



Extraction liquide-solide de Cu(II) et de Zn(II) par des silices hybrides organiques-inorganiques dopées par des ligands acides. (Solid-liquid extraction of Cu(II) and Zn(II) by organic-inorganic hybrid silicas doped by acidic ligands)

H. Lessehal-Miloudi^{1*}, A. Tayeb¹, A. Boos², G. Goetz-Grandmont², A. Bengueddach¹

¹Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université d'Oran, BP 1524 EL M'NAOUER, 31000, Oran, Algérie

²Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'ECPM (UMR CNRS-ULP n°7178), Université Louis Pasteur, 67000, Strasbourg, France

Received 5 September, Revised 10 October 2014, Accepted 25 October 2014

*Auteur Correspondant. E-mail: mmiloudi@yahoo.com; Tel: (+213661726645)

Résumé

L'extraction liquide-solide de Cu(II) et de Zn(II) a été réalisée dans un milieu sulfate par des silices hybrides mésostructurées dopées par des ligands chélatants acides. Différents facteurs ont été étudiés à savoir : le pH et la force ionique de la phase aqueuse, la cinétique d'extraction et la capacité de rétention des deux cations sur les solides. Les cations s'extraitent à des pH très acides. L'extraction simultanée des deux cations dans la même solution a été réalisée. La séparation du couple Cu(II)-Zn(II) peut être réalisée en fixant le pH de la phase aqueuse à des pH plus bas que ceux de l'extraction du zinc. La désorption de Cu(II) et de Zn(II) des solides extrayants chargés, en milieu acide, est supérieure à 90% avec conservation de la structure des solides.

Mots clés : Silices mésostructurées, Dopage, Extraction liquide-solide, Cu(II), Zn(II).

Abstract

Solid-liquid extraction of Cu(II) and Zn(II) was studied in a sulfate medium by mesostructured hybrid silicas doped with acidic chelators. Different factors were studied, such as the ionic strength and the pH of the aqueous phase, extraction kinetics and the retention capacity of the cations on solids. Cations are extracted at very acidic pH. The separation of the couple Cu(II)-Zn(II) can be carried out by fixing the pH of the aqueous phase at pH lower than those of the extraction of zinc. The stripping of Cu(II) and Zn(II) from loaded solids in an acidic medium, is superior to 90%, with conservation of the structure of solids.

Abréviations

HPBI: 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone

HPMSP: 1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone

DEHPA: di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid

MCM-NC: silice non calcinée

MCM-D: Silice dopée

Introduction

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement multiplie les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux, souvent nocifs à l'environnement. Les institutions internationales se mobilisent ainsi pour préserver l'environnement et réduire la pollution générée par les rejets industriels, contenant des micros polluants tels les métaux lourds. La récupération de ces métaux peut être menée selon plusieurs méthodes.

L'extraction liquide-solide est apparue comme une alternative de l'extraction par solvant, en remplaçant le diluant organique par un support solide non polluant et facilement régénérable. Ceci a poussé les chercheurs à développer des matériaux organiques et inorganiques tels que les résines, les zéolithes, les silices et les argiles. L'utilisation de ces solides dans le traitement des solutions aqueuses est reportée par la littérature [1-4]. Leur

capacité d'extraction est accrue par l'incorporation d'un ligand organique dans la matrice solide [3, 5-8]. Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation des silices hybrides organiques-inorganiques, suivie de l'étude des propriétés extrayantes des silices dopées précédemment synthétisées afin de confirmer leur intérêt pour l'extraction des cations des métaux de transition en milieu aqueux sulfurique, voire leur séparation.

2. Méthodes expérimentales

Les différentes silices ont été synthétisées selon le protocole de Firouzi A. et coll. [9], la synthèse est détaillée par Boos A. et coll. [10]. Le dopage de ces silices a été effectué par des ligands organiques acides (HPBI, HPMSP et DEHPA). Les solutions mères de Cu(II) et Zn(II) (1 g/l) ont été préparées en dissolvant $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ respectivement (analytical grade, Merck, Frankfurt, Germany) dans l'eau désionisée. Les concentrations ont été contrôlées par analyse par une spectrophotométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer2380).

