

I- Réactifs

La résine Amberlite XAD-1180 est un support de copolymère de divinylbenzène polystyrène (taille des particules entre 250-710 μm) avec une surface spécifique de plus de 500 m^2/g . Elle a une porosité égale à 0,6 et un volume poreux de 1,1 cm^3/g . La température maximale du travail est de 110 $^{\circ}\text{C}$. L'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) contenant 40% d'acide mono-(2-éthylhexyl)phosphorique (M2EHPA) a été employé sans purification ultérieure.

La résine XAD-1180 et les produits suivants : D2EHPA, nitrate de cuivre(II) trihydraté, diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté, heptane, acide sulfurique et sel disodique de l'acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA) ont été fournis par Fluka. L'oxynitrate de bismuth (BiONO_3) et l'iodure de potassium ont été fournis respectivement par Reachim et Gerhard Buchmann. L'acide nitrique et l'ammoniaque ont été fournis par Prolabo, alors que l'hydroxyde de potassium de Merck et l'acétone de RectapurTM.

II- Appareils et instruments analytiques

L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée type Consort C831. Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS. Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type KIKAWERKE TC-2 a été utilisée pour la réalisation des expériences de température. Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type Lambda 800 PERKIN ELMER a été utilisé pour le dosage des métaux.

III- Préparation de l'imprégnation de la résine XAD-1180

Avant le commencement de l'imprégnation de la résine XAD-1180, cette dernière a été lavée par l'eau distillée pour éliminer les impuretés inorganiques. Après, la résine a été séchée dans l'étuve à 40 $^{\circ}\text{C}$. Pour la méthode d'imprégnation, nous avons suivis celle de la méthode sèche **[15]**. Une quantité de 0,1 g de résine sèche a été placée dans 5 ml de solvants (heptane ou acétone) contenant le D2EHPA comme extractant (agent de transport) à différentes concentrations allant de 0,03 à 1,2 mol/l de solvants, durant 12 heures sous une vitesse d'agitation de 230 tpm. Celle-ci a été prise en

considération dans la suite de l'étude. Le polymère fonctionnalisé physiquement a été séparé au travers de papier filtre. L'extractant non retenue par la résine a été déterminée par dosage potentiométrique avec le KOH et la quantité du D2EHPA imprégnée dans la résine XAD-1180 a été calculée par bilan de matière.

IV-Procédure d'extraction

Les expériences d'extraction des deux métaux à partir des solutions aqueuses nitrates par le D2EHPA imprégnés dans la résine XAD-1180 ont été réalisées en système batch à 22°C. Cinq millilitres de la solution aqueuse contenant le métal (bismuth ou cuivre) sont mélangés initialement avec 0,1 g de la résine XAD-1180 fonctionnalisée par le D2EHPA, le tout est porté sous agitation mécanique. Après la fin de la réaction d'extraction, la solution métallique est séparée au moyen de papier filtre. Chaque expérience d'extraction est répétée trois fois d'où la valeur moyenne est prise dans les calculs. Un échantillon de 10µl de la solution aqueuse métallique est acheminé à l'analyse par la technique de spectrophotométrie d'absorption visible (voir schéma 1). Alors, la concentration en bismuth est déterminée en mesurant le maximum d'absorbance par la méthode d'iode **[99, 100,101]**, et celle de cuivre au moyen de réactif spécifique **[101]**.

