

## I- Etude de l'imprégnation de la résine XAD 1180 par le D2EHPA

Les courbes de dosage potentiométriques présentent deux points d'équivalences correspondants au mélange D2EHPA et M2EHPA ; respectivement acides di- et mono-(2-éthylhexyl)phosphorique.

-Le premier point correspond à la fin des réactions 19 et 20, d'où la neutralisation respectivement de la première acidité du M2EHPA et l'acidité du D2EHPA (volume de la base égal à  $V_1$ ).



-Le deuxième point correspond à la fin de la réaction 21, d'où la neutralisation de la deuxième acidité du M2EHPA (volume de la base égal à  $V_2$ ).



Les nombres de moles du M2EHPA (mono-phosphorique) et du D2EHPA (diphosphorique), présents dans la phase aqueuse, sont déterminés par les équations suivantes 22 et 23.

(22)

(23)

où : N est la normalité de KOH

Les résultats de l'imprégnation physique de la résine Amberlite XAD-1180 sont donnés par la figure 9. Celle-ci montre l'influence de la nature du solvant d'imprégnation sur la quantité de l'extractant (D2EHPA) fixée dans la résine Amberlite XAD-1180.

À une concentration en D2EHPA inférieure à  $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ , le taux de chargement de la résine est indépendant de la polarité du solvant d'imprégnation. Alors, la quantité en extractant imprégnée varie linéairement avec la concentration d'extractant dans la solution organique globale, dans le cas des deux solvants (acétone et heptane).

**Figure 9.** Evolution de la fonctionnalisation physique de la résine XAD-1180 en fonction du D2EHPA

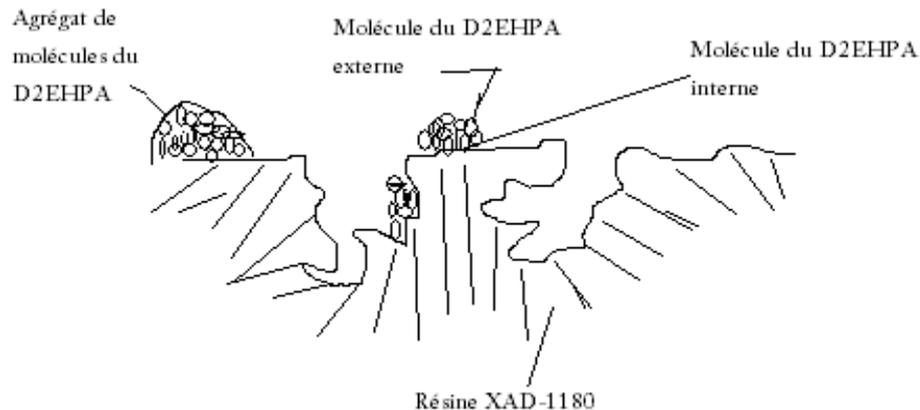
En effet, quand la concentration en D2EHPA est supérieure à  $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ , la rétention de l'extractant sur la résine XAD-1180 est plus quantitative, et ce dans les expériences d'imprégnation utilisant l'acétone comme solvant (solvant polaire). Dans ces conditions, la valeur du chargement de plateau en extractant est de  $18,60 \text{ mol/kg}$  de résine sèche. Elle est atteinte pour la concentration de D2EHPA égale à  $0,62 \text{ mol/l}$  d'acétone (voir la figure 9). Notons que la forme physique de la résine mise en jeu n'a pas changé après ce maximum d'imprégnation. Ceci est dû à la solubilité de D2EHPA qui est généralement régie par la nature du solvant **[19]** .

Le comportement de l'extractant influe sur l'évolution de l'imprégnation de la résine XAD-1180. Le D2EHPA est présent sous forme monomérique dans les solvants polaires tels que : L'acétone d'où son insertion est facile dans les pores de la résine XAD-1180 **[102,103]** . Aussi, quand la quantité du D2EHPA diluée dans l'acétone augmente au-delà de  $1,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , le taux d'imprégnation de la résine augmente encore donnant lieu à la formation d'agrégats en molécules de D2EHPA sur la surface de résine **[20]** voir schéma 1. Donc, la quantité optimale imprégnée correspond à  $4,8 \text{ g}$  de D2EHPA adsorbé par gramme de résine XAD-1180 sèche, et ce pour  $0,4 \text{ mol/l}$  de D2EHPA.