3. Résultats et discussion

Les différentes silices ont été synthétisées, ensuite caractérisées par différentes techniques physico-chimiques, à savoir les DRX, l'adsorption d'azote à 77 K, FTIR, MEB et MET. Les résultats montrent que les matériaux ainsi synthétisés sont mésoporeux de structure lamellaire. Les paramètres texturaux et structuraux sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Données texturales et structurales des silices dopées.

| Silices | S_{BET} (m^2/g) | D_{BJH} (Å) | d_{002} (Å) | a_0 (Å) | V_t (cm^3/g) |
|------------------|--|----------------------|---------------|-----------|----------------------------------|
| MCM-NC | --- | --- | 38 | 43,9 | --- |
| MCM-D-HPBI-0,44 | 620 | 39 | 38,7 | 38,7 | 0,58 |
| MCM-D-HPMSP-0,53 | 650 | 39 | 31,1 | 31,1 | 0,67 |
| MCM-D-DEHPA-0,53 | 480 | 38 | 36,6 | 36,6 | 0,61 |

S_{BET} : Surface spécifique par la méthode BET,
 D_{BJH} : Diamètre moyen des pores par la méthode BJH,
 d_{002} : Distance interréticulaire,
 V_t : volume total des pores à $P/P_0 = 0,95$.
 a_0 : Paramètre de la maille.

Des surfaces spécifiques et des diamètres des pores très importants confèrent à ces silices des propriétés extractives élevées. L'extraction de Cu(II) et de Zn(II) a été réalisée dans un milieu sulfate. Les paramètres étudiés sont le pH et le temps d'équilibre, la capacité d'extraction des deux cations et leur séparation.

Des tests d'extraction des deux cations ont été réalisés sur la silice non calcinée et non dopée, aucune extraction n'a été observée (Fig. 1-4). Ce qui nous a incités à introduire des molécules extrayantes au sein de la matrice silicique. Les résultats de l'extraction de Cu(II) et de Zn(II) par les silices dopées par les différents ligands montrent que les deux cations sont extraits à des pH acides comparés à ceux de leurs extractions en système liquide-liquide par HPMSP (Fig. 3 et 4).

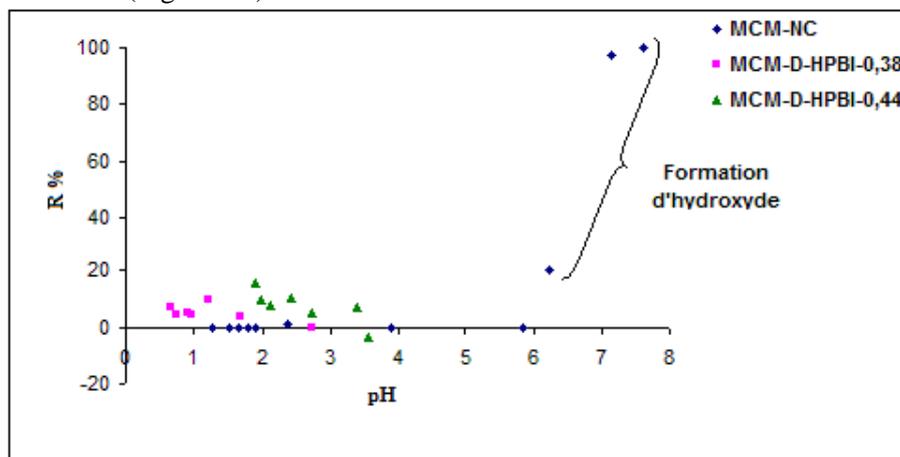


Figure 1: Extraction de Cu(II) par MCM-D-HPBI, $T = 25^\circ\text{C}$, milieu $[(\text{Na,H})\text{SO}_4]$, $\mu = 1$, $t = 1$ h.

