

## **Chromatographie d'extraction du plomb à l'aide de la résine XAD-7 imprégnée de bis 2-(éthylhexyl) ammonium bis 2-(éthylhexyl) dithiocarbamate**

### **Extraction chromatography of lead with XAD-7 resin impregnated with bis 2-(éthylhexyl) ammonium bis 2-(éthylhexyl) dithiocarbamate**

Diouf R.<sup>(1)</sup>, Fall, I.<sup>(1)</sup>, Ndiaye S.A.<sup>1\*</sup>, Ndiaye A.<sup>(1)</sup>,

---

#### **Résumé**

L'utilisation de la résine XAD-7 imprégnée de bis 2-(éthylhexyl) ammonium bis 2-(éthylhexyl) dithiocarbamate (BEABEDC) comme phase stationnaire dans la chromatographie d'extraction a permis d'extraire le plomb et d'autres métaux lourds. En mettant en contact la résine XAD-7 imprégnée de l'extractant hydrophobe qu'est le BEABEDC, avec une solution métallique de concentration 20 ppm, les métaux que sont le Cu, le Fe, le Mn, le Ni, le Pb et le Zn sont extraits à des taux allant de 76,5 à 99,5 au bout de 120 min de contact où l'équilibre d'extraction est atteint. Dans le domaine de pH allant de 1 à 5, le plomb est très bien extrait avec une valeur du logarithme du taux de distribution (log D) atteignant 3,5. L'extraction simultanée des métaux Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn a été faite pour étudier leur séparabilité. Les résultats ont montré que le manganèse et le nickel peuvent être facilement séparés des autres métaux que sont Cu, Fe, Zn et Pb.

#### **Mots clés :**

Résine imprégnée, XAD-7, dithiocarbamate, Plomb, Chromatographie d'extraction

#### **Abstract**

The use of XAD-7 resin impregnated with bis 2-(éthylhexyl) ammonium bis 2-(éthylhexyl) dithiocarbamate (BEABEDC) as stationary phase in extraction chromatography permitted to extract lead and other heavy metals. When mixing during two hours resin XAD-7 impregnated with the hydrophobic extractant (BEABEDC) and metallic solution with a concentration of 20 ppm, the extraction equilibrium is reached and copper, iron, manganese, nickel and zinc are extracted with rates going from 76.5 up to 99.5 percentages after 120 minutes whose extraction equilibrium is reached. Lead is very well extracted with a logD value equalling 3.5 in a pH range 1 to 5. Simultaneous extraction of metals (Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) has been done to study their separability. The results showed that Mn and Ni could be easily separated to other metals witch are Cu, Fe, Pb and Zn;

#### **Key words:**

Impregnated resin, XAD-7, dithiocarbamate, Lead, Extraction Chromatography.

---

<sup>1\*</sup> *Correspondant : Prof.Serigne Amadou NDIAYE*, Département de chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Email : [ndiayear@ucad.sn](mailto:ndiayear@ucad.sn).

## 1. Introduction

Le traitement des effluents industriels contenant des substances toxiques pour la récupération et/ou la séparation de certains composés est devenu une nécessité absolue. Ce problème présente deux aspects importants : le premier aspect c'est l'économie et la sauvegarde des matières premières, le deuxième aspect est la protection de l'environnement contre les différentes substances toxiques telles que les métaux lourds [1]. Les sources de déchets contenant des métaux sont diversifiées tant du point de vue de leur nature que de leur distribution géographique. En effet, les pollutions engendrées par la présence des métaux en quantité importante dans les eaux souterraines sont dues généralement aux activités industrielles par rejets d'effluents, par lessivage de produits stockés au sol. Certains de ces métaux peuvent être toxiques soit directement, soit par accumulation dans l'organisme [2, 3].

Le développement de méthodes de traitement des effluents contenant des métaux a fait l'objet de nombreux efforts de recherche au cours des dernières années. De même, la mise au point récente de nouveaux procédés de décontamination des sols, des effluents industriels, nécessite le développement de techniques efficaces et économiques permettant l'élimination ou le recyclage des métaux présents dans les lixiviats générés. Il existe un grand nombre de procédés applicables à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels tels que la précipitation [4], l'extraction par solvant [5], l'échange d'ions [6], la chromatographie d'extraction [7], etc.