A partir de la densité de D2EHPA pur à  $298 \text{ K}$  qui est égale à  $0,974 \text{ g/cm}^3$  et le volume des pores de la résine XAD-1180 ( $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), on constate que l'imprégnation du D2EHPA impure (contenant 40% de M2EHPA) dans la résine XAD-1180, est due probablement non seulement au remplissage des pores mais aussi à la surface. Ce résultat est plus avancé par rapport aux travaux antérieurs portant sur l'imprégnation de l'Amberlite XAD-7 par le D2EHPA pure, dans l'éthanol où le taux de chargement de la résine est seulement dû au remplissage des pores **[15]**.

Dans ces conditions, la stabilité de la technique de résines imprégnées par extractants (RIE) est maintenue par le passage du M2EHPA dans l'acétone vue sa solubilité dans ce dernier. Ce constat est confirmé par la suite dans l'étude de l'évaluation du rapport D2EHPA/XAD-1180 sur la sorption du bismuth(III) et cuivre(II) où seule la quantité de D2EHPA qui est fixée dans les pores de résine donne le maximum de sorption. On note que, le rendement d'extraction des ions métalliques

par le mélange D2EHPA/XAD-11180 reste pratiquement constant pour plus de 6 heures de temps d'extraction, sous une vitesse d'agitation de 230 tpm.



**Schéma 2** . Simulation d'Agrégats du D2EHPA formés sur la surface de la résine XAD-1180

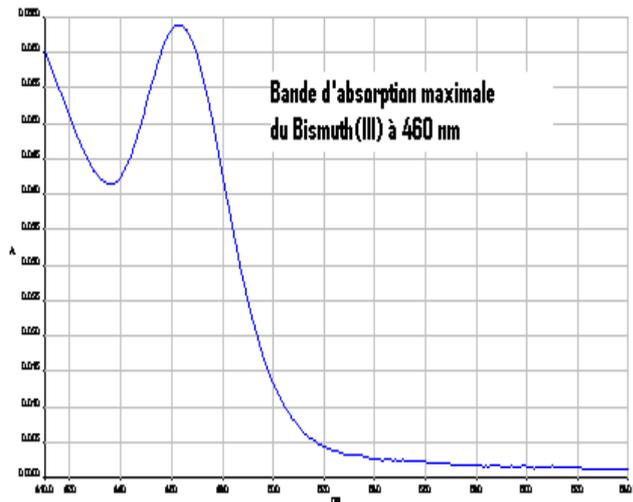
## **II- Influence de l'humidité de la résine sur le procédé d'imprégnation**

Les résultats montrent qu'en utilisant la résine Amberlite XAD-1180 à l'état humide, la quantité du D2EHPA fixée est de 15,19 mol/kg de résine. Ce taux d'imprégnation est obtenu avec 0,62 mol de D2EHPA/l d'acétone. Tandis qu'avec la même concentration de ce dernier et en séchant la résine au préalable à 40°C dans l'étuve, le taux de chargement maximal de la résine était de 18,60 moles de D2EHPA/kg de résine. Donc, on perd 18,33% en taux d'imprégnation avec une résine humide. Ceci est dû au colmatage des pores de la résine par la présence des molécules d'eau.

## **III - Dosage par complexométrie-visible du cuivre(II) et du bismuth(III)**

En présence des ions iodures, le bismuth forme un complexe jaune ( $[BiI_4]^-$ ) qui absorbe dans le visible à 460 nm **[18,104,105]**

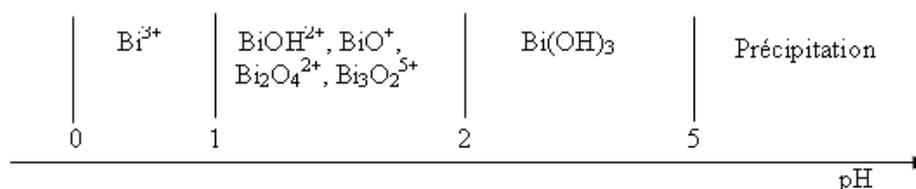
Le diéthylthiocarbamate de sodium ( $Y^-/Na^+$ ) forme avec les ions cuivriques un complexe marron jaunâtre ( $2YCu$ ,  $YCu^+$ ) qui absorbe dans le visible à 430 nm [106]. Les bandes d'absorption maximale des deux métaux sont données par la figure 10.



