné  $R_1$  donne en cinq minutes une fixation de 55% mais du complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$ , pour les concentrations dans les lessives Bayer ( $10^{-2} \text{ M}$ ).

Pour un nombre de mole de Kélex donné (liquide ou adsorbé) de  $10^{-3}$ , calculons la quantité de gallium fixé, maintenant du point de vue thermodynamique :

Liquide-liquide      Complexe formé  $\text{GaL}_3$  donc fixation de  $3,33 \cdot 10^{-4}$  mole de gallium.

Système imprégné      Complexe formé  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^-$  donc fixation de  $5 \cdot 10^{-4}$  mole de gallium.

On voit donc que la capacité de fixation du gallium est plus élevée



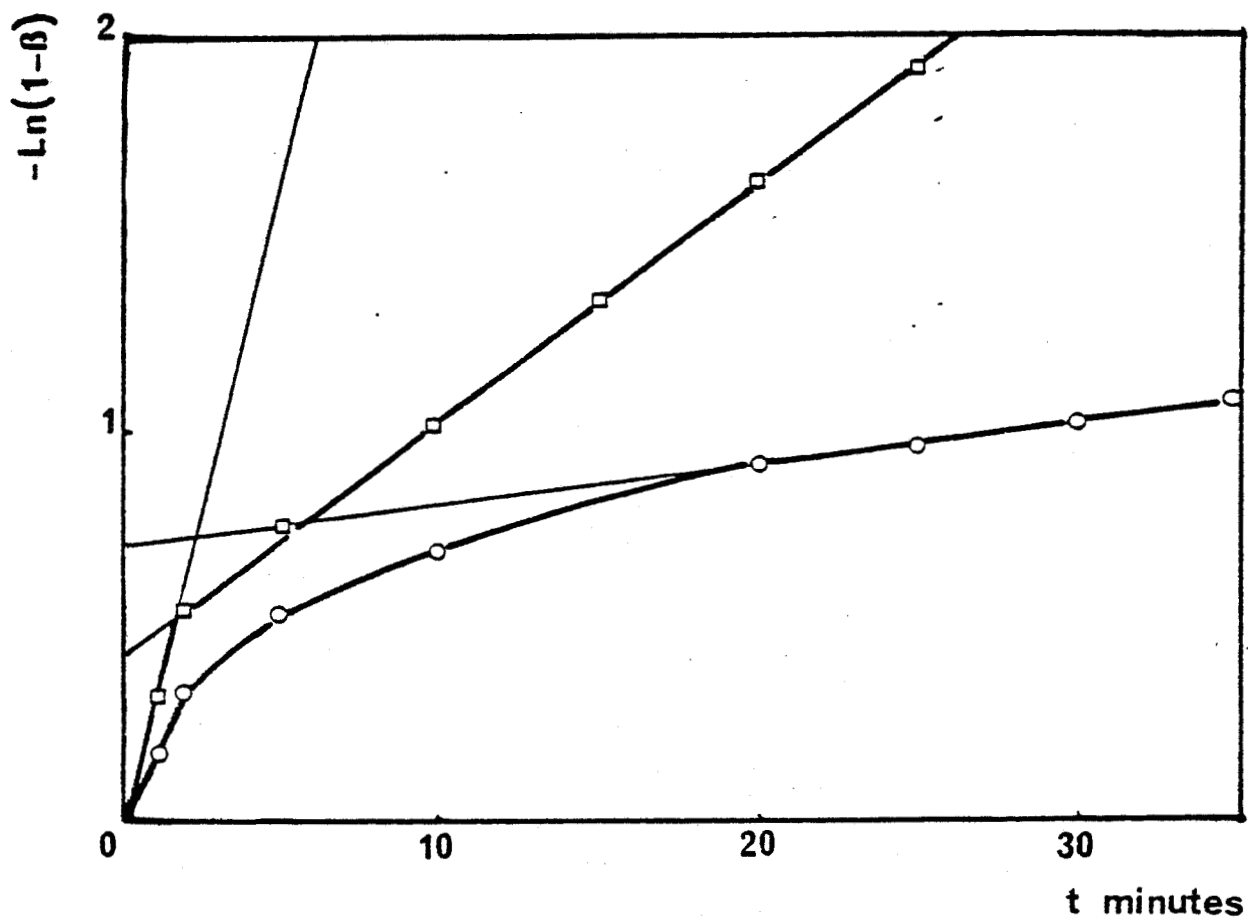


Figure 34 :

Variation de la fonction de vitesse  $-\ln(1 - \beta)$  en fonction du temps.

