



## Extraction du zinc à partir des solutions aqueuses diluées, par d'hydrogels d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium (Zinc extraction from dilute aqueous solutions, by hydrogels of polyacrylic acid-polyacrylate sodium)

H. Taouil<sup>1\*</sup>, S. Ibn Ahmed<sup>1</sup>, E. Rifi<sup>1</sup>, A. El Assyry<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Synthèse Organique et Procédés d'Extraction, Université Ibn Tofail, Département de Chimie, B.P. 133, 14000 Kenitra, Maroc.

<sup>2</sup>Laboratoire d'Optoélectronique et de Physico-chimie des Matériaux, Université Ibn Tofail, Département de Physique, B.P. 133, 14000 Kenitra, Maroc.

Received 14 Oct 2014, Revised 15 May 2014, Accepted 15 May 2014

\*Corresponding Author. E-mail: [hamidsup@yahoo.fr](mailto:hamidsup@yahoo.fr); Tel: (+2120672224847)

### Abstract

The present work relates to the extraction of metal cation  $Zn^{2+}$  in acid medium, from dilute aqueous solutions by the gel of polyacrylic acid-polyacrylate sodium. The kinetic study of this extraction showed that equilibrium is relatively fast. The decrease in concentration of zinc is accompanied by an increase in pH of supernatant solution. This is due to acid-base rearrangement of the gel with the metal solution (gel swells by consuming protons), and binding capacity of the zinc gel is influenced by two parameters:

- The ionization rate: rapid extraction with better performance requires the use of highly ionized gels.
- The pH of the supernatant solution: The increase thereof leads to an increase of R until reaching a plateau at  $R=0.25$  where the pH imposed on the supernatant solution is 4.5. In addition, the use of gels of increasing mass and successive gels respectively allows improving considerably the efficiency of the extraction and depleted completely the aqueous solution by  $Zn^{2+}$ .

*Keywords:* Zinc; Gel; Sodium polyacrylic-polyacrylate acid; Liquid-gel extraction; dilute aqueous solutions.

### Résumé

Le présent travail concerne l'extraction de cations métalliques  $Zn^{2+}$  en milieu acide, à partir des solutions aqueuses diluées par le gel d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium. L'étude cinétique de cette extraction a montré que l'équilibre est relativement rapide. La diminution de la concentration du zinc est accompagnée par l'augmentation du pH de la solution surnageante. Ceci est dû au réarrangement acido-basique du gel avec la solution métallique (le gel gonfle en consommant des protons). Ainsi la capacité de fixation du gel en zinc est influencée par deux paramètres :

- Le taux d'ionisation: une extraction rapide avec un meilleur rendement nécessite l'utilisation de gels hautement ionisés.
- Le pH de la solution surnageante: l'augmentation du pH conduit à une augmentation du rendement R jusqu'à l'atteinte d'un palier à  $R=0.25$  où le pH imposé à la solution surnageante est de 4,5. En outre, l'utilisation de gels de masses croissantes et de gels successifs permet respectivement d'améliorer nettement l'efficacité de l'extraction et d'épuiser totalement la solution aqueuse en  $Zn^{2+}$ .

*Mots clés:* Zinc; Gel; Acide polyacrylique-polyacrylate de sodium; Extraction liquide-gel solutions aqueuses diluées

### Introduction

La contamination métallique des écosystèmes aquatiques a attiré l'attention de plusieurs chercheurs [1-6]. Ainsi, ces pollutions métalliques constituent l'un des aspects de la pollution la plus menaçante pour les milieux récepteurs. Par ses effets néfastes, elle pourrait engendrer des situations critiques voire dangereuses affectant entre autres l'équilibre écologique des écosystèmes. Pour remédier à ce problème, des composés hôtes ont été utilisés pour l'extraction des métaux lourds et l'assainissement des eaux [7-9]. Plusieurs travaux ont été réalisés portant sur le couplage complexation-ultrafiltration lorsqu'il s'agit de la récupération des cations métalliques [10]. En effet Hale avait étudié l'extraction du cuivre en milieu sulfurique par des gels hydrophobes préparés par gonflement du polystyrène dans le dithizone pris dans le tétrachlorure de carbone comme diluant [10]. D'autre part, des chercheurs Japonais [11-14] ont réalisé des travaux importants traitant l'extraction de mercure, cobalt, zinc et plomb en utilisant des gels préparés à base de billes de polystyrène réticulé, gonflées dans des solutions de dithizone ou de thiothénytrifluoroacétone dans le chlorobenzène. En outre, BABCOCK et collaborateurs [15] ont également étudié l'extraction liquide-gel du cuivre en milieu ammoniacal. RIFI et al, se sont intéressés à l'extraction de métaux lourds divalents à partir de solutions aqueuses diluées par des gels