Ainsi l'extraction de six métaux (cuivre, fer, manganèse, nickel, plomb et zinc) a été étudiée. Ces six métaux sont qualifiés de métaux lourds puisqu'ils ont tous une masse volumique supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  (protocole relatif aux métaux lourds de la convention de Genève). Ils présentent tous

un caractère toxique pour l'environnement et la santé. Nous avons dans ce travail fait une étude plus poussée sur le plomb qui est un métal lourd qui en raison de sa forte toxicité est de moins en moins utilisé. C'est l'un des métaux les plus nocifs pour la santé. Les composés du plomb sont toxiques et leur effet est cumulatif car l'organisme ne parvient pas à éliminer ce métal [8-10]. L'extraction est faite à l'aide de résine imprégnée.

La technique de l'utilisation des résines imprégnées dans l'extraction et le processus de récupération des métaux a été introduite depuis les travaux faits par Warshawsky [11] et Grinstead [12] dans les années 1970. Récemment, l'utilisation des résines imprégnées a focalisé l'attention de beaucoup de chercheurs du fait de leur sélectivité à séparer les ions métalliques en solution diluée. Les résines sont obtenues par polymérisation d'un monomère. La polymérisation fournit des grains de résines pratiquement sphériques, de diamètre allant de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  à 1 mm. Suivant le type de polymère, il existe de nombreux procédés de fabrication. Le plus utilisé est la copolymérisation d'un monomère (styrène) et d'un agent de polymérisation (divinylbenzène DVB) qui donne un polymère constitué par des fibres de polystyrène reliées entre elles par des ponts de DVB formant ainsi un réseau tridimensionnel d'autant plus serré que le taux de réticulation est élevé (caractérisé par le pourcentage de DVB dans le polymère). Le nombre et la variété des groupes fonctionnels influencent la capacité d'échange et la sélectivité pour les ions de ces résines qui sont vendues en granulés ou sous forme de sphères irrégulières [13, 14]. Il existe toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché : Amberlite XAD (2, 4, 7, 8, 16) Duolite, Dowex, etc. [15-18], présentant des caractéristiques distinctes. Certaines sont fabriquées à la demande d'usagers particuliers.

Les résines imprégnées ont la sélectivité d'absorption du fait de l'incorporation d'un agent complexant dans le support macroporeux [19, 20]. Elles établissent un lien entre l'extraction à l'aide de solvant et la technologie d'échange d'ions, en combinant les propriétés de la phase organique dans l'extraction à l'aide de solvant et les avantages opérationnels du processus d'échange d'ions. Les résines sont utilisées comme phase stationnaire dans la chromatographie d'extraction et aussi dans l'application technologique [21]. La chromatographie d'extraction consiste à imprégner un support solide macroporeux à l'aide d'une substance normalement destinée à l'extraction liquide-liquide et à utiliser ce support comme un polymère échangeur d'ions classique. Mais les caractéristiques de l'interface solide/liquide dépendent de la nature des espèces en présence, de leur disposition et aussi de leur mobilité. Pour une bonne application de la chromatographie d'extraction, certains paramètres souvent liés entre eux (quantité d'extractant, granulométrie du support) doivent être connus afin de pouvoir maîtriser, les pertes en substance active et la cinétique d'échange des cations par les polymères imprégnés [22].

L'étude statique de la chromatographie d'extraction a été réalisée en premier lieu en étudiant la cinétique d'extraction du Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn. L'effet du pH et l'extraction simultanée ont été par la suite étudiés ainsi que la séparation chromatographique du plomb en utilisant une colonne. Dans la partie expérimentale, la chromatographie d'extraction a été combinée à la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique pour l'analyse des solutions après extraction.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Réactifs :

La résine utilisée est l'Amberlite XAD-7 (Rohm and Haas Company), une résine acrylique légèrement polaire 20–60 mesh, de surface spécifique 450 m<sup>2</sup>/g et ayant des

pores de diamètre 90 Å. Elle est imprégnée par voie sèche en utilisant comme extractant le BEABEDC (bis 2-(éthylhexyl) ammonium bis 2-(éthylhexyl) dithiocarbamate) qui est un nouveau dérivé du dithiocarbamate synthétisé par Fall et al [23]. La résine imprégnée contient 0,715 mmol de BEABEDC par g de résine.

