



## Récupération du Zinc en milieu sulfate par une bentonite de Maghnia purifiée imprégnée par un acide organophosphoré (Recovery of Zinc from sulphate medium by purified bentonite of Maghnia impregnated by an organophosphorus acid)

D. Bouazza<sup>1</sup>, A. Boos<sup>2</sup>, A. Tayeb<sup>1</sup>, A. Bengueddach<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université d'Oran, Département de Chimie, Laboratoire de Chimie des Matériaux Oran, Algérie

<sup>2</sup> IPHC-DSA, ULP, CNRS, Laboratoire de Chimie Analytique et Sciences Séparatives de l'ECPM, Strasbourg, France

Received 10 September, Revised 17 October 2014, Accepted 27 October 2014

\*Corresponding Author. E-mail: bouazza\_dj@yahoo.fr; Tel: (+213(7)72742968)

### Résumé

Pour extraire le zinc contenu dans les rejets liquides industriels nous avons utilisé l'extraction en phase solide. Nous avons choisi comme support solide une bentonite de forage Algérienne (Maghnia) que nous avons purifiée puis imprégnée par l'acide di (2,4,4 triméthyl pentyl) phosphinique commercialement appelé Cyanex 272. Nous avons utilisé deux modes de fonctionnalisation : l'imprégnation sèche et l'imprégnation humide. Les supports préparés ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques (ATD/ATG, DRX, IR) pour déterminer la distance interfoliaire et la teneur en ligand. Les conditions d'extraction du zinc par ces supports ont été optimisées (pH, durée de contact, teneur en ligand, capacité du solide). L'équilibre d'extraction du zinc par ces solides est rapidement atteint (30 minutes). Par voie sèche, la capacité vis-à-vis des solides obtenus est de 0,320 mmol/ g, par voie humide leur capacité vis-à-vis du zinc est plus faible 0,200 mmol/ g. Dans les deux cas, on a un excès de ligand immobilisé par rapport au métal extrait donc on peut supposer la formation de complexes de types  $ZnL_2$  avec le solide obtenu par voie sèche et  $ZnL_2HL$  avec le solide obtenu par voie humide.

### Abstract

To extract the Zinc content in industrial liquid waste we used solid-phase extraction. We chose as a solid support bentonite (Maghnia). Di(2, 4, 4- trimethyl) phosphinic acid (cyanex 272) was introduced into bentonite by using two methods : a dry impregnation method, and an intercalation method. The solids obtained were characterized by physico-chemical methods (DTA/TGA, XRD, IR) to determine the interlayer distance and the content of the ligand. The extraction conditions of zinc by these solids have been optimised (pH, contact time, content ligand, solid capacity). The capacities for cyanex 272 impregnated by dry method and intercalation method are found 0.320 mmol/ g and 0.200 mmol/ g respectively. In both cases, there are an excess of ligand immobilized we can suppose the formation of complexe type  $ZnL_2$  with the solid obtained by dry method and  $ZnL_2HL$  by intercalation method.

Keywords : Extraction, Ligand, heavy metal, Impregnation, Bentonite

### 1. Introduction

Les déchets liquides solides ou gazeux issus de l'industrie sont nocifs pour les êtres vivants, ils peuvent modifier les milieux naturels avec des conséquences imprévisibles. Diverses méthodes sont utilisées pour extraire l'élément polluant. L'extraction liquide - solide est l'une des techniques les plus utilisées ces trois dernières décennies [1-4].