super absorbants d'acide polyacrylique [16, 17]. De même, ces auteurs ont réalisé le traitement des mélanges contenant  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  par les mêmes gels super absorbants [18]. Ensuite RIFI et coll. se sont intéressés à l'extraction de l'argent du milieu nitrate par des hydrogels d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium [19], ces auteurs ont montré que les gels chargés en argent sont ensuite appliqués à l'élimination des ions chlorures en milieu aqueux. Pour notre part, et dans le cadre de protection de l'environnement, nous nous sommes intéressés à l'extraction de zinc à partir de solutions aqueuses diluées par le gel d'acide polyacrylique-polyarylate de sodium.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Polymères

Dans ce travail, nous avons utilisé des supports polymériques à base d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium. Ces matériaux sont connus par leur pouvoir super absorbant, préparés par la société Norslor (France), ils se présentent sous forme de poudre dont les grains ont un diamètre moyen de 0,5 mm. Les caractéristiques de nos échantillons sont: taux d'ionisation  $\alpha = 80\%$  ; taux de réticulation  $r = 1\%$  et 10 mmol de sites  $-\text{COO}(\text{H},\text{Na})/\text{g}$  de polymère.

### 2.2. Préparation des gels

Une masse de polymère sec (0,05g) placée dans un excès d'eau distillée généralement 100ml, après l'équilibre de gonflement, le gel ainsi obtenu est séparé du liquide surnageant par filtration puis pesé. Le gel est ensuite récupéré dans un flacon hermétiquement fermé. Par ailleurs, la connaissance du taux de gonflement, nous permet de prélever la quantité du gel correspondant à la masse du polymère sec utilisé. On définit le taux de gonflement Q par la relation suivante :

$$Q = \frac{\text{masse du gel}}{\text{masse du polymère sec}}$$

### 2.3. Préparation de la phase aqueuse

La phase aqueuse de zinc(II) est obtenue par dissolution de l'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ) dans l'eau distillée. Le pH de la solution aqueuse est ajusté à l'aide d'acide acétique concentré.

### 2.4. Cinétique d'extraction du zinc et méthode d'analyse

Une quantité de gel de masse égale à 0,87g correspondant à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  mol de sites  $-\text{COO}(\text{H}, \text{Na})$ , caractérisé par le taux de réticulation  $r = 1\%$  et le taux d'ionisation  $\alpha = 80\%$  est placée, à température ambiante, dans une cellule thermo régulée à  $25^\circ\text{C}$  contenant 100ml d'une solution aqueuse de zinc à  $10^{-4}\text{M}$  (figure 1). La cellule est munie d'un thermomètre de contrôle, d'une électrode de verre combinée à un pH mètre et d'un agitateur magnétique. Nous avons dans un premier temps, fixé le pH de la solution aqueuse à 4 en ajoutant de l'acide acétique à la solution aqueuse. Le gel a été préalablement introduite dans un petit sachet de gaz préparé au laboratoire, cette technique permet d'éviter de casser les grains de gel durant l'agitation de la solution aqueuse et permet également d'effectuer facilement des prélèvements dans la solution surnageante sans problème d'entraînement des grains de gel dans les échantillons à doser. Le temps  $t=0$  correspond à la mise en contact du gel avec la solution métallique.