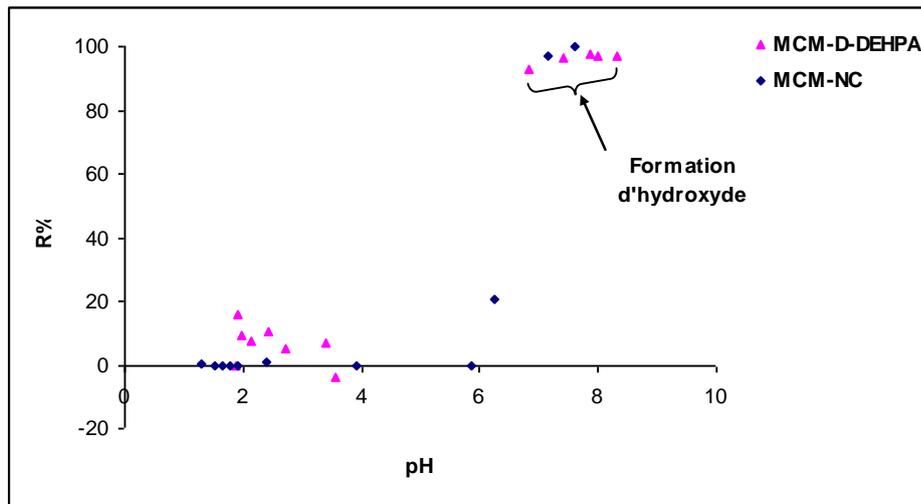


Figure 2: Extraction de Cu(II) par MCM-D-DEHPA, T = 25°C, milieu [(Na,H)SO₄], μ = 1, t = 1 h.

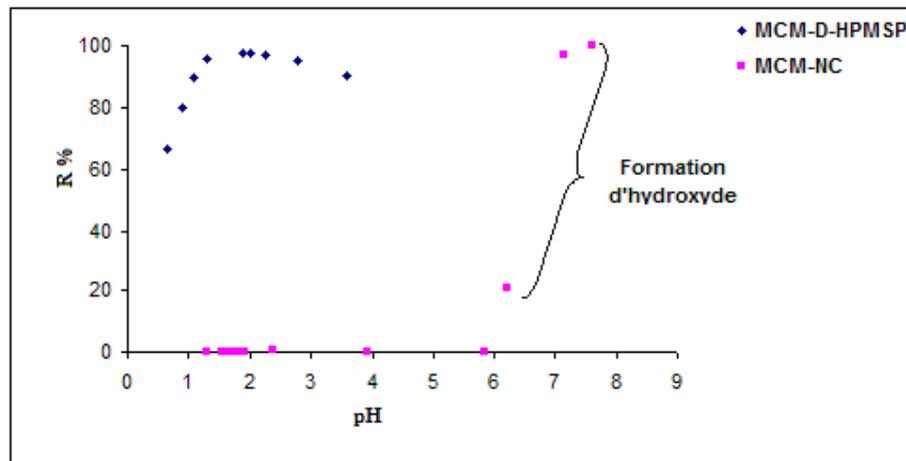


Figure 3: Extraction de Cu(II) par MCM-D-HPMSP, T = 25°C, milieu [(Na,H)SO₄], μ = 1, t = 1 h.

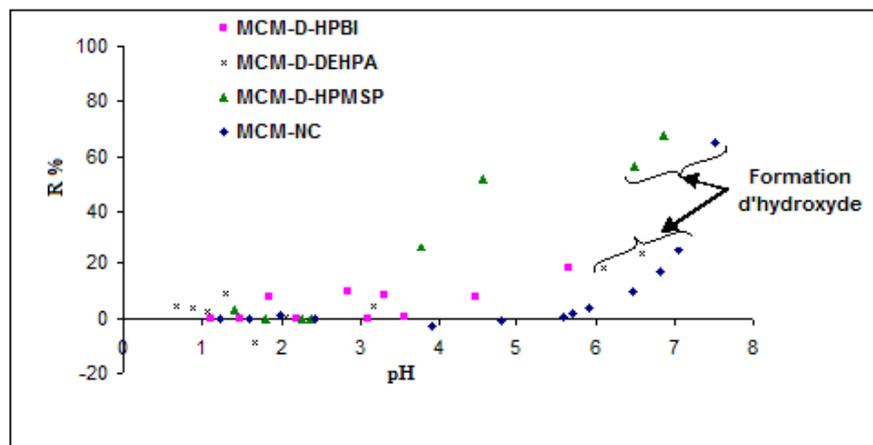


Figure 4: Effet de la nature du ligand sur l'extraction de Zn(II) par MCM-NC et MCM-D-HL, T = 25°C, milieu [(Na,H)SO₄], μ = 1, t = 1 h.