De nombreux travaux concernant la fonctionnalisation des argiles par des ligands organiques dans le but d'augmenter leur capacité vis - à-vis de certains polluants métalliques et organiques ont été réalisés. En effet, Adebawale et coll. [5] ont modifié le kaolin par  $KH_2PO_4$  et  $Na_2SO_4$  respectivement. Ces adsorbants à base de sulfate et de phosphate ont été testés dans l'adsorption du plomb, cuivre, zinc et cadmium. Avec ces deux adsorbants pris séparément, l'adsorption suit l'ordre suivant  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ . Anirudhan et coll. [6] ont préparé un adsorbant à base de bentonite modifiée par le chlorure de l'hexadecyltriméthyl ammonium pour éliminer les acides humiques contenus dans les eaux de rejets. Endemogler et coll. [7] ont utilisé de la pyrophyllite modifiée par un 3-(2-aminoéthylamino) propyl-méthyl diméthoxysilane pour éliminer le plomb en solution aqueuse. Newton et coll. [8] ont imprégné une argile naturelle par le 2-mercaptobenzothiazole, pour

extraire certains métaux (Hg, Pb, Zn, Cu, Mn). Krikorian et coll. [9] ont modifié des argiles (attapulгите, kaolinite, montmorillonite) par distillation azeotropique pour y condenser le 2-mercaptoéthanol. Les argiles ainsi obtenues ont été utilisées pour la récupération du Cu, du Cd, de l'Ag, du Ni et du Pb.

L'objectif de ce travail est le traitement du lixivra de la boue cuivrique de l'usine d'électrolyse de Zinc de Ghazaouet (Algérie) qui contiennent plusieurs métaux dont le zinc, source de pollution pour la faune et la flore environnante. Pour pouvoir maîtriser les différents paramètres régissant l'extraction, nous avons utilisé des solutions aqueuses contenant uniquement du zinc, que nous récupérons par extraction liquide - solide en utilisant une bentonite algérienne imprégnée par le cyanex 272.

## 2. Conditions expérimentales

L'argile utilisée dans ce travail nous a été fournie par l'Entreprise Nationale des Produits non Ferreux (ENOF). Le cyanex 272 nous a été fourni par Cyanamide. Les solutions aqueuses sont préparées par attaque acide du zinc métallique (Prolabo de pureté 99.9%).

### 2.1. Préparation des solides

Nous avons utilisé comme matière première la bentonite de Maghnia prétraitée en usine par lavage avec une solution aqueuse de carbonate de sodium. Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite naturelle. Afin d'éliminer toutes les impuretés métalliques qui ont une grande affinité avec l'extractant utilisé, notamment le fer, nous avons dû élaborer un traitement par l'acide chlorhydrique, suivi de lavages répétés avec une solution de chlorure de sodium qui permet de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium. Nous désignerons le solide obtenu par BTS.

### 2.2. Fonctionnalisation de la bentonite (BTS)

#### 2.2.1. Imprégnation par voie sèche

Cette méthode consiste à mettre le solide (BTS) en présence d'une quantité d'extractant dissout dans un solvant approprié. Dans notre cas, on a utilisé l'éthanol pour solubiliser le Cyanex272. Le système est laissé sous agitation magnétique à température ambiante, jusqu'à évaporation totale du solvant. Le solide est ensuite lavé avec de l'eau ultra pure légèrement acide pour éviter le relargage de la molécule extractante, ensuite le solide est mis à sécher dans une étuve à 80°C pendant 48 heures. Les eaux de lavages sont conservées pour le dosage ultérieur du ligand par UV-Visible. Nous désignerons le solide obtenu par: BTS - Cyanex 272 - IS

#### 2.2.2. Imprégnation par voie humide

L'imprégnation par voie humide consiste à prendre un volume V d'eau ultra pure additionnée d'un même volume V d'éthanol (mélange éthanol: eau 1:1) contenant une quantité de Cyanex 272 à un pH situé aux environs de 12, le mélange est mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure. Une masse de bentonite traitée et sodée est ensuite additionnée au système, le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant une autre heure. Le solide est ensuite séparé par centrifugation et mis à sécher dans une étuve à 80°C pendant 48 heures. Le surnageant est conservé pour le dosage par UV - Visible. Nous désignerons le solide obtenu par: BTS - Cyanex 272 - IH. La caractérisation des supports ont été étudiées dans un travail antérieur [10- 11].