L'évolution de la concentration du zinc en fonction du temps dans la phase aqueuse dans laquelle est plongé le gel a été étudié en effectuant des prélèvements en fonction du temps. Chaque échantillon a été dosé par absorption atomique à flamme à 240,7nm. A chaque prélèvement, nous avons enregistré le pH de la solution surnageante.

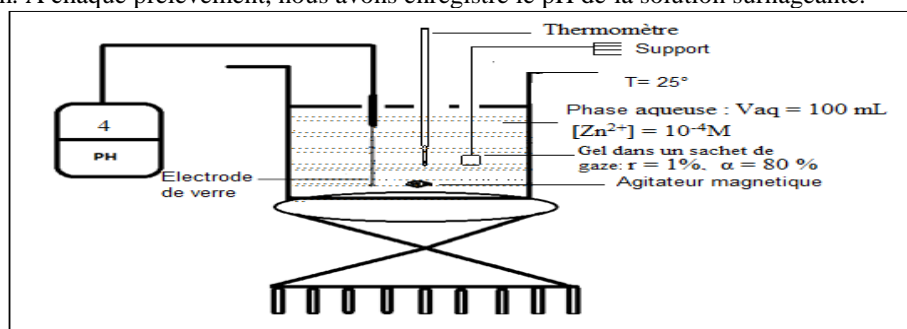
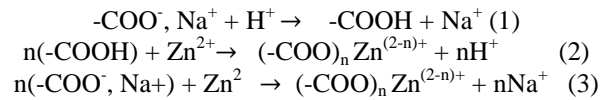


Figure1: Protocole expérimental concernant la cinétique d'extraction du zinc par le gel

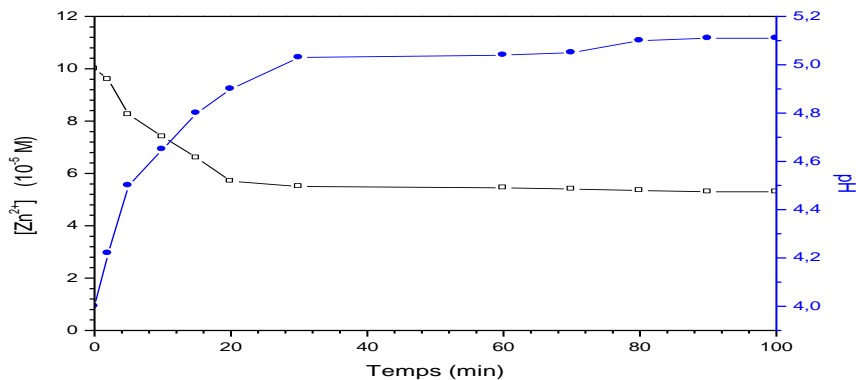
## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Cinétique d'extraction du zinc

Les résultats obtenus font l'objet de la figure (2) qui représente les variations de la concentration du zinc dans la solution surnageante d'une part et de pH de la solution aqueuse d'autre part, en fonction du temps. Ces résultats montrent bien que le temps mis par le gel à s'équilibrer avec la solution métallique est de l'ordre de 30 mn. Le rendement d'extraction calculé dans ces conditions est voisin de 45%. L'examen de la figure (1) nous permet aussi de constater que la concentration du métal diminue de  $10^{-4}$  à  $5,3 \cdot 10^{-5}$  M, alors que le pH augmente de 4 à 5,12 où un palier est atteint. Ces données expérimentales peuvent être expliquées par les équilibres suivants :



A la lumière de ces résultats, il est important de souligner que l'augmentation du pH est essentiellement dû au réarrangement acido-basique du gel avec la solution aqueuse, le gel s'équilibre avec la solution surnageante en consommant des protons. Il résulte de la combinaison de deux réactions, l'une prédominante relativement rapide (réaction 1) et l'autre modératrice plus lente (réaction 2). La fixation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sur le gel peut se faire selon les réactions 2 et 3.