L'extraction du cuivre est totale à pH 2 et celle du zinc commence à pH 3, ceci permet la séparation du couple Cu-Zn. Sur la figure 5, nous avons représenté l'extraction simultanée des deux cations, nous avons remarqué, qu'on peut séparer les cations initialement dans la même solution, en fixant le pH de la phase aqueuse à 2. Dans le tableau 2 sont regroupés les résultats d'extraction du couple Cu(II)-Zn(II), à deux pH différents. On remarque qu'on peut séparer aisément le couple.

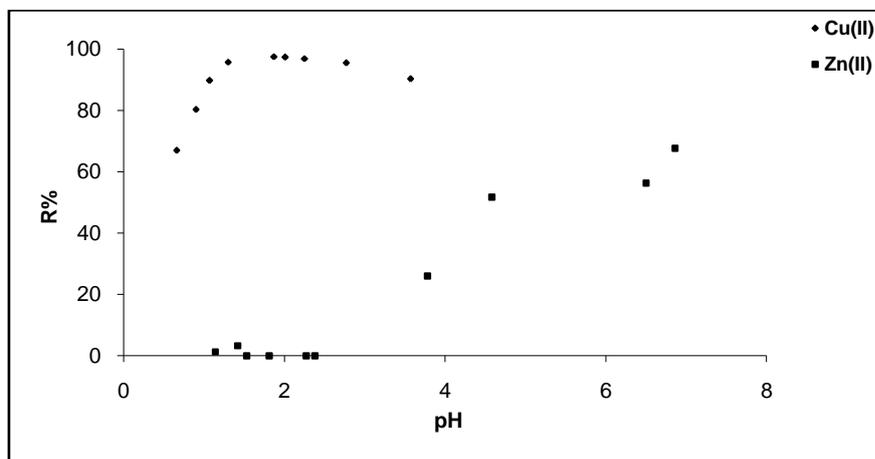


Figure 5: Extraction de Cu(II) et de Zn(II) par MCM-D-HPMSP, T = 25°C, milieu [(Na,H)SO₄], μ = 1, t = 1 h.

Tableau 2: Pourcentages d'extraction du cuivre et du zinc dans la même solution, T = 25°C; t = 1 h ; μ = 1, [HPMSP] = 0,53 mmol/g, [Cu] = [Zn] = 100 ppm.

| | S / M _t | pH | R% Cu(II) | R% Zn(II) |
|--------------------|--------------------|------|-----------|-----------|
| MCM-D-HPMSP | 1,71 | 0,77 | 44,87 | 0 |
| | | 1,72 | 82,69 | 0 |

Une extraction très faible est observée par les silices dopées par HPBI et DEHPA, contrairement à l'extraction par les silices imprégnées [7] par les mêmes molécules (Fig. 1, 2 et 4), ceci est probablement dû à l'orientation de la molécule extrayante entre les feuillettes des silices dopées (Fig.6).

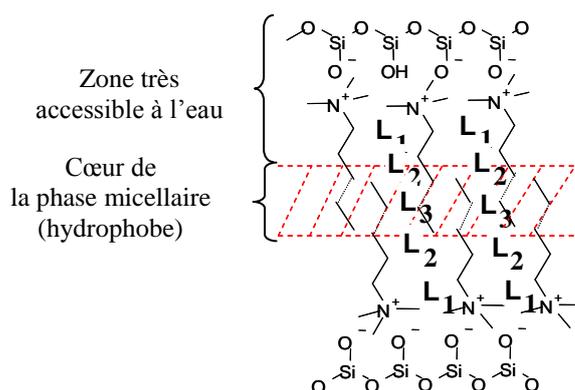


Figure6: Organisation desligands (L) dans la silice dopée.