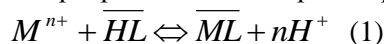
## 3. Resultats et discussion

### 3.1. Dosage des ligands par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Cette technique nous a permis de déterminer la quantité de ligand non insérée dans la matrice solide. Ainsi la quantité du ligand dans le solide est déterminée avec exactitude. Cette quantité nous renseigne sur la capacité du solide à piéger les métaux ; 10 ml d'eau de lavage sont mis en contact avec le même volume de chloroforme pour entraîner la molécule organique de la phase aqueuse vers la phase organique. On additionne au mélange 5ml d'acide, pour protoner le ligand et favoriser ainsi son extraction en phase organique. Le tout est bien agité. On récupère la phase organique pour le dosage du ligand par UV-Visible. Un étalonnage est réalisé en mesurant l'absorbance de solvants organiques à différentes concentrations en ligand. Après analyse la teneur du ligand est de 0,72 mmol/ g à 241 nm pour BTS - Cyanex 272 - IS et 0,77 mmol/ g à 225 nm pour BTS - Cyanex 272 - IH.

### 3.2. Etude des paramètres d'extraction

L'extraction liquide solide d'un ion métallique peut être décrite par l'équilibre suivant :



(les espèces surlignées représentent les espèces en phase solide)

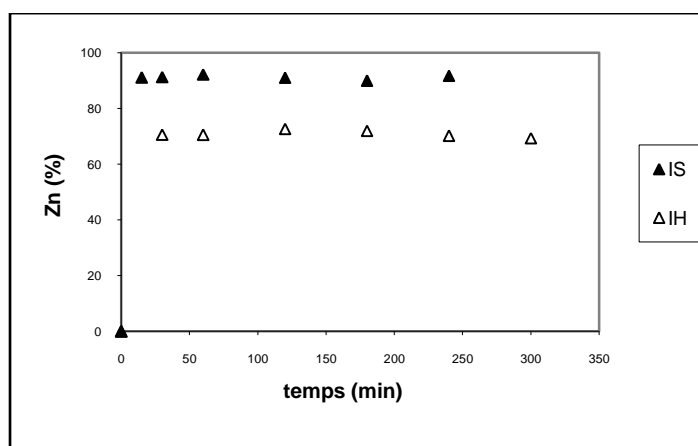
$$R(\%) = \frac{n_{MS}}{n_{Maq,0}} \times 100 = \frac{n_{Maq,0} - n_{Maq}}{n_{Maq,0}} \times 100 \quad (2)$$

Avec  $n_{Maq,0}$  : quantité d'ion métallique initialement présente en solution.

$n_{Maq}$  : quantité d'ion métallique présente en solution à l'équilibre.

### 3.2.1. Temps d'équilibre

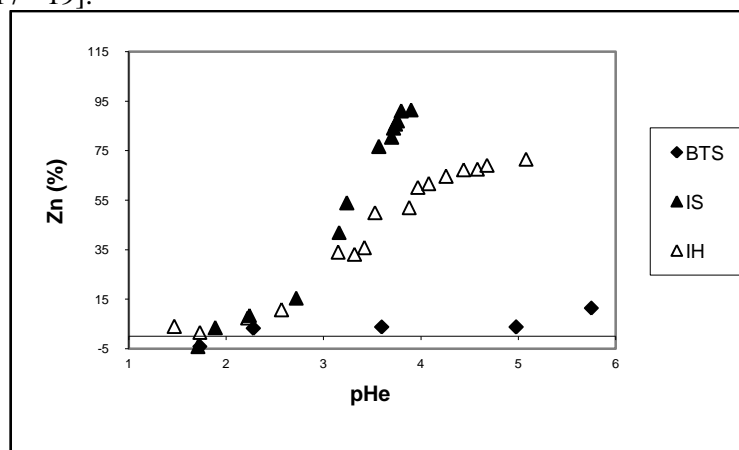
La figure 1 représente les variations du rendement d'extraction du zinc en fonction du temps. Le temps d'extraction du zinc par Cyanex 272 est rapidement atteint. Après 15 minutes de contact, plus de 90% de zinc est extrait par BTS - Cyanex 272 - IS, et après 30 minutes de contact 72% du zinc est extrait par BTS - Cyanex 272 - IH.