Pour le Cuivre, le Zinc et le Manganèse nous disposons de solutions standard de 1000 ppm. Des solutions de 20 ppm et des solutions standardisées pour la calibration du Spectrophotomètre d'Absorption Atomique sont préparées par dilution de la solution mère de 1000 ppm. Pour le plomb, le nickel et le fer, une masse déterminée de Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de NiSO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> et de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Merck) est dissoute dans de l'eau distillée pour obtenir une solution mère de 1000ppm. Une dilution est faite pour obtenir des solutions de 20 ppm et des solutions standardisées de ces différents métaux pour la calibration.

### 2.2. Mode opératoire

Dans un tube à centrifuger de 50 ml, on introduit à la température ambiante 5 ml de la solution mère contenant 20 ppm de métal et 0.1g de résine imprégnée. Les tubes sont agités à l'aide d'un secoueur programmable de type Heidolph PROMAX 1020 pendant un temps déterminé et leur contenu est filtré, ensuite dilué au 1/10 avec l'acide chlorhydrique 1M. La solution aqueuse ainsi obtenue est analysée avec un Spectrophotomètre d'Absorption Atomique (SAA) de marque Perkin Elmer model 3110.

Nous avons étudié l'effet du pH sur le taux de distribution (D) des différents métaux étudiés entre la phase aqueuse et la résine imprégnée.

Le taux de distribution D est donné par :

$$D = \frac{V_S}{W} \frac{[M]_i - [M]_f}{[M]_f}$$

Avec  $[M]_i$  = Concentration initiale de métal ;  $[M]_f$  = Concentration finale de métal  
 $V_s$  et  $W$  représentant respectivement le volume de la solution et la masse de résine utilisés.

Pour la séparation chromatographique, nous avons utilisé une colonne de verre ( $\phi = 1,2$ ,  $h = 14,5$  cm), remplie par 4g de résine imprégnée de BEABEDC. On fait passer continuellement une solution de plomb de concentration  $10^{-3}$  M à travers la colonne et sa concentration résiduelle est déterminée par spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA). Le plomb est dosé à 283 nm avec une lampe de Pb comme source lumineuse. L'éluion est effectuée à l'aide d'une solution de HCl 4 M.

### 3. Résultats et Discussions

#### 3.1. Cinétique de l'extraction des métaux

La figure 1 montre que, l'équilibre d'extraction est atteint au bout de 120 min pour le plomb, le nickel et le manganèse. Après 90 min, la quantité de métal extraite est supérieure à 95% pour le plomb. Le maximum d'extraction pour le nickel et le manganèse est de 76,5 et 88% respectivement après 120 min d'agitation. Au bout de 120 min d'agitation, l'équilibre est atteint pour le cuivre, le fer et le zinc. Le maximum d'extraction est de 99,5 ; 98,5 et 97,5% respectivement pour Cu, Fe et Zn (figure 2). Ainsi, nous avons fixé le temps d'agitation à 2 heures lors de l'étude de l'effet du pH sur le taux de distribution  $D$ . Pour les pH allant de 1 à 10 le plomb est très bien extrait avec des valeurs de  $\log D$  supérieures à 3.

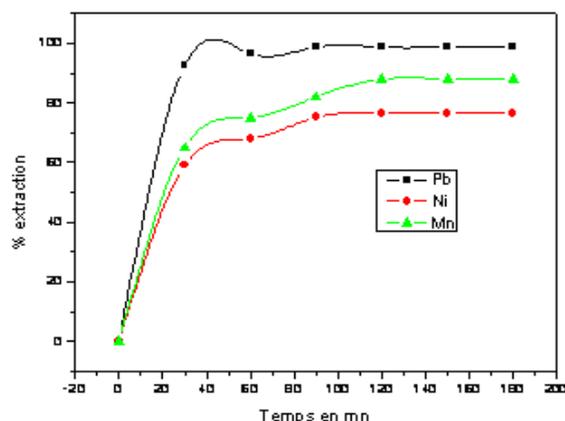


Figure 1 : Cinétique d'extraction du Pb, Ni et Mn  
 $[Pb] = [Ni] = [Mn] = 10^{-4}$  M