Présence d'additifs.

○ résine à 0,55 g/g en Kélex

□ Résine R<sub>1</sub>

Aluminate de sodium : 1,5 M ; NaOH : 3,5 M.

dans le cas de la résine R<sub>1</sub> qu'en extraction liquide-liquide, ce qui compense en partie la vitesse d'extraction plus lente du fait de la consommation moindre de Kélex pour la même fixation de gallium.

A ce résultat s'ajoutent deux avantages :

- la diminution des pertes en extractant par solubilité dans l'eau du fait de la bonne adsorption du Kélex sur le porteur XAD 7 ; ces pertes pourraient d'ailleurs être compensées soit par une saturation préalable de la solution éluante, soit par la récupération du Kélex en solution aqueuse par des résines XAD 7 vierges placées en aval du procédé,

- la facilité de mise en oeuvre par l'utilisation de colonnes de résines.

Ce système imprégné peut donc être intéressant d'un point de vue industriel. On peut proposer un schéma de principe du traitement des solutions aluminat-gallate (voir figure [35]). La résine utilisée serait la résine R<sub>1</sub> mise en colonne. Le schéma peut être décomposé en plusieurs étapes :

- |         |  |
|---------|--|
| Etape 1 | passage de la solution Bayer jusqu'à saturation de la résine.          |
| Etape 2 | rinçage à l'eau  |
| Etape 3 | dés extraction de l'aluminium et du sodium par l'acide sulfurique 1 M. |
| Etape 4 | rinçage à l'eau.   |
| Etape 5 | dés extraction du gallium par l'acide sulfurique 2M                    |