**Figure 2 :** Variation simultanée de la concentration de  $\text{Zn}^{2+}$  et du pH de la solution aqueuse en fonction du temps

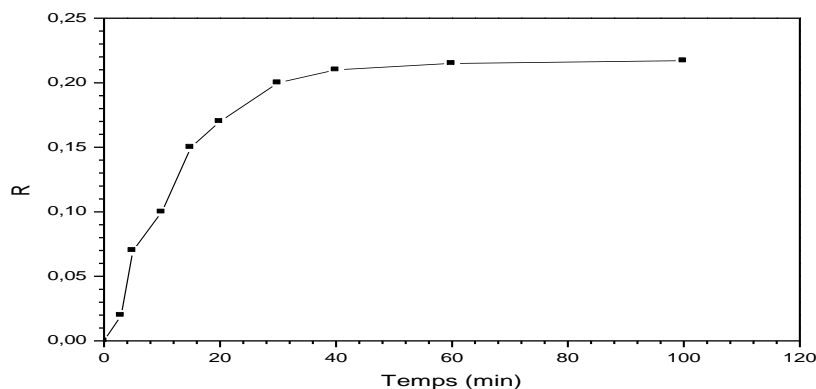
- Phase aqueuse :  $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$
- Gel :  $r = 1\%$ ,  $\alpha = 80\%$
- $n_i = 2,25 \cdot 10^{-5}$  moles de sites  $-\text{COO}(\text{H}, \text{Na})$ , avec  $n_i$  : nombre de moles totales

### 3.2. Taux de rétention du gel en zinc

On définit le taux de rétention du gel en zinc comme étant la capacité de fixation du gel en zinc, par la relation suivante :

$$R = \frac{\text{nombre de moles de zinc extrait}}{\text{nombre de moles de sites } -\text{COO}(\text{H}, \text{Na})}$$

Le dosage de la solution métallique surnageante par spectrométrie d'absorption atomique à flamme, nous a permis de déterminer le nombre de moles de zinc extrait. Sur la figure (3), nous avons rapporté les variations du taux de rétention du gel en zinc en fonction du temps, en respectant le protocole expérimental décrit précédemment.



**Figure 3 :** Variation du taux de la rétention R du gel en zinc en fonction du temps.

- Phase aqueuse :  $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$
- Gel :  $r = 1\%$ ,  $\alpha = 80\%$
- $n_i = 2,25 \cdot 10^{-5}$  moles de sites  $-\text{COO}(\text{H}, \text{Na})$ , avec  $n_i$  : nombre de moles totales

L'analyse de ces données expérimentales souligne une augmentation rapide de R en fonction du temps, puis un palier est atteint à 30 mn d'agitation du système. C'est-à-dire au-delà de 30 mn, le phénomène de fixation du zinc par le gel n'est plus significatif et la capacité n'évolue pratiquement plus avec le temps, ce qui correspond à l'équilibre d'extraction. Ainsi ce résultat montre bien la saturation du gel en zinc avec un taux de rétention R de l'ordre de 0,21. Nous nous attendions à ce résultat puisque une étude faite auparavant [18] dans les mêmes conditions opératoires, sur plusieurs métaux divalents, ont montré que l'extraction se fait dans cet ordre :  $\text{Eu}^{3+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cs}^{2+}$

### 3.3. Influence du pH sur le taux de rétention du gel en zinc

Des solutions aqueuses de zinc ont été préparées à une concentration de  $10^{-4}$  M et à différents pH : 3,5 ; 4 ; 4,5 ; 5 ; 5,5 et selon le mode opératoire déjà décrit. Nous avons placé un gel ( $r = 1\%$ ,  $\alpha = 80\%$ ) de masse correspondant à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  moles de sites  $-\text{COO}(\text{H},\text{Na})$  dans 100 ml de chacune des solutions aqueuses de zinc. Après l'équilibre d'extraction, nous avons relevé le pH de la solution métallique. Ensuite, des prélèvements ont été effectués dans chacune des solutions. Chaque échantillon a été dilué, adéquatement à l'eau distillée puis dosé en absorption atomique à flamme. Sur le tableau (1) nous avons rapporté les valeurs de R, les pH initiaux ( $\text{pH}_i$ ) et les pH finaux ( $\text{pH}_f$ ), relatifs à chaque système.