**Figure 1:** Temps d'équilibre de l'extraction du Zn (II), IH [Cyanex 272] = 0,77 mmol/g; pHi = 5,8  
 IS [Cyanex 272] = 0,72 mmol/g pHi = 4,8;  $\mu = 1$ ; milieu [(Na, H) - SO<sub>4</sub>]; T = 25°C.

### 3.2.2 Influence du pH

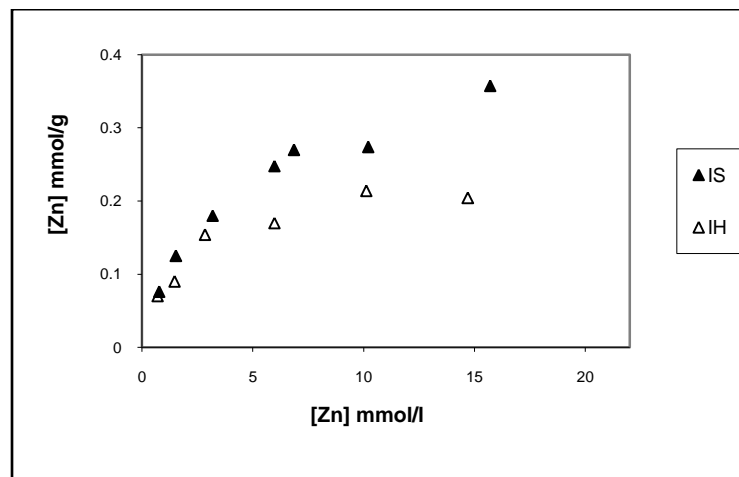
Le zinc est extrait dans un intervalle de pH initial (pHi) compris entre 2 et 6 correspondant à des pH équilibre (pHeq) compris entre 2 et 4 avec les solides imprégnés par voie sèche. Pour les solides imprégnés par voie humide, un palier est obtenu pour un pHi = 6,05 correspondant à un pHeq de 4,4; le rendement d'extraction du zinc à ce pHeq est de 72%. Ce rendement faible en zinc par rapport au rendement trouvé avec le solide imprégné par voie sèche (91%) pour pHeq = 3,9 est probablement dû à la non accessibilité de certaines molécules de Cyanex 272. En extraction liquide-liquide, le zinc en milieu sulfate est extrait par Cyanex 272 dans la même gamme de pH [12]. Ce ligand est sélectif du zinc quelle que soit la nature du solide [13 - 16] et le mode d'extraction [17 - 19].



**Figure 2:** Extraction du Zn (II) IS : [cyanex 272] = 0,72 mmol / ; IH : [cyanex 272] = 0,77 mmol/g ; milieu [(Na, H) - SO<sub>4</sub>]; T= 25°C ;  $\mu = 1$  ; t = 150 min.

### 3.2.3 Capacité en zinc

Nous avons étudié la capacité d'extraction du zinc par BTS - Cyanex 272 - IS, à  $pH_i = 4,82 \pm 0,04$  et  $pH_{eq} = 3,55 \pm 0,06$ ; les résultats sont représentés sur la figure 3. On obtient un palier à 0,3 mmol/ g correspondant à un rapport L/M = 2, qui confirme la formation d'un complexe de type  $ZnL_2$ . Pour le solide obtenu par voie humide, on observe un palier qui apparaît pour des concentrations initiales en Zinc supérieure à 600 ppm. La capacité en Zinc de la BTS - Cyanex 272 - IH est de 0,2 mmol/ g correspondant à un rapport L/M = 3,85 pouvant s'expliquer par la formation d'un complexe type  $ZnL_2HL$ . Ceci a déjà été observé [20].