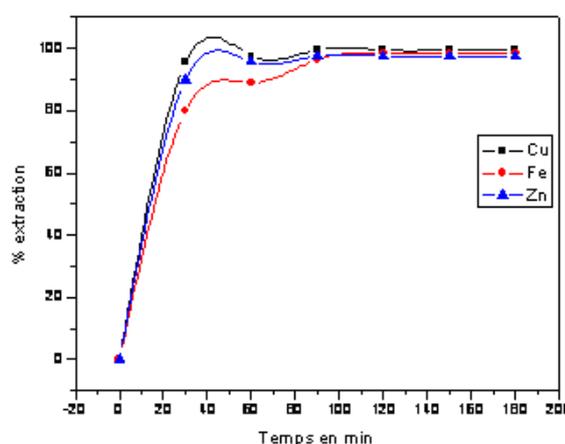


Figure 2 : Cinétique d'extraction du Cu, Fe et Zn  
 $[Cu] = [Fe] = [Zn] = 10^{-4}$  M

#### 3.2. Effet du pH sur l'extraction des métaux

La figure 3 montre que le plomb est très bien extrait de pH 1 à 5 c'est-à-dire dans le milieu acide. Dans le domaine des pH acide c'est-à-dire de pH 1 à 5, l'analyse des solutions après extraction montre que la quasi-totalité du plomb est retenue par la résine imprégnée de BEABEDC. L'extraction du plomb est donc quantitative en milieu acide.

Le manganèse est extrait de pH 4 à 11 avec  $\log D = 2,90$  et le nickel de pH 2 à 12 avec  $\log D = 2,36$ . La figure 4 montre que le zinc, le cuivre et le fer sont bien extraits respectivement dans des domaines de pH allant de 3 à 9 avec  $\log D = 2,93$  ; de 1 à 8 avec  $\log D = 3,3$  et de 2 à 11 avec  $\log D = 2,21$ . Draa et al [20] ont aussi montré que lorsque la résine XAD-7 est imprégnée

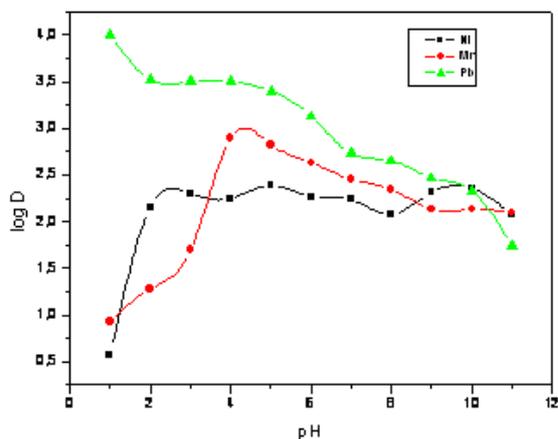
de DEHPA, IONQUEST 801 et CYANEX 272, l'extraction du plomb est quantitative avec un log D supérieur à 3 en milieu acide.

### 3.3. Extraction simultanée des métaux

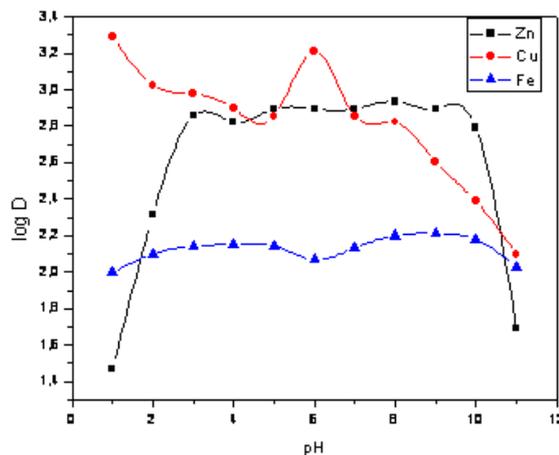
Nous avons effectué l'extraction simultanée des métaux Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn en milieu acide (pH < 2) pour étudier leur séparabilité. Le tableau I montre que le manganèse et le nickel peuvent être facilement séparés des autres métaux que sont Cu, Fe, Zn et Pb. Par rapport au plomb, les figures 3 et 4 montrent que le manganèse et le nickel peuvent être séparés de ce dernier dans le milieu acide et qu'aussi le cuivre peut être séparé du fer et du zinc en milieu très acide (pH < 2).