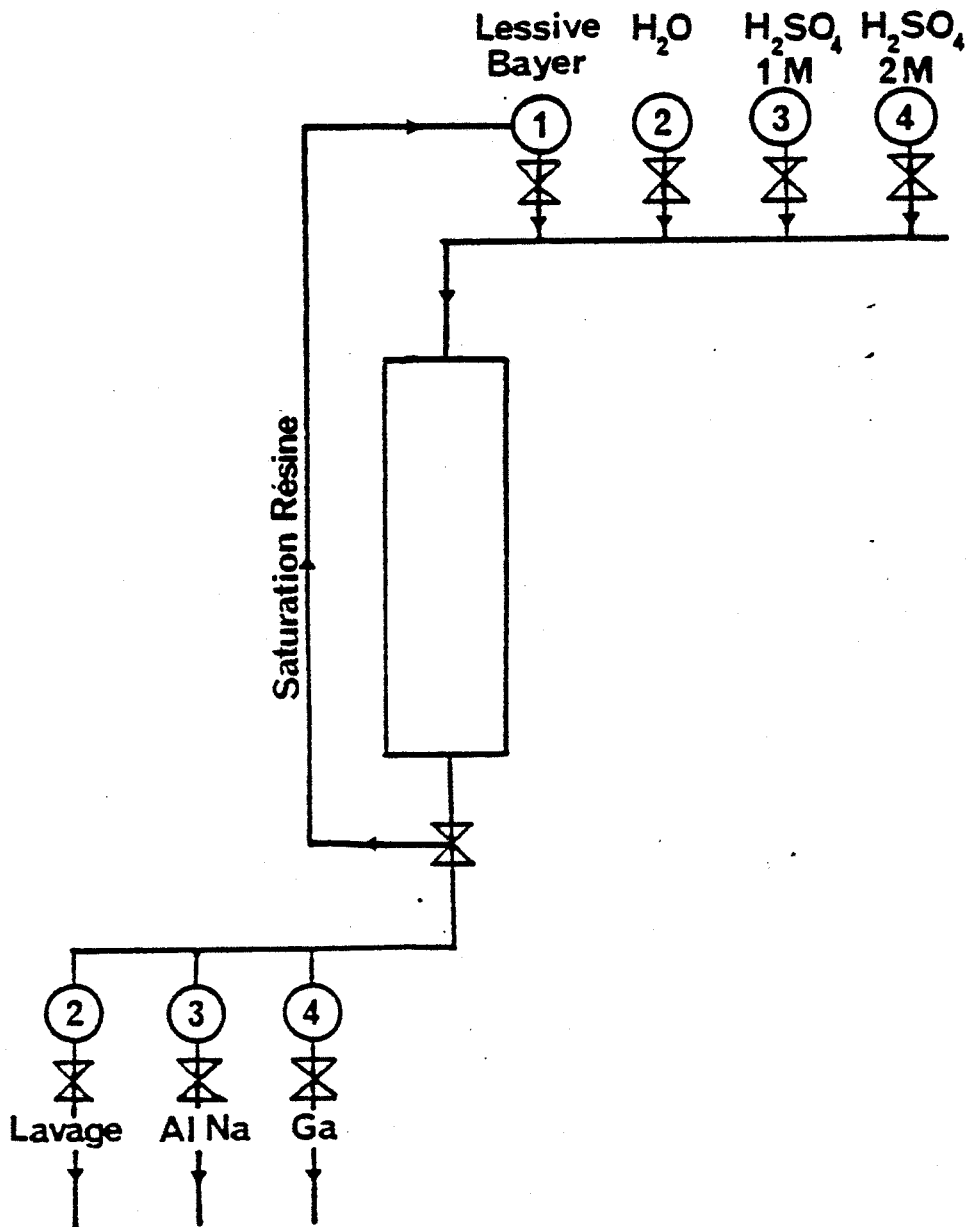


Figure 35 :

Schéma de principe du traitement des solutions aluminates-gallates par résine imprégnée R<sub>1</sub>.

## CONCLUSION

L'emploi de supports imprégnés par l'undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine pour fixer préférentiellement le gallium contenu dans les lessives d'aluminate provenant du traitement de la bauxite par la soude concentrée, est une méthode intéressante qui amène à un enrichissement en gallium important dans la phase résine-extractant, tout en étant d'une mise en oeuvre facile.

L'étude thermodynamique de la fixation du Kélex 100 sur différents supports polymères (résines acrylique et vinylique principalement), a permis de dégager deux comportements principaux de la molécule extractante adsorbée. L'adsorption de la première couche de Kélex sur la résine XAD 7 confère à la molécule adsorbée une activité chimique environ 2,5 fois plus grande que celle de la molécule en solution. Par contre, les molécules de la seconde couche de Kélex ont un coefficient d'activité égal à 1, ce qui représente un comportement sur la phase solide équivalent soit à un film de liquide pur, soit à une solution de concentration très faible.

L'adsorption du Kélex sur la résine XAD 7 se fait concurremment à celle de l'eau qui occupe tous les sites laissés libres par le Kélex sur la résine. Les pertes par solubilité de l'extractant dans l'eau sont très faibles pour les molécules de la première couche (adsorption de type Van Der Waals assez forte) et faibles pour les molécules de la seconde couche (adsorption moins intense). Les différences physicochimiques entre les molécules des couches successives amènent à deux comportements acido-basiques, avec un abaissement général du  $pK_a$  en phase solide. D'après les spectres infrarouges et des considérations thermodynamiques, on peut penser que l'accrochage des molécules de Kélex sur le porteur XAD 7 s'effectue par la chaîne hydrocarbonée et par une association cycle-cycle sur le porteur XAD 2.

L'extraction du gallium des solutions de soude concentrées (3,5 M) amène à la formation de deux complexes différents. En milieu perchlorate de

sodium 1,5 M et pour un recouvrement monocouche de la résine XAD 7, le complexe est  $\text{GaL}_3$  ; pour un recouvrement bicouche le complexe obtenu est  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^{\cdot-}.\text{Na}^+$ . En milieu aluminaté de sodium 1,5 M l'obtention des deux complexes est possible selon la concentration aqueuse en gallium. La présence d'additifs au Kélex (alcools et acide carboxylique) augmente l'extraction du gallium principalement aux faibles concentrations aqueuses en gallium. La présence d'un complexe Kélex-gallium à deux ligands diminue la consommation de Kélex par rapport à l'extraction liquide-liquide et permet d'augmenter la fixation thermodynamique du gallium.