**Tableau 1:** Capacité de fixation du gel en  $\text{Zn}^{2+}$  en fonction du pH de la solution surnageante.

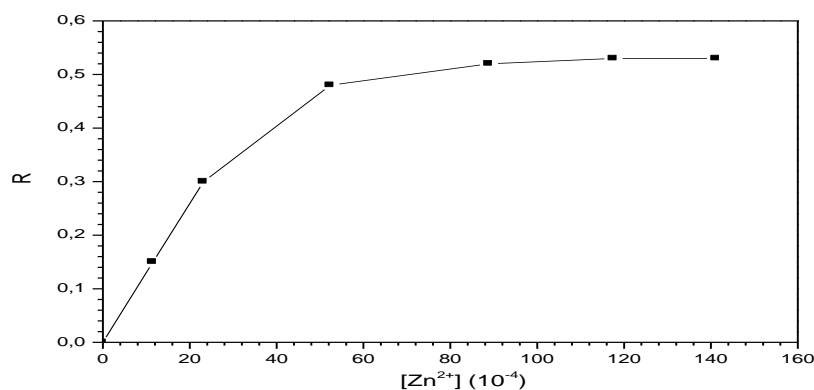
$\text{pH}_i$	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
$\text{pH}_f$	3,96	4,86	5,29	5,41	6,18
R	0,12	0,19	0,28	0,24	0,28

La lecture du tableau (1) montre que le pH final est supérieur au pH initial, pour chaque système, ce qui confirme le rééquilibrage acido-basique du gel avec la solution aqueuse. On outre d'après ce tableau, on constate que la variation de R en fonction de  $\text{pH}_i$  présente deux zones: Au niveau de la première zone, on a enregistré que les valeurs de R augmentent avec le  $\text{pH}_i$ , tandis qu'au niveau de la deuxième zone, les valeurs de R restent constante à partir d'un  $\text{pH}_i > 4,5$  où la capacité de fixation du gel devient indépendante du  $\text{pH}_i$  et la valeur moyenne de R est voisine de 0,28.

### 3.4. Effet de la concentration de zinc sur le taux de rétention du gel en zinc

Pour déterminer la charge maximale du gel en zinc, nous avons étudié la saturation du gel en mesurant le taux de rétention métallique R du gel en fonction de la concentration initiale de zinc dans la solution aqueuse, en choisissant le pH qui donne un meilleur rendement d'extraction ( $\text{pH}_i=5$ ). En effet, RIFI et al ont montré qu'une meilleure extraction de l'ion divalent  $\text{Ag}^{2+}$  se fait à  $\text{pH}=5,55$  [19]. Pour cela, des solutions aqueuses de l'ion divalent  $\text{Zn}^{2+}$  ont été préparées à différentes concentrations (11,5; 23,2; 52,4; 88,9; 117,6; 141,2) ( $10^{-5}$  M). Une quantité de gel correspond à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  mole de sites  $-\text{COO}(\text{H}, \text{Na})$  est placée dans un volume de 100 mL de chaque solution précédente. Les extractions sont étudiées conformément au mode opératoire décrit précédemment. Pour chaque système, une fois l'équilibre d'extraction est atteint, de nouveaux prélèvements sont effectués, pour déterminer la concentration de  $\text{Zn}^{2+}$  en solution après extraction.

Les variations de R en fonction de la concentration de zinc sont illustrées par la figure 4. A la lumière des résultats obtenus, il s'avère que l'évolution de R en fonction de la concentration en zinc montre deux étapes distinctes : la première correspond à une augmentation proportionnelle des valeurs de R pour des concentrations initiales en zinc inférieures à  $9 \cdot 10^{-5}$  M. Pendant la deuxième étape [ $\text{Zn}^{2+} > 9 \cdot 10^{-5}$  M], un effet de saturation est atteint à une valeur de R voisine de 0,5. Ainsi, à des pH élevés, on obtient un rapport de saturation R (moles de zinc fixé/moles de sites  $-\text{COO}(\text{H}, \text{Na})$  égal 1/2. Ce qui montre que la stœchiométrie des complexes formés dans le gel est de la forme  $[(-\text{COO})_2\text{Zn}]_n$ . Cette valeur de R est la même à celles obtenues avec d'autres métaux divalents en milieu nitrate et chlorure [17].