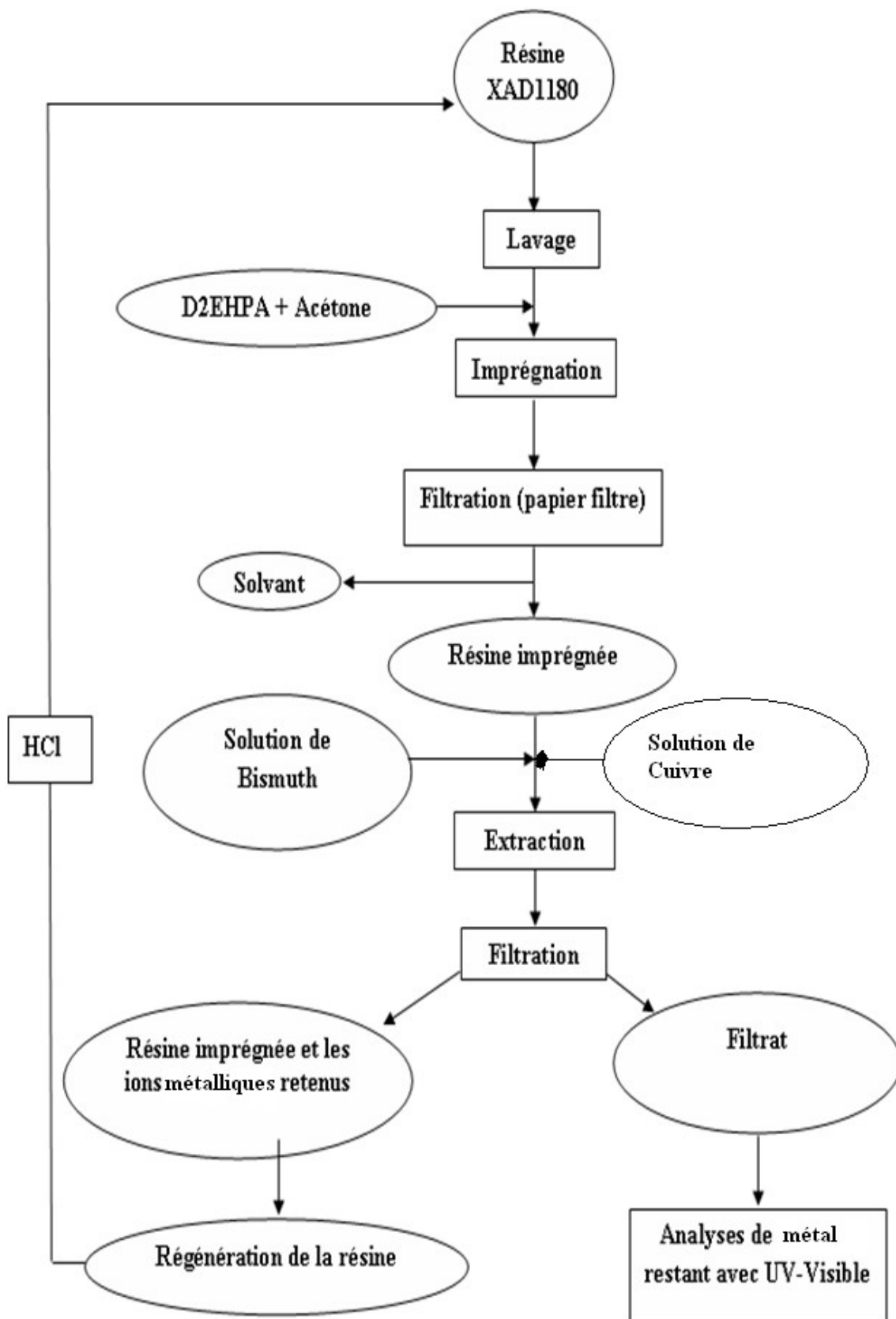


Schéma 1. Procédé d'extraction liquide-solide par une résine imprégnée

V- Influence de l'humidité de la résine sur le procédé d'imprégnation

Une quantité de 0,1g de la résine XAD-1180 est lavée avec de l'eau distillée. La résine récupérée est introduite directement dans un mélange de 0,5g de D2EHPA et de 5 ml d'acétone. Le tout est porté sous agitation à 230 tpm durant 12 heures.

VI- Dosage par complexométrie-visible du Bi(II) et Cu(II)

La quantification des deux métaux (bismuth et cuivre) a été faite par spectrophotométrie d'absorption dans le visible.

VI.1- Dosage du bismuth total

Le protocole consiste à :

- Une quantité de 0,01g du nitrate de bismuth basique est mise dans une fiole de 50 ml à laquelle on ajoute 1ml d'acide sulfurique 1M et on complète avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge (équivalent à 100ppm de Bi).
- Après, 30 ml de la solution acide du bismuth sont mélangés avec 2 ml d'iodure de potassium (10% en masse), et le tout dilués à 50 ml avec de l'eau distillée.

La courbe d'étalonnage est tracée pour différentes concentrations en bismuth : 120, 180, 240, 300 et 360 ppm. Le complexe de bismuth absorbe à 337 et 460 nm.