Malheureusement la cinétique d'extraction du gallium par les résines imprégnées est toujours plus lente que celle obtenue en extraction liquide-liquide, puisque la résine imprégnée la plus performante fixe 55% du gallium en cinq minutes contre 98% en extraction liquide-liquide. Malgré cette différence de vitesse d'extraction, et grâce à la formation du complexe  $\text{GaL}_2(\text{OH})_2^{\cdot-}.\text{Na}^+$ , la capacité globale de fixation du gallium par résines imprégnées est supérieure à la capacité de fixation globale par extraction liquide-liquide dans les mêmes conditions.

Si l'on ajoute à ces résultats toutes les caractéristiques propres aux systèmes imprégnés dans le traitement des solutions diluées, à savoir, en premier lieu, les pertes très faibles par solubilité de l'extractant dans l'eau et la mise en oeuvre facile sous forme de colonnes, il semble que le système imprégné Kélex-XAD 7 peut se montrer compétitif avec le système liquide-liquide.

Sur un plan plus général, il faut remarquer que indépendamment des résultats thermodynamiques et cinétiques, l'utilisation d'un modèle mathématique intéressant et donnant des résultats exploitables directement quant à l'adsorption des composés organiques sur des porteurs polymères, ouvre la voie vers une compréhension plus précise des phénomènes d'adsorption.

## ANNEXE EXPERIMENTALE

### I) Purification de l'undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine (Kélex 100)

Le Kélex 100 contient une grande quantité d'impuretés qu'il faut éliminer par distillation du liquide sous vide. Cette distillation s'effectue en plusieurs étapes dans un montage de distillation classique :

- distillation et passage des impuretés (principalement des oximes) à 120 °C. Ces impuretés cristallisent facilement sur les parois de verre et il est donc nécessaire d'arrêter la distillation après cette première étape pour laver les parties du montage comportant des dépôts solides,

- distillation et passage du Kélex 100 à 182 °C. La fraction de tête est séparée afin de ne pas récupérer d'impuretés.

Toute la distillation s'effectue sous une pression d'environ 0,2 mm de mercure.

### II) Lavage du support polymérique

Le support polymérique est mis en suspension dans l'éthanol dans un ballon à long col. L'air contenu dans les pores est chassé sous vide (trompe à eau) et en agitant fréquemment sous ultrasons. L'opération est répétée une seconde fois en réintroduisant de l'éthanol.

Après séchage grossier sur verre fritté, un lavage important à l'eau est effectué en tirant sous vide et en agitant sous ultrasons. Cette opération est répétée jusqu'à disparition complète des chlorures provenant du mode de fabrication de la résine. Après séchage sur verre fritté la résine est mise à l'étuve à 110 °C jusqu'à poids constant.

La quantité d'éthanol utilisé est d'environ 10 cm<sup>3</sup> par gramme de résine.

### III) Imprégnation des supports

Dans un ballon à haut col une quantité connue de résine sèche est placée puis recouverte de n heptane. Une quantité connue d'extractant est alors introduite. L'air est chassé sous vide et sous ultrasons. Le n heptane est évaporé lentement sous vide par une distillation à température ambiante avec piègeage en sortie à - 15 °C. Après évaporation complète du n heptane, on en réintroduit une deuxième quantité afin de récupérer l'extractant susceptible de s'être déposé sur les parois. Le n heptane est une nouvelle fois évaporé. La résine imprégnée est ensuite placée à l'étuve à 110 °C afin d'éliminer toute trace de n heptane.

### IV) Dosage de l'extractant fixé sur le support

- Par pesée directe :

La résine est pesée avant son imprégnation par le Kélex. Après imprégnation par la méthode précédemment décrite elle est repesée. On obtient ainsi la quantité d'extractant fixé.

### V) Courbes d'analyse thermique différentielle

Une quantité connue de résine humide est déposée dans le creuset de mesure. La vitesse de chauffe utilisée est de 10 °C par minute. La mesure de l'écart de température entre le creuset de mesure et le creuset de référence (air) est faite en continu pour des températures passant de 20 °C à 150 °C. A partir de 180-200 °C on observe la dégradation et la décomposition de la résine. La référence du thermocouple est plongée dans la glace. Les quantités de résine utilisées sont de l'ordre du milligramme.