La capacité d'extraction de Cu(II) obtenue est de 0,44 mmol/g par la silice dopée par HPMSP (Fig. 7). Cette capacité est élevée comparée à celle obtenue par les silices imprégnées par les mêmes molécules [7]. Le temps d'extraction de Cu(II) et de Zn(II) est de 60 mn, un temps relativement élevé par rapport à l'extraction des deux cations par les silices imprégnées par le même ligand [7].

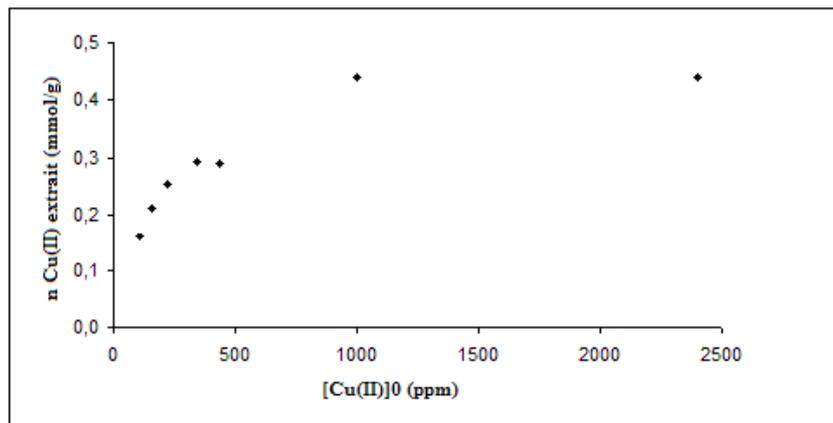


Figure 7: Capacité d'extraction de Cu(II) par MCM-D-HPMSP, T = 25°C, milieu [(Na,H)SO₄], μ = 1, t = 1 h, [HPMSP] = 0,53 mmol/g.

Conclusion

La synthèse des silices dopées par des ligands acides a conduit à des structures lamellaires, de surfaces spécifiques et des diamètres de pores élevés.

L'extraction de Cu(II) et de Zn(II) est effectuée à pH faibles par la silice dopée par HPMSP, avec possibilité de séparation du couple. Une extraction faible est obtenue par les silices dopées par HPBI et DEHPA. Une capacité d'extraction de Cu(II) élevée est obtenue par la silice dopée par HPMSP. Ces résultats sont encourageants et méritent d'étaler l'étude sur les autres cations métalliques.

Références

1. Cortina J. L., Miralles N., Aguilar M., Sastre A. M., *Hydrometallurgy*, 40 (1996) 195.
2. Cox M., Rus-Romero J. R., Sheriff T. S., *React. Funct. Polym.*, 60 (2004) 215.
3. BouMaroun E., Goetz-Grandmont G., Boos A., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 287 (2006) 1.
4. Sprynskyy M., *J. Hazard. Mater.*, 161 (2009) 1377.
5. Miloudi H., Boos A., Bouazza D., Ali-Dahmane T., Tayeb A., Goetz-Grandmont G., Bengueddach A., *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 769.
6. Bouazza D., Miloudi H., Sassi M., Boos A., Goetz G., Tayeb A., Bengueddach A., *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 1032.
7. Miloudi H., Tayeb A., Boos A., Mehyou Z., Goetz-Grandmont G., Bengueddach A., *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.023> (2013).
8. Hao S., Zhong Y., Pepe F., Zhu W., *Journal of Chemical Engineering*, 189-190 (2012) 160.
9. Firouzi A., Kumar D., Bull L. M., Besier T., Sieger P., Huo Q., Walker S. A., Zasadzinski J. A., Glinka C., Nicol J., Margolese D., Stucky G. D., Chmelka B. F., *Science*, 267 (1995) 1138.
10. Boos A., Intasiri A., Brunette J. P., Leroy M. J. F., *J. Mater. Chem*, 12 (2002) 886.

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>