**Figure 10.** Courbes d'absorption dans le visible du cuivre(II) et du bismuth(III)

### III.1- Prédominance des espèces métalliques

Le bismuth se présente sous sa forme libre ( $Bi^{3+}$ ) dans les milieux aqueux très acides dont le pH varie entre 0 et 1, même jusqu'au pH égal 2, tout dépend de la nature du contre ion dont le bismuth est présent [33,34]. Au-delà de ce pH, il se forme des complexes de Bismuth hydrosolubles. A pH supérieur à 5, le bismuth se précipite. On présente les intervalles de prédominance des espèces de bismuth en fonction du pH (voir schéma 3)



**Schéma 3.** Formes d'espèces de bismuth en fonction du pH

Les résultats de l'étude de la prédominance des espèces de bismuth, présent avec les nitrates comme contre-ions, en fonction du pH sont comparés avec ceux établis par des logiciels semi-empiriques CHEAQS Pro.3 (Chemical Equilibria in Aquatic Systems, 2010) et MEDUSA\_32.2010.

Les résultats du logiciel CHEAQS Pro.3 (figure 11) montrent que le taux maximal de bismuth(III) libre est de 89,3% dans le domaine de pH compris entre 0 et 1 avec la formation de d'autres complexes hydrosolubles tels que :  $\text{Bi(OH)}_2^+$ ,  $\text{Bi(OH)}_4^-$ ,  $\text{Bi(NO}_3)_2^+$  et  $\text{Bi(NO}_3)_2^+$ . Alors que, la fraction du bismuth(III) libre déduite par le logiciel MEDUSA\_32 (figure 12) est de 45%, dans les pH entre 0 et 2 avec l'apparition des complexes hydrosolubles ( $\text{Bi(NO}_3)_2^+$  et  $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ ) et solides ( $\text{BiONO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

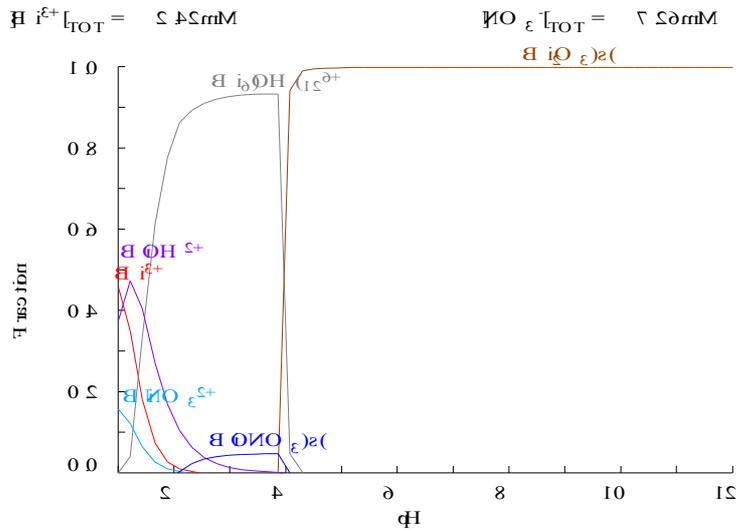
Les résultats de MEDUS 32 semblent les plus proches de ceux de la littérature [33,34]

De même, nous avons comparé nos résultats de recherche théorique sur la prédominance des espèces de cuivre en fonction du pH (voir schéma 4) avec ceux donnés par les logiciels CHEAQS Pro.3 et MEDUSA\_32.2010, représentés respectivement par les figures 13 et 14.