**Tableau I :** Séparation simultanée des différents métaux. V=5ml, pH = 2, [M]<sub>i</sub> = 10<sup>-4</sup> M

Elément	[M] initiale	[M] finale	% Extraction
Zn	10 <sup>-4</sup>	8,8.10 <sup>-7</sup>	99,1
Mn	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	0
Ni	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	0
Cu	10 <sup>-4</sup>	< LOD	100
Fe	10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-6</sup>	97
Pb	10 <sup>-4</sup>	1,41.10 <sup>-6</sup>	98,6



**Figure3 :** Effet du pH sur l'extraction du Pb, du Ni et du Mn



**Figure 4 :** Effet du pH sur l'extraction du Cu Fe et Zn

Nous avons déterminé le facteur de séparation du plomb avec les différents métaux, qui est défini comme suit :

$$S_{X/Y} = \frac{D_X}{D_Y}$$

Nous avons calculé le facteur de séparation du cuivre, fer, manganèse, nickel et zinc par rapport au plomb lorsqu'ils sont extraits séparément en fonction du pH (Tableau II). Les résultats montrent que la séparation de ces métaux du plomb n'est quantitative qu'en milieu acide. Le plomb est bien séparé respectivement du manganèse et du nickel à pH 2 et 1 avec un facteur de séparation supérieur à 390.

**Tableau II :** Facteur de séparation de certains métaux du plomb en fonction du pH

pH	S <sub>Pb/Cu</sub>	S <sub>Pb/Fe</sub>	S <sub>Pb/Mn</sub>	S <sub>Pb/Ni</sub>	S <sub>Pb/Zn</sub>
1	5,128	79,721	200	2657,454	340,541
2	3,121	23,877	390,483	23,268	16,043
3	1,622	31,860	166,734	15,811	4,397
4	4,037	22,221	4,036	17,838	4,760
5	2,644	18,113	3,781	10,289	3,206
6	1,917	11,816	3,235	7,551	2,561
7	0,333	3,981	1,900	3,125	0,687
8	0,677	2,842	2,043	3,766	0,524
9	0,729	1,811	2,181	1,428	0,376
10	0,873	1,421	1,577	0,936	0,346
11	0,440	0,520	0,582	0,462	1,128
12	0,180	0,630	1,022	0,682	1,721

### 3.4. Séparation Chromatographique

L'allure de la courbe de rétention du plomb figure 5 montre que la résine imprégnée XAD-7 de BEABEDC a bien retenu le métal et sa capacité de rétention est de 6,35

mg/g de résine. Grâce à l'élution à l'aide d'une solution de HCl 4 M figure 6, on constate que le plomb est désextrait avec un rendement de 98,1%. Wakui et al [24] ont aussi pu désextraire As (III) avec un rendement 99,6% en utilisant XAD-7 imprégnée de BEABEDC. Ces résultats montrent que la résine imprégnée constitue un bon système pour extraire les métaux notamment le plomb.

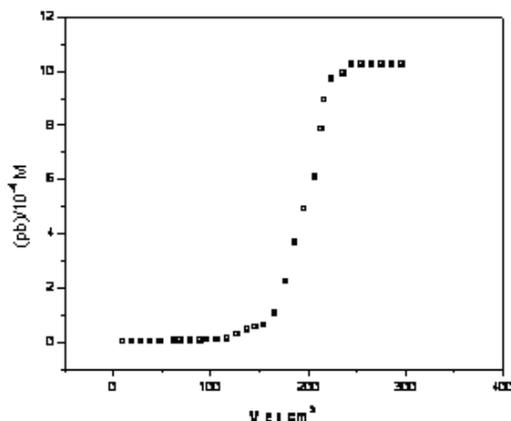


Figure 5 : Courbe de rétention du plomb à l'aide de la colonne.

Débit = 24 cm<sup>3</sup>/h pH = 6,02 ; [Pb]<sub>i</sub> = 10<sup>-3</sup> M

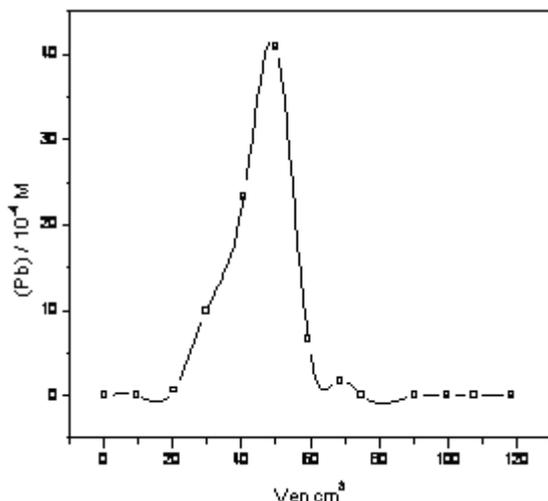


Figure 6 : Courbe d'élution du plomb. [HCl] = 4 M.  
Débit = 24 cm<sup>3</sup>/h

#### 4. Conclusion

L'étude de la cinétique d'extraction du Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn par la résine XAD7 imprégnée de BEABEDC nous a permis d'optimiser le temps d'agitation pour les manipulations suivantes. L'étude de l'extraction de ces métaux en fonction du

pH de la solution a montré que les métaux sont quantitativement extraits dans les domaines de pH acide.