### VI) Mesure de la quantité d'eau retenue par les supports

Le support humide (de teneur en Kélex connue) est placé dans l'étuve à 80 °C pendant trois heures. Après refroidissement dans un dessiccateur la résine est pesée sur la balance de précision. Il est ensuite remis à l'étuve à 110 °C pour 24 heures. Après refroidissement il est repesé de nouveau. On obtient ainsi les différentes quantités d'eau retenue.

## VII) Spectres infrarouges des différents supports imprégnés

Le support sec considéré est finement broyé dans du KBr à raison de 2 mg de produit pour 200 mg de KBr. Une pastille est alors fabriquée sous pression et passée dans l'appareil à transformée de Fourier (Nicolet). Les valeurs de la position des raies sont données précisément par l'appareil (précision de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ ).

## VIII) Isothermes de distribution du métal entre la phase aqueuse et la phase adsorbée

Les expériences ont été effectuées en pots. Une quantité connue de résine imprégnée est mise en contact avec des solutions de concentrations connues en métal considéré, puis agitée mécaniquement pendant 72 heures pour obtenir l'équilibre thermodynamique. La phase résine est récupérée par filtration puis mise en contact avec une solution acide pour désextraire le métal considéré. Ce métal est alors dosé par absorption atomique.

## IX) Dosage des métaux par absorption atomique

Les métaux sont dosés par absorption atomique en milieu sulfurique 1M. Le sodium et l'indium sont dosés en milieu sulfurique 1 M en présence de nitrate de potassium ayant une concentration dans l'échantillon de 2 g/L, ceci afin d'éviter une ionisation de l'indium ou du sodium dans la flamme.

## X) Dosage des perchlorates sur la résine

Les perchlorates donnent avec le vert brillant un composé soluble dans les solvants organiques. On évite l'oxydation du colorant à l'air en ajoutant de l'acide ascorbique. (43)

Les perchlorates sont extraits de la résine par l'acide sulfurique 2M. A cette solution on ajoute 10 ml de solution tampon composée de 6,8 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 5 g d'acide ascorbique et de 13,9 ml de soude 0,1 M par litre (pH = 6,5), puis 1ml de solution à 0,05% de vert brillant dans l'éthanol absolu. On extrait ensuite par le benzène. La mesure est effectuée à 638 nm ( $\epsilon = 100000$ ).



## XI) Tracé des courbes de cinétique d'extraction

Dans un bécher thermostaté une quantité connue de résine imprégnée est

mise en contact pendant 30 minutes avec une solution de soude 3,5 M-perchlorate de sodium 1,5 M. Le métal considéré est ajouté pour un temps déterminé puis la solution est séparée de la résine par filtration rapide sur verre fritté (environ 2 secondes), et le métal sur la résine est dosé par la méthode décrite plus haut. Chaque point nécessite donc une expérience complète.

## BIBLIOGRAPHIE

- .1. B.R. Green et Hancock, Sep. Sci. Tech., 15, 1229, (1980).
- .2. J.R. Millar et D.G. Smith, J. Chem. Soc., 218, (1963).
- .3. J.R. Parrish, Anal. Chem., 49 8, 1189, (1977).
- .4. R. Kroebel et A. Meyer dans Proc. Int. Solvent Extr. Conf., ISEC 74, Lyon, Communication 56, (1974).
- .5. B. Jeali, Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris, (1980).
- .6. A. Warshawsky, Trans. Inst. Min. Metal., 83:C 101, (1974).
- .7. A. Warshawsky, "Extraction with solvent impregnated resins" dans Ion Exchange and Solvent Extraction, 8, 241-259, (1981).
- .8. B. Borer, Hydrometallurgy, 4, 83, (1978/79).
- .9. J. R. Parrish, Anal. Chem. Acta, 94, 307, (1977).
- .10. E. Eliot, D.E.A. Université de Lille, (1982).
- .11. A. Levêque et J. Helgorsky dans Proc. Int. Solvent Extr. Conf., ISEC 77, Toronto, Communication 14a, (1977).
- .12. A. Warshawsky, dans Proc. Int. Solvent Extr. Conf., ISEC 77, Toronto, Communication 20a, (1977).
- .13. A. Warshawsky et A. Patchornik, The Theory and Practice of Ion Exchange, S.C.I. Conference, Cambridge, Papier 38, (1976).
- .14. A. Warshawsky, dans Proc. Int. Solvent Extr. Conf., ISEC 77, Toronto, Communication 21a, (1977).
- .15. H. Bercovitz, Trans. Inst. Min. Metal., 88: c3, (1979).
- .16. A. Warshawsky, Talanta, 21, 962, (1974).
- .17. B. Borer, Talanta, 21, 624, (1974).
- .18. L. L. Sundberg, Anal. Chem., 47, 2037, (1975).
- .19. Y. Egozy, S. Belfer et E. Korgold, Reactive Poly., 1, 109, (1983).
- .20. A. Faure, J. S. Afr. Inst. Min. Met., 63, 319, (1966).
- .21. M. D. Ivanovsky, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Isvet. Met., 36-42, 58-61, (1974).
- .22. M. D. Ivanovsky, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Isvet. Met., 64-67, (1975).
- .23. R. Kroebel et A. Meyer dans Proc. Int. Solvent Extr. Conf., ISEC 74,