Le logiciel CHEAQS Pro.3 suggère la formation de d'autres complexes hydrosolubles au-delà du pH de précipitation. Alors que l'espèce de cuivre libre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) est majoritaire (99,85%) au-dessous de ce pH. Tandis que le logiciel MEDUSA\_32.2010 prévoit que le dépôt du complexe solide  $\text{CuO}$  à pH supérieur à 6 avec la présence d'ions cuivrique majoritairement (100%) au-dessous de ce pH.

**Schéma 4.** Formes d'espèces de cuivre en fonction du pH

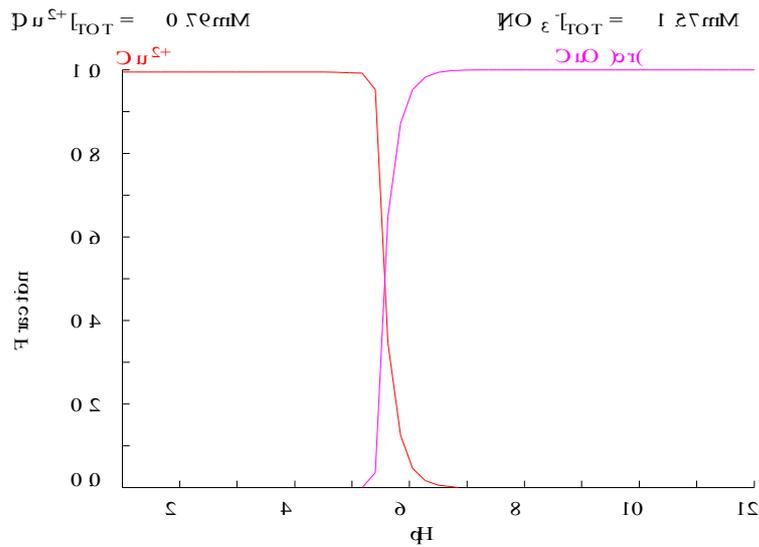
**Figure 11.** Prédominance des espèces de bismuth en fonction du pH, donnée par le logiciel CHEAQS Pro.3



**Figure 12.** Prédominance des espèces de bismuth en fonction du pH, donnée par le logiciel MEDUSA\_32.2010

L'expérience nous a montré qu'en présence des nitrates, le pH de précipitations des ions cuivriques peut aller jusqu'au 8 donc la formation des complexes :  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  ; 7,25%,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  ; 28,75%,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$  ; 83,5%, et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$  ; 0,37% entre pH=5 et 8 est plus probable. Ceci est donné par le logiciel CHEAQS Pro.3

**Figure 13.** Prédominance des espèces de cuivre en fonction du pH, donnée par le logiciel CHEAQS Pro.3



**Figure 14.** Prédominance des espèces de cuivre en fonction du pH, donnée par le logiciel MEDUSA\_32.2010

### III.2- Courbes d'étalonnage du dosage par complexométrie -visible

Différentes concentrations en bismuth(III) et en cuivre (II) ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnages (figure 15). La quantification des deux métaux est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption UV-Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant les réactifs spécifiques pour chaque métal.

**Figure 15.** Courbes d'étalonnages du bismuth(III) et du cuivre(II)

On remarque que les absorbances du Cu(II) et du Bi(III) ne sont pas de même grandeur. Les valeurs des absorbances du Cu(II) sont dues au coefficient d'extinction molaire du diéthylthiocarbamate qui est faible ( $13000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) par rapport à celui de l'iode ( $230 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et d'autres complexants qui atteindront les  $43000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ou plus ;  $250000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , cas de 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) [107,108 ].