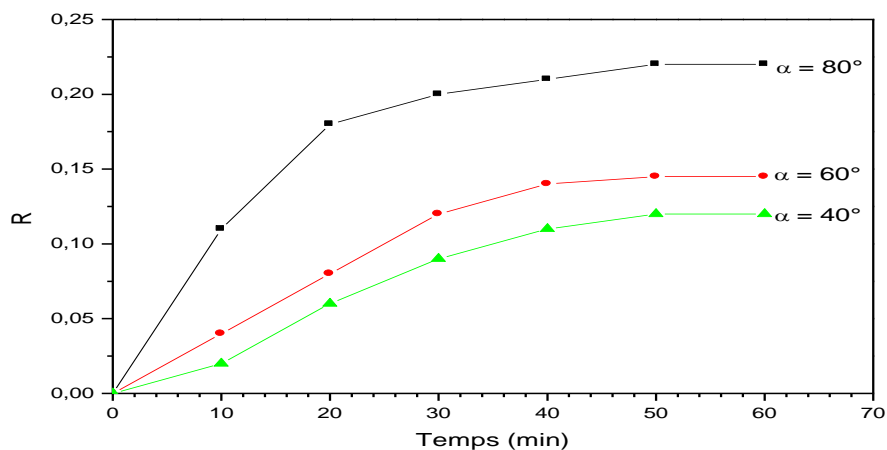
**Figure 4:** Saturation d'un gel d'acide polyacrylique polyarylate de sodium par le zinc

- Phase aqueuse :  $V_{\text{aq}} = 100$  mL,  $\text{pH}_i=5$
- Gel :  $r=1\%$ ,  $\alpha=80\%$
- $n_i = 2,25 \cdot 10^{-5}$  moles de sites  $-\text{COO}(\text{H}, \text{Na})$ , avec  $n_i$  : nombre de moles totales
- 

### 3.5. Effet du taux d'ionisation sur la capacité d'extraction

Pour étudier l'effet de la saturation du réseau polymérique sur la capacité d'extraction du gel, nous avons préparé des gels à base de polymères dont les taux d'ionisation sont différents : l'un est ionisé à 60% et l'autre à 40%. En effet, une quantité de chaque échantillon (0,69g pour  $\alpha=60\%$  et 0,47g pour  $\alpha=40\%$ ), correspondant à  $2,25 \cdot 10^{-5}$  moles de sites  $-\text{COO}(\text{H}, \text{Na})$

est introduite dans un volume de 100 mL d'une solution aqueuse de zinc de concentration égale à  $10^{-4}$  M, à pH=4 en respectant toujours le protocole expérimental décrit auparavant. Les courbes cinétiques :  $R=f$  (temps) obtenues pour  $\alpha=60\%$  et  $\alpha=40\%$ , comparées à la cinétique d'extraction pour  $\alpha=80\%$ , sont représentées sur la figure 5. L'analyse de ces résultats montre que la cinétique de complexation du zinc par le gel d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium est d'autant plus rapide que le taux d'ionisation est élevé.



**Figure 5:** Cinétique d'extraction de  $Zn^{2+}$  par le gel d'acide polyacrylique polyacrylate de sodium pour différents taux d'ionisation

- Phase aqueuse :  $V_{aq} = 100$  mL,  $pH_i = 4$ ,  $[Zn^{2+}] = 10^{-4}$  M
- Gel :  $r = 1\%$ ,  $\alpha = 80\%$
- $n_i = 2,25 \cdot 10^{-5}$  moles de sites  $-COO(H, Na)$ , avec  $n_i$  : nombre de moles totales

Sur le tableau (2), nous avons rassemblé les valeurs de R et le rendement d'extraction E% mesurés à l'équilibre.

**Tableau (2) :** Variations du taux de rétention du gel en métal (R) et des rendements d'extraction (E%) en fonction du taux d'ionisation  $\alpha$ .