Remarque :

Dans nos conditions opératoires dont des prélèvements des quantités de bismuth très infimes d'ordre de microlitres (20 μ l) ont été effectués, le bismuth ainsi présent est dosé par spectrométrie d'absorption-visible tout en lui ajoutant 10 ml du KI, 0,5 ml de H₂SO₄ et 2ml d'eau distillée.

VI. 2- Dosage du cuivre total

On dissout 0,0393 g du nitrate de cuivre(II) trihydraté dans un litre d'eau distillée. Dix millilitres de cette solution (100 μ g de Cu) sont mélangés avec 5 ml de l'acide nitrique (25 % m/m) et un peu d'ammoniaque dilué pour rendre le milieu légèrement basique (pH=8,5). Après, on ajoute au mélange précédent 10 ml de la solution de diéthylldithiocarbamate de sodium (0,2% m/m), préparée dans l'éthanol. Une fois le mélange est agité, une coloration jaune brun apparaisse. Ce dernier absorbe à 430 nm.

La courbe d'étalonnage est tracée pour différentes concentrations en cuivre de 0,5 à 10 ppm

Remarque :

Les quantités de cuivre prélevées étaient d'ordre de microlitres (20 μ l). Donc, le cuivre présent est dosé par spectrométrie d'absorption- visible tout en lui ajoutant 1,5 ml de HNO_3 , 1 ml de NH_3 dilué et 1ml de réactif spécifique.

VII- Cinétique d'extraction du Bi(III) et Cu(II) par D2EHPA/XAD-1180

VII.1- Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction

L'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du bismuth et du cuivre, chacun pris séparément, par le D2EHPA/XAD-1180 a été étudiée pour différentes vitesses d'agitation allant de 0 ; 200 ; 230 à 275 tpm. La résine a été imprégnée par 1g de D2EHPA (18,60 mol/kg XAD-1180). L'agitation est portée pour un temps de 125 minutes. La solution de bismuth était de 250 ppm à pH=1,1 et celle du cuivre de 6 ppm à pH=5,7.

VII.2- Effet du rapport D2EHPA/résine sur l'extraction

L'étude consiste à suivre l'influence de l'étendu de l'extractant sur la résine XAD-1180 par rapport à l'extraction des deux métaux (Bi^{3+} , Cu^{2+}), chacun pris séparément. Les expériences ont été effectuées avec des résines imprégnées par 0,5 ; 1 ; 1,25 et 1,5g de D2EHPA. La concentration initiale du bismuth(III) était de 250 ppm à pH=1,1 et celle du cuivre(II) est de 6 ppm à pH= 5,7. L'agitation était de 230 tpm durant un temps de 90 minutes.

VII.3- Equilibre d'extraction

Le temps d'équilibre d'extraction du Bi(III) et du Cu(II), chacun pris séparément, par le D2EHPA, imprégné dans la résine XAD-1180 (31,0 mmol/g XAD-1180) est étudié pour des concentrations de : 100, 250 et 500 ppm en bismuth (pH=1,1) et de : 6, 50 et 70 ppm en cuivre (pH=5,7). La vitesse d'agitation est fixée à 230 tpm durant un temps d'extraction de pour 75 minutes.

VII.4- Etude de la sorption du Bi(III) par RIE

L'étendue de la sorption du métal ; le bismuth(III) ou le cuivre(II) chacun pris séparément, sur la résine XAD-1180 imprégnée par le D2EHPA (RIE), est étudiée en fonction de différentes concentrations en ions métalliques : 70, 100, 250, 700, 1500 et 5000 ppm, entretenues à leurs pH initiaux. Les expériences de sorption sont réalisées avec D2EHPA/XAD-1180= 0,5g (15,0 mmol de D2EHPA/g XAD). L'agitation est fixée à une vitesse de 230 tpm durant un temps d'équilibre égal à 30 minutes.

VII.5- Influence du pH de la solution métallique sur l'extraction

Les expériences de l'effet du pH de la solution métallique (Bi^{3+} ou Cu^{2+}) sur l'extraction sont réalisées en changeant que les valeurs du pH de la solution cuivrique. Dans ces conditions, le pH varie entre 0,5 ; 1,67 ; 2,75 ; 3,5 ; 4,20 ; 5,28 ; 5,7 et 6 (début de précipitation). La concentration du Cu(II) était égale à 50 ppm. L'ajustement du pH est fait par l'ajout de l'acide nitrique ou l'hydroxyde de potassium. Alors que, le bismuth libre est présent que dans les milieux fortement acides. La résine utilisée a été imprégnée par 1 g de D2EHPA. Le temps d'agitation est maintenu à 30 minutes pour une vitesse d'agitation fixée à 230 tpm.