#### **IV- Etude de la vitesse d'agitation sur l'extraction**

Les résultats de la figure 16 montrent que pour une vitesse donnée, le rendement d'extraction du bismuth(III) et du cuivre(II) chacun pris séparément par le D2EHPA/résine XAD-1180, augmente en fonction du temps. En général, il devient constant pour des temps supérieurs à 70 minutes. Quand la vitesse d'agitation atteint la valeur de 230 tpm le profil des extractions ne changent pas encore. Ceci est observé dans le cas de 275 tpm d'agitation pour les expériences d'extraction des deux métaux. Ce phénomène indique que l'effet de fluide à la résistance de transfère de masse des métaux ( $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ) devient négligeable. Donc les rendements d'extraction optimaux pour chaque métal extrait séparément sont 98,5% et 96,8% respectivement pour le bismuth(III) et le cuivre(II) et ce pour une vitesse d'agitation égale à 230 tpm. Celle-ci est considérée par la suite de notre travail dans l'ordre d'économiser de l'énergie.

**Figure 16.** Evolution du rendement d'extraction des métaux en fonction de la vitesse d'agitation

#### **V- Effet du rapport D2EHPA/résine sur l'extraction**

Les résultats précédents de l'étude du procédé d'imprégnation de la résine Amberlite XAD-1180 ont montré que la quantité du D2EHPA dans la résine joue un rôle important dans la sorption du métal. La figure 17 montre la variation du rendement d'extraction de métal (cuivre ou bismuth) avec le temps à différentes concentrations

d'extractant par g de la résine XAD-1180. A partir des résultats donnés dans la figure 17, on remarque que pour une concentration donnée en extractant imprégné dans la résine, les rendements d'extraction de Bi(III) sont supérieurs par rapport à ceux de Cu(II). Cette différence en rendement diminue avec l'augmentation de la quantité d'extractant imprégné dans la résine, et ce pour des temps inférieurs à 30 minutes. Dans ces dernières, la réaction d'extraction du métal (cuivre ou bismuth) est rapide. Ceci est obtenu avec des quantités faibles de D2EHPA imprégné dans la résine (15 mmol D2EHPA/g XAD-1180). Ce résultat confirme que cette dernière quantité de D2EHPA respectant le volume poreux de la résine est responsable de la sorption optimal du métal. Ces résultats sont en agreement avec ceux entrepris sur l'extraction du cadmium avec la résine Amberlite XAD-7 [109,110] et du zinc et cuivre [109] avec les Amberlites XAD-2, XAD-4, XAD-16 [110]. Cependant, sous nos conditions opératoires le volume des pores de la résine XAD-1180 ne renferme que 15,0 mmol de D2EHPA/g XAD-1180. Au-dessus de cette valeur le taux de sorption du Bi(III) et du Cu(II) n'est pas influencé par l'extractant chargé dans la résine.

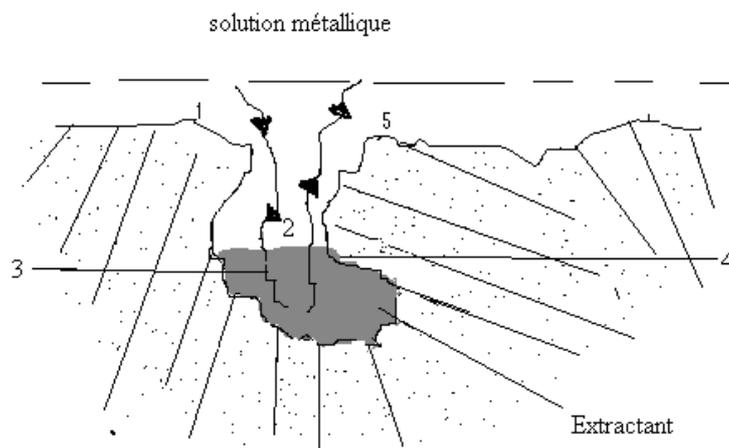
**Figure 17.** Evolution du rendement d'extraction de Bi<sup>3+</sup> et Cu<sup>2+</sup> en fonction du D2EHPA/XAD-1180