$\alpha$	40%	60%	80%
R	0,109	0,137	0,21
E%	24	35	44

Nous constatons une augmentation de la capacité d'extraction du gel avec le taux d'ionisation  $\alpha$ . L'ensemble de ces données expérimentales implique qu'une extraction rapide avec un meilleur rendement nécessite l'utilisation de gels hautement ionisés.

### 3.6. Epuisement des solutions diluées de zinc

#### 3.6.1. Utilisation de masse croissante

Des quantités de gel d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium ( $r = 1\%$  et  $\alpha = 80\%$ ) de masses croissantes: 0,87; 4,5 et 10g ont été placées chacune dans 100 mL d'une solution de zinc de concentration égale à  $10^{-4}$  M à pH = 4, selon le mode opératoire décrit précédemment. Sur chaque système, une étude cinétique a été réalisée en effectuant des prélèvements en fonction du temps dans la solution surnageante. Sur le tableau (3) nous avons mentionné les valeurs de R ainsi que le rendement d'extraction E% pour les différents nombres de moles de sites  $-COO(H, Na)$ , pour chaque système.

**Tableau 3:** Taux de rétention du gel en zinc et rendement d'extraction en fonction du nombre de moles de sites  $-COO(H, Na)$ .

	Gel (1)	Gel (2)	Gel (3)
$m_{gel}$	0,87	4,5	10
$n_t (10^{-5} \text{ moles})$	2,25	11,55	25,88
R	0,21	0,067	0,029
E%	44	71	71

L'interprétation de ces résultats montre que le rendement d'extraction ne dépasse pas 71%, quelque soit la masse du gel, ce qui montre que cette procédure permet d'améliorer nettement le rendement d'extraction, mais ne permet pas d'épuiser la solution aqueuse en zinc.

### 3.6.2. Utilisation des gels successifs

Dans un volume de 100 mL de la solution de zinc de concentration égale  $10^{-4}$  M à pH = 4, on introduit environ 0,89 g du gel d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium ( $2,25 \cdot 10^{-5}$  moles de sites  $-\text{COO}^-$  (H, Na),  $r = 1\%$  et  $\alpha = 80\%$ ). Une fois l'équilibre d'extraction est atteint, on effectue un prélèvement dans la phase aqueuse pour déterminer sa concentration finale en métal. Le gel chargé en zinc est remplacé par un nouveau gel de même quantité et ayant les mêmes caractéristiques. On renouvelle ainsi les gels jusqu'à la limite de détection de  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution aqueuse. Les résultats obtenus au cours de ces expériences sont regroupés dans le tableau (4).

**Tableau 4:** Epuisement d'une solution de  $\text{Zn}^{2+}$  par des gels successifs.  
L.D : Limite de détection est égale 0,08 ppm.

	Avant	1 <sup>er</sup> Gel	2 <sup>ème</sup> Gel	3 <sup>ème</sup> Gel	4 <sup>ème</sup> Gel	5 <sup>ème</sup> Gel
$[\text{Zn}^{2+}]$ (ppm)	7,32	4,18	2,75	0,62	0,16	< L.D
E%	-	50	74	91	97	100

Sur la base de ces résultats, nous constatons une chute importante de la concentration de  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution aqueuse. En effet, la concentration de zinc diminue de 7,32 ppm (avant l'extraction) à 0,16 ppm (après l'extraction par le 4<sup>ème</sup> gel). Le rendement d'extraction est d'environ 97%. L'utilisation d'un 5<sup>ème</sup> gel permet l'épuisement presque total de la solution du zinc (rendement proche de 100%). Ainsi, ces résultats montrent bien l'importance de ce procédé qui peut être appliqué dans le traitement des solutions de métaux toxiques et la purification des eaux.

## Conclusion

La complexation du zinc en solutions aqueuses diluées par des hydrogels d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium a été étudiée. L'étude cinétique de cette extraction a montré que l'équilibre est atteint à environ 30 mn d'agitation du système. La diminution de la concentration du zinc est accompagnée par l'augmentation du pH de la solution surnageante. Ceci est dû au réarrangement acido-basique du gel avec la solution métallique.