VII.6- Etude de l'extraction sélective du Bi(III) et du Cu(II)

L'étude de l'extraction sélective du Bi(III) et du Cu(II), est réalisée à partir d'un mélange synthétique équimolaire de leurs sels correspondants (à volumes égaux). La concentration du Bi(III) prise en considération était égale à 328 ppm à pH 1.1. Alors que celle du Cu(II) était de 100 ppm à pH 5,7, d'où le pH du mélange était de 1,7. D'autres expériences ont été réalisées avec le même mélange équimolaire en se plaçant dans les conditions optimales d'extraction de chaque métal pris séparément.

Les autres conditions opératoires telles que : D2EHPA/XAD-1180 = 1g/0,1 g de résine, temps d'équilibre égale à 30 minutes et la vitesse d'agitation à 230 tpm, ont été maintenues.

VII.7- Etude de l'élution des ions métalliques

Les expériences de l'élution des ions métalliques (Bi^{3+} et Cu^{2+}), fixés sur la résine XAD-1180, ont été réalisées au maximum de leur extraction (chargement optimal de chaque métal dans la résine XAD-1180). D'où le taux de fixation du Bi(III) était de 98,5% et celui du Cu(II) était de 100%.

Pour cela, l'élution est faite avec 5 ml d'une solution aqueuse à différents pH allant de 7 aux alentours de 0. Ceci est réalisé au moyen de l'acide chlorhydrique. Les autres conditions opératoires telles que : Vitesse d'agitation ; 230 tpm, temps d'équilibre ; 30 min et 1g D2EHPA/0,1 g XAD-1180, ont été maintenues.

VIII- Etude thermodynamique de l'extraction du Bi(III) et du Cu(II) par D2EHPA/XAD-1180

VIII.1- Effet de température

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du bismuth(III) et du cuivre(II), à partir du milieu nitré, par le D2EHPA/XAD-1180 est réalisée à l'aide 250 ppm du bismuth(III) à pH 1,1 et de 50 ppm de Cu(II) à pH 5,7. Les expériences d'extraction du Bi(III) et Cu(II), chacun pris séparément, par 1g D2EHPA/0,1 g XAD-1180 ont été réalisées à différentes températures ; 22, 30, 40 et 60°C. Les conditions opératoires telles que : Vitesse d'agitation ; 230 tpm, temps d'équilibre ; 30 min et rapport v/m égale à 50 ml/g ont été prise en considération.

VIII.2- Isothermes de sorption

Les données expérimentales optimales, obtenues pour l'adsorption du bismuth(III) et cuivre(II) par D2EHPA imprégné dans la résine XAD-1180, ont été utilisées pour étudier les isothermes d'adsorption de Langmuir formes I, II et celui de Freundlich, et ce à la température égale à 295 K.

IX- Etude diffusionnelle de l'extraction du Bi(III) et du Cu(II) par D2EHPA/XAD-1180

Plusieurs modèles cinétiques ont été examinés pour choisir le modèle qui décrit mieux nos données expérimentales et établir un mécanisme approprié de la sorption du Bi(III) et du Cu(II) par D2EHPA, imprégnée sur la résine XAD-1180. Le processus de la sorption du métal est analysé en utilisant des modèles cinétiques tels que : Modèle de Lagergren du pseudo premier et second ordres, modèle de Morris-Weber et autres.

X- Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation de l'extraction des ions métalliques (Bi^{3+} et Cu^{2+}), par la résine imprégnée par le D2EHPA, est réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'extraction. Le rendement d'extraction est pris comme réponse.

L'étude est faite en premier lieu pour l'extraction du Bi(III), pris séparément par D2EHPA/XAD-11180, tout en maintenant les facteurs les plus influençant dans des intervalles bien déterminés. Puis, les résultats obtenus sont testés pour la modélisation de l'extraction du Cu(II) par D2EHPA/XAD-1180.