L'extraction d'ions métalliques en solution aqueuse à l'aide de la résine XAD7 imprégnée de bis (2-éthylhexyl) ammonium bis (2-éthylhexyl) dithiocarbamate montre que la chromatographie d'extraction en phase statique est une méthode simple efficace et économique. Car le plomb peut être très bien extrait dans un milieu acide pour un temps assez court et être élué à presque 100%.

Une application à l'analyse des métaux dans les rejets industriels et dans l'environnement. Peut être envisagée. En effet une quantité aussi petite soit elle de métal peut causer par effet d'accumulation beaucoup de problèmes à l'homme et à son environnement.

#### 5. Bibliographie

- [1] Chmielewski A.G., Urbanski T.S., Migdal W. Hydrometallurgy, **45**, 1997, 333-344.
- [2] INERIS (Institut National pour l'Environnement Industriel et des Risques) [www.lcsqa.org/rapport/rap/p](http://www.lcsqa.org/rapport/rap/p).
- [3] Blais J.F., Dufresne. S et Mercier., G. Rev. Sci. Eau, **12** (4), 1999, 687-711.
- [4] Alfassi Z.B. and Wai C.M. (Eds), Preconcentration Techniques for trace elements, CRC Press, Boston MA.1992.
- [5] Zolotov.Y.A, Kuzmin N.M., Petrukhin O. M. and Spivakov B.Y.; Analytica Chimica Acta **180**, 1986, 137.
- [6] Walton H.F. and Rocklin R.D.; Ion Exchange in Analytical Chemistry, CRC Press, Boston, M A, 1990, chap 9.

- [7] Braun T., Ghersini G., Extraction Chromatography, Elsevier Ed, Amsterdam 1975.
- [8] Pauling L., Chimie générale, Introduction à la chimie descriptive et à la chimie théorique moderne, Dunod, Paris 1966.
- [9]- Gravel J.P., Hall G.G., Madras S., Eléments de chimie moderne, Mc Graw-Hill, Editeurs Montréal, 1969.
- [10] Vilaginès, R.; Eau, Environnement et Santé Publique ; Introduction à l'hydrologie ; 2<sup>e</sup> édition, Ed TEC & DOC, Editions Médicales Internationales, 2003.
- [11] Warshawsky A., Extraction with solvent impregnated resins; The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.
- [12] Grinsteadt R., Final Report by Dow Chemical Company to water quality office of US Environmental Protection Administration.
- [13] Spiro D.A., Shelley C.A., Horwitz E. P., and Renato C. Solvent Extraction and ion Exchange, **16** (4), 1998, 951-966.
- [14] Yokoyama Y., Watanabe M., Horikoshi S. and Sato H. Analytical Sciences, **18**, 2002, 59-63.
- [15] Ferreira S.L.C. and De Brito C.F., Analytical Sciences, **15**, 1999, 189.
- [16] Elci L., Anal. Lett, **26**, 1993, 1025.
- [17] Soylak M., Sahin U. and Elci L., Analytica Chimica Acta, **322**, 1996, 11.
- [18] Tunceli A., and Turker A.R., Analytical Sciences, **16**, 2000, 81.
- [19] Horwitz E.P., Chearizia R., Dietz M. L.; Reactive & Functional Polymers, **33**, 1997, 25-36.
- [20] Draa M.T., Belaid T., Benamor M. Separation and Purification Technology, **40**, 2004, 77-86.
- [21] Menon S. K., Agrawal. Y.K Reviews in Analytical Chemistry, XI (3-4), 1992, 150.
- [22] Esteban S. Rapport Bibliographique, Mars 1992.
- [23] Fall I., Diaw M., Ndiaye S.A., Mendoza R.N., Rodriguez M.A. and Saucedo T.I. M Bull. Chem. Soc. Ethiop. 1999, **13**(2), 105-112.
- [24] Wakui, Y., Ndiaye S.A., H. Matsunaga, T. Yokoyama and K. Akiba; Analytical Sciences, **14**, 1998, 299-303.