## VI- Equilibre d'extraction

L'étude de l'influence des concentrations initiales du Bi(III) et du Cu(II) sur la cinétique de sorption montre que les rendements d'extraction des ions de bismuth(III) et cuivre(II), chacun pris séparément, évoluent en fonction du temps (figure 18). En augmentant la concentration aqueuse initiale du Bi(III) de 100 à 250 ppm, la sorption du Bi(III) devient importante. Alors, un gradient de concentration se produit à l'interface eau-sorbant. Donc, la force motrice, qui est la différence entre la concentration de la phase aqueuse métallique et celle de la phase de résine, contrôle le transport diffusionnel. Quand on augmente encore la concentration initiale du bismuth à 500 ppm, aucun changement important dans la sorption du Bi(III) n'est observé. Ceci est dû au processus de diffusion interne des ions métalliques dans les pores de la résine XAD-1180 (voir schéma 5). Aussi, quand la concentration initiale du Bi(III) varie de 100 à 500 ppm, le temps d'équilibre reste indépendant de la concentration

initial du métal. Le même raisonnement est retenu pour les expériences d'extraction du Cu(II).

D'après l'expérience le temps  $t_{50}$  (temps requis pour l'extraction de 50% du métal) est égale 15 minutes, et ce pour le Bi(III) où le rendement d'extraction était de 98,5%, obtenu à 30 minutes pour une concentration en ions de bismuth égale à 250 ppm. Tandis que pour le Cu(II), le rendement d'extraction est de 100%, obtenu à 30 minutes pour une concentration en ions cuivriques de 50 ppm. D'où le  $t_{50}$  de l'extraction du Cu(II) est égal à celui du Bi(III). Donc le temps de 30 minutes est le temps requis pour atteindre l'équilibre. Il va être considéré par la suite de notre travail.



1 et 5 : Diffusion externe ; 2 : Diffusion interne  
3, 4 : Adsorption/Désorption (réaction chimique ; extraction et ré-extraction)

**Schéma 5.** Nombre de séquences déterminant le processus de sorption

**Figure 18.** Evolution du rendement d'extraction du Bi(III) et du Cu(II) en  
Fonction du temps.

## VII- Etude de la sorption du Bi(III) par RIE

L'étude de l'aptitude d'absorption de la résine XAD-1180, imprégnée par le D2EHPA (RIE), est étudiée pour le bismuth(III) et le cuivre (II) chacun pris séparément. Cette étude a pris en considération les résultats du procédé d'imprégnation (plateau de saturation de la résine ;  $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$  de D2EHPA dans  $0,1 \text{ g}$  de résine). La figure 19 montre l'évolution de taux de sorption de chaque métal à partir

de sa concentration initiale. Les résultats montrent que pour le métal du bismuth(III), le taux de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration métallique initiale puis il devient constant pour de fortes concentrations (>10000 ppm ; maximum de solubilité). Tandis que pour le cuivre(II), le taux de sorption chute au-delà de 750 ppm, allant jusqu'à 10000 ppm (maximum de solubilité du cuivre).

Le taux de sorption du bismuth(III) varie entre 482 et 483,7 mg Bi/g XAD-1180. Ce résultat est très attrayant par rapport les travaux antérieurs (58mg/g résine) [111].

D'où le rendement d'extraction du Bi(III) atteint 96,74% à la concentration de 10000 ppm, et ce pour 15,0 mmol DEHPA/g XAD-1180 résine. Dans les mêmes conditions d'imprégnation de résine, Le taux de sorption du cuivre (II) varie entre 3,5 et 82,85 mg Cu/g XAD-1180. Ces résultats sont nettement meilleurs par rapport à d'autres travaux se rapportant sur l'adsorption du Cu(II) par les résines (85,69mg/g de résine) [112]. D'où le rendement d'extraction du Cu(II) atteint 100% à la concentration de 70 ppm.

Donc, au maximum de sorption le rapport molaire D2EHPA/Bi est dans les alentours de 6. Ceci suggère que 6 moles du monomère de D2EHPA révèlent nécessaire pour complexé 1mole de bismuth(III). L'équilibre de la réaction de sorption du Bi(III), proposée est donnée par l'équation 24. Ces résultats sont comparables avec ceux de **McKevitt and Dreisinger [113]**.

(24)

Dans ces conditions, au maximum de sorption le rapport molaire D2EHPA/Cu est dans les alentours de 12. D'où, l'équilibre de la réaction de sorption du Bi(III), proposée est donnée par l'équation 25.