La complexation de l'ion métallique zinc par les groupements carboxylates du réseau polymérique conduit à un effondrement du gel à cause de la neutralisation des charges ou par la formation des complexes métalliques.

Aux faibles concentrations (environ  $10^{-4}$ M), la valeur de la capacité de fixation du gel ( $R = 0,21$ ) est faible. Ainsi, la capacité de fixation du gel en zinc est influencée par deux paramètres : le taux d'ionisation et le pH de la solution surnageante. A des concentrations élevées (environ  $9,2 \cdot 10^{-4}$  M), un effet de saturation est atteint à ( $R = 0,5$ ), ce qui montre que la stœchiométrie des complexes formés dans le gel est de la forme  $[(\text{COO})_2\text{Zn}]_n$ . En outre, l'utilisation des gels de masses croissantes nous permet d'améliorer nettement le rendement d'extraction et l'utilisation des gels successifs offre la possibilité de récupérer presque totalement le métal. Ceci traduit la fiabilité et l'importance d'application de ce procédé dans le traitement des eaux usées contenant des métaux nocifs à l'environnement.

## Références

1. Azzaoui S., El Hanbali M., Leblanc M., *Water Qual. Res. J. Canada*, 37(4) (2002) 773-784.
2. Ben Buih H., Nassali H., Leblanc M., Srhiri A., *Afrique Science*, 1(1) (2005) 109-125.
3. Eby Ould Mohamedou, Lebkiri A., Rifi E., *Afrique Science*, 4(3) (2008) 394-409.
4. Taouil H., Ibn Ahmed S., El Assyry A., Hajjaji N., Srhiri A., *J. Mater. Environ. Sci.*, 5(1) (2014) 177-182.
5. Taouil H., Ibn Ahmed S., El Assyry A., Hajjaji N., Srhiri A., *J. Mater. Environ. Sci.*, 4(4) (2013) 502-509.
6. Taouil H., Ibn Ahmed S., El Assyry A., Hajjaji N., Srhiri A., Elomari F., Daagare A., *Int. J. Agric. Policy. Res.*, 1(5) (2013) 150-155.
7. Suzuki T., Ishigaki K., Ayuzawa, N., *Chem. Eng. Commun.*, 34 (1985) 143-151.
8. Ma Q.Y., Logan T.J., Traina S.J., *Environ. Sci. Technol.*, 29(4) (1995) 1118-1126.
9. Xu Y., Schwartz F.W., Traina, S. J., *Environ. Sci. Technol.*, 28(8) (1994) 1472-1480.
10. Bousfiha H., Rifi E. H., Ibn Ahmed S., Lebkiri A., Essamri A., *Phys. Chem. News.*, 33 (2007) 88-94.
11. Sekizuka Y., Kojima T., Yano T., Ueno K., *Talanta*, 20(10) (1973) 979-985.
12. Ueno K., Japon Kokai 7443, 396, *Chem. Abst.* 79, 126153 p (1973).
13. Ueno K., Japon Kokai 7410, 089, *Chem. Abst.* 80, 140894 w (1974)
14. Yano T., Ide S., Tobeta Y., Kobayashi H., Ueno K., *Talanta*, 23 (1975) 457-459.
15. Babcock W.C., Tuttle E.M., Brooke J.W., Baker R.W., *European Patent. Appl.*, 159 (1985) 450.
16. Rifi E.H., Brunette J.P., Leroy J.F.M., *Phys. Chem. News*, 9 (2003) 116-121.
17. Aïlli A., Rifi E.H., Ibn Ahmed S., Lebkiri A., Brunette J.P., Leroy J.F.M., *Phys. Chem. News*, 15 (2004) 69.
18. Rifi E.H., Rastegar F., Brunette J.P., *Talanta*, 42(6) (1995) 811-816.
19. Rifi E.H., Lakkis D., Maurice Leroy J.F., *C. R. Chimie*, 8 (2005) 917-921.