**Figure 3:** Capacité d'extraction du Zn (II), IS [cyanex272] = 0,72 mmol/ g; IH [cyanex 272] = 0,77 mmol/ g; T = 25°C, t = 150 min ;  $\mu = 1$ , milieu [(Na, H) -  $SO_4$ ]

### Conclusion

Les solides imprégnés par Cyanex 272 sont sélectifs du zinc. Le domaine de pH de l'extraction du zinc en extraction liquide-solide est le même que celui de l'extraction liquide-liquide. L'équilibre d'extraction du zinc par ces solides est rapidement atteint (30minutes) contrairement à l'extraction liquide-liquide où le temps d'équilibre est obtenu après 55 minutes de contact. Par voie sèche, la capacité vis-à-vis du zinc des solides obtenus est de 0,320 mmol/ g. Par voie humide, leur capacité vis-à-vis du zinc est plus faible (0,200 mmol/ g). Dans les deux cas, on a un excès de ligand immobilisé par rapport au métal extrait donc on peut supposer la formation de complexes de types  $ZnL_2$  avec BT - Cyanex 272 - IS et  $ZnL_2HL$  avec BTS - Cyanex 272 - IH.

### References

1. Warshawsky. A., Kalir. R., Berkovitz. H., *Trans. Inst. Min. Metall.* 83 (1974) 101-104.
2. Gonzalez-Luque S., Streat. M., *Hydrometallurgy.* 11 (1983) 207-225.
3. Abollino. O., Mentasti. E., Porta. V., Sarzanini. C., *Anal Chem.* 62 (1990) 21-26.
4. Nuray Yildiz, Ruya Gonulsen, Houlya Koyuncu, Ayla Calimli, *Colloids and surfaces A: Physicochem Eng Aspects.* 260 (2005) 87-94.
5. Adebowale.K., Unuabonah. O., Olu-Owolabi. I.E., *Appl. Clay Sci.* (2005) 145-148.
6. Anirudhan.T. S., Ramachandran. M., *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 276 - 281.
7. Erdemoglu. M., Erdemoglu. S., Sayilkan. F., Akarsu. M., Sener. S., Sayilkan. H., *Appl. Clay Sci.* (2004) 41-52.
8. Newton. L., Filho. Dias., Wagner. L., Polito, Yoshitaka. Gushikem, *Talanta.* 42 (8) (1995) 1031-1036.
9. Krikorian. N., Martin. F., *J. Environ. Sci. Health.* 40 (3) (2005) 601-608.
10. Bouazza. D., Miloudi.H., Sassi. M., Boos. A., Goetz. G., Tayeb. A., Bengueddach. A., *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1032.
11. Bouazza. D., Tayeb. A., Sassi. M., A., Bengueddach., Boos. A., *Oriental journal of chemistry.* 29 (3) (2013) 991-1000
12. Noorzahan. Begum., Fazlul. Bari., Shamsul. Baharin. Jamaludin and Kamaruddin. Hussin., *International Journal of Physical Sciences,* 7 (22) (2012) 2905-2910.
13. Northcott. Kathy., Kokusen. Hisao., Komatsu. Yu., Stevens. Geoff., *Separation Science and Technology.* 4 (9) (2006) 1829-1840.
14. Soonwoo. Chah., Jong. Sung. Kim., Jongheop. Yi., *Sep. Sci.Technol.,* 37 (3) (2002) 701-716.

15. Kathy. Northcott., Syunichi. Oshima., Jilska. Perera., Yu. Komatsu., Geoff. Stevens, *Adv. Powder Technol.*, 4 (6) (2007) 751-762.
16. Fazlul. Bari., Noorzahan. Begum., Shamsul. Baharin. Jamaludin., Kamarudin. Hussin., *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 2628-2636.
17. Marcelo. Borges. Mansu., Sonia. Denise. Ferreira .Rocha. , Fernando .Silva. Magalhaes., Jeaneth. dos Santo. Benedetto., *J. Hazard. Mater.*, 150 (3) (2008) 669 - 678.
18. Parthi. P. K, Sarangi. K, *Sep.purif. Technol.*, 59 (2008) 169 - 174.
19. Gharabaghi. Mahdi, Irannajad. Mehdi, Azadhmer. Amir Reza, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49 (1) (2013) 233.
20. Ching-Yeh Shiau., Cheng-Long lin, Hung - Szu Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 4771-4777.

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