(25)

Ces résultats sont compatibles par avec les travaux antérieurs [19]

**Figure 19.** Evolution de la sorption des ions du  $\text{Bi}^{+3}$  et du  $\text{Cu}^{+2}$  en fonction de leurs concentrations initiales

## VIII- Influence du pH de la solution métallique sur l'extraction

Les résultats de l'étude de l'influence du pH de la solution aqueuse initiale, sur l'extraction du Cu(II) sont donnés par la figure 20. D'après cette dernière, le rendement d'extraction du Cu(II) augmente avec l'augmentation du pH. Il atteint un maximum de 100 % dans un intervalle de pH entre 4,2 et 5,7. Ces résultats sont en accord avec la quantité du Cu(II) libre. Au-delà du pH égale 5,7, le rendement diminue. Ceci est attribué à l'augmentation de l'acidité du milieu car l'avancement de la réaction d'extraction fait diminuer le pH de la phase aqueuse. On assistera à une dés-extraction du Cu<sup>2+</sup> par le D2EHPA. Ceci est dû aux propriétés physicochimiques de ce dernier qui agit par un échange cationique [114,115].

**Figure 20.** Variation du rendement d'extraction du Cu(II) en fonction du pH initial de la phase aqueuse

## IX- Etude de l'extraction sélective du Bi(III) et du Cu(II)

Les résultats de l'étude de l'extraction sélective du Bi(III) et du Cu(II), chacun pris séparément, à partir de leur mélange synthétique équimolaire sont donnés dans le tableau 8.

**Tableau 8.** Rendements d'extraction sélective de chaque métal.

<b>Ion métallique pH</b>	<b>Bi(III)</b>	<b>Cu(II)</b>
1,1	98,5 %	50 %
1,7	98,5 %	71%
5,7	0%	100%

L'extraction du Bi(III) à partir du mélange synthétique à pH initial égal à 1,7, est pratiquement totale (98,5%). Tandis que celle du Cu(II) est à 71%.

Quand on se place dans les conditions optimales d'extraction du Bi(III), ie ; mélange synthétique à pH=1,1, on favorise toujours l'extraction du Bi(III) par D2EHPA/XAD-1180, et on diminue le taux d'extraction du Cu(II), à savoir 50%.

Alors, en absence des ions métalliques du bismuth (mélange synthétique à pH

=5,7), et dans les conditions optimales d'extraction du Cu(II), ce dernier est extrait totalement (100%).

## **X- Etude de l'élution des ions métalliques**

La possibilité d'éluer le métal ( $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ ) à partir de la résine imprégnée par le D2EHPA est aussi un critère important pour le procédé de la sorption.

Les expériences de l'élution du bismuth(III) et du cuivre (II) permettent à la fois la pré-concentration de ces deux métaux et la régénération de la résine imprégnée par l'extractant. Les investigations faites sur la sorption ont montré que le métal chargé dans la résine XAD-1180 est sous la forme de complexes D2HPA– métal. Le métal du bismuth(III) ou cuivre(II), peut être réextraction en présence dans un milieu fortement acide. Ceci est réalisé cinétiquement en déplaçant les réactions d'extraction 1 et 2 envers la gauche.

La méthode de réextraction du  $\text{Bi}^{3+}$  et du  $\text{Cu}^{2+}$ , à partir de la résine XAD-1180 chargée, consiste à déstabiliser respectivement les complexe D2EHPA-Bi(III) et D2EHPA-Cu(II) par addition d'une solution d'épuration d'acide chlorhydrique. Ceci est réalisable à cause du mode d'extraction par le D2EHPA [19].

### **Figure 21.** Evolution de l'élution du $\text{Bi}^{3+}$ et $\text{Cu}^{2+}$ en fonction du pH de la phase aqueuse acide

Les résultats de l'élution des deux ions métalliques à partir de leurs résines chargées sont donnés dans la figure 21. Le bismuth est élué à 51% en milieu très acide ( $\text{pH} < 1$ ), donc deux cycles révèlent suffisants pour son élution totale. Tandis que pour le Cu(II) est élué à 100%, et ce à pH très acide ( $\text{pH} \sim 1$ ).