- Lyon, Communication 56, (1974).
- .24. W. Oshenfeld et D. Smith, Kerntechnik, 18, 258, (1976).
  - .25. Rohm and Haas, Inc., Amberlite Polymeric Adsorbent, Bulletin Sommaire, (1971).
  - .26. R. R. Grinstead et K. C. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 391, (1974).
  - .27. J. Paleos, J. Coll. Inter. Sc., 31, 7, (1969).
  - .28. A. Warshawsky, "Extraction with solvent impregnated resins" dans Ion Exchange and Solvent Extraction, 303, (1981).
  - .29. J. R. Parrish, Anal. Chem., 49: 8, 1189, (1977).
  - .30. D. S. Fleet, Chem. Ind., 15, 641, (1977).
  - .31. A. Patchornik et A. Warshawsky, "Recent Developpement in Metal Extraction by Solvent Impregnated Resins" dans The Theory of Ion Exchange, (1976).
  - .32. M. T. Zadorozhnaya, Russ. J. Phys. Chem., 47: 5, 758, (1973).
  - .33. D. S. Fleet et R. Spink dans Proc. Int. Solvent Extr. Conf., ISEC 77, Toronto, CIM 21, (1977).
  - .34. A. W. Ashbrook, Coord. Chem. Rev., 16: 4, 285, (1975).
  - .35. J. Hartlage, S.M.E. Fall Meeting, Salt Lake City, (1969).
  - .36. F. Vernon, Anal. Chem. Acta, 93, 203, (1977).
  - .37. G. Johanson, Acta. Chem. Scand., 8, 1091, (1966).
  - .38. P. Fourré, Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris, Juin 1984.
  - .39. P. mourrier et G. Cote, Analisis, 10: 10, 468, (1982).
  - .40. S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
  - .41. D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., 61, 2478, (1965).
  - .42. M. Chanda, K. O'Driscoll et G. L. Rempel, Reactive Poly., 1, 281 (1983).
  - .43. G. Charlot, Dosages Absorptiométriques des Eléments Minéraux, 222, Masson, (1978).



## RESUME

L'extraction solide-liquide par des supports imprégnés d'undécyl 7-hydroxy 8 quinoléine du Gallium contenu dans les lessives d'aluminate provenant du traitement industriel de la bauxite, est étudié.

L'adsorption de la molécule extractante sur des supports polymères XAD 7 et XAD 2 est décrite en termes de coefficients d'activité en phase solide. L'effet de la matrice polymère sur l'activité de la molécule d'undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine adsorbée est calculé en fonction du recouvrement de la surface de la résine.

La séparation du gallium des solutions d'aluminate est obtenue par formation de deux complexes gallium-undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine à deux ou trois ligands ; le complexe à deux ligands étant spécifique à l'extraction solide-liquide.

La thermodynamique et la cinétique d'extraction du gallium par cette méthode se révèlent globalement compétitives avec les résultats obtenus dans le procédé industriel d'extraction liquide-liquide lorsque des additifs (alcool et acide carboxylique) sont coimprégnés sur la résine XAD 7 avec l'undécyl 7 hydroxy 8 quinoléine.

Mots-clés :

GALLIUM III  
LESSIVE BAYER  
QUINOLEINE DERIVES  
EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE  
MODELE THEORIQUE ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE  
ALUMINIUM III