

**EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET TRANSPORT PAR MEMBRANES  
D’AFFINITE DU BISMUTH(III) AVEC LE LIQUIDE IONIQUE CYPHOS IL 101**

**Lynda MITICHE<sup>1</sup>, Rabea MEZIANI<sup>1</sup>, Karima CHEBALLAH<sup>1</sup>, Amar SAHMOUNE<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux UMMTO Tizi-Ouzou, Algérie.

lynda.mitiche@ummto.dz, rabeameziani@gmail.com, cheballahkarima@yahoo.fr, asahmoune@yahoo.fr

**INTRODUCTION**

Le bismuth (Bi) a été identifié pour la première fois comme une matière première critique par la communauté européenne en 2017 puis par le département de l’intérieur des États-Unis en 2018. Le bismuth possède des propriétés très proches du plomb, mais sa non-toxicité lui a valu le statut d’élément vert qui est très rare dans la nature. Il est largement utilisé dans les industries cosmétiques et pharmaceutiques [1,2]. En raison de l’importance stratégique de ce métal, de sa rareté et de son utilisation intensive, il est donc impératif de développer un procédé économique et respectueux de l’environnement qui pourrait l’extraire sélectivement à partir des minerais et de le récupérer à partir des scraps d’alliages usés. Les technologies à membranes à base de polymères à inclusion (MPI) sont des technologies propres et sont, notamment, compétitives lorsque le métal à extraire se trouve à de très faibles concentrations. Elles présentent l’avantage d’être sélectives puisqu’elles incorporent des extractants spécifiques au métal à extraire dans leur matrice polymérique. L’utilisation, ces dernières années, de liquides ioniques (LI) moins toxiques, moins inflammables et moins polluants comme agents d’extraction dans les membranes ont ouvert un nouvel essor au développement des techniques à membranes avec des objectifs d’applications prometteuses pour la séparation-récupération des ions métalliques [3]. L’objectif de cette étude est de récupérer le bismuth par extraction liquide-liquide et par les MPI en utilisant le Cyphos IL 101 comme extractant « vert ».

**MATERIELS ET METHODES**

Les expériences de transport sont réalisées dans une cellule en téflon. Ce dispositif est constitué de deux compartiments (la phase source et la phase réceptrice) de volumes respectifs de 200 ml et d’une ouverture circulaire de 1cm de rayon entre les deux compartiments. La vitesse d’agitation des deux solutions est fixée à 600 tours/mn. La surface active de la membrane est égale à 3,2 cm<sup>2</sup>. Des prélèvements de 0,5 ml des deux solutions source et réceptrice sont effectués à des intervalles de temps réguliers puis sont analysés par spectrophotométrie d’absorption atomique (SAA).



Pour l’élaboration d’une MPI, nous avons adopté le protocole suivant :  
Dissolution d’une masse de 200 mg du TAC dans 20ml de chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) sous agitation magnétique pendant 5h. Ensuite, 0.3 ml de plastifiant est ajouté. Après 2h d’agitation, on ajout quantité donnée d’extractant. La membrane obtenue est versée dans un pétri en verre, elle est couverte avec un couvercle en verre afin de permettre au chloroforme de s’évaporer lentement. Après 24h la membrane ainsi obtenue est enlevée délicatement. Ce film peut alors être placé dans la cellule afin d’étudier le transport du métal à travers la membrane. La caractérisation des membranes étudiées a été réalisée par les techniques de spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

**RESULTATS ET DISCUSSION**

Pour des concentrations faibles en Cyphos (10<sup>-4</sup> M et 10<sup>-3</sup>M), le bismuth est faiblement extrait et le rendement n’excède pas 40% pour la concentration de 10<sup>-3</sup>M. Le rendement d’extraction de Bi(III) croît avec l’augmentation de la concentration en extractant dans la phase organique et avoisinent des valeurs de 97 % et 100 % pour des concentrations respectives en extractant égales à 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-1</sup>M.

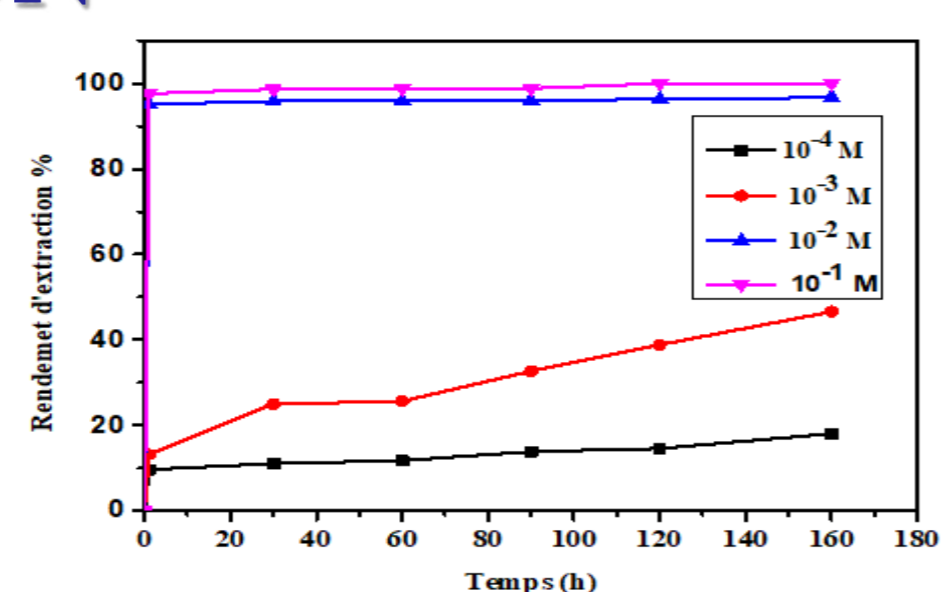


Figure 1: Effet de la concentration de Cyphos sur l’extraction de Bi(III). Phase aqueuse: [Bi(III)] = 20 mg/L / HCl 1M. Phase organique: [Cyphos] / CHCl<sub>3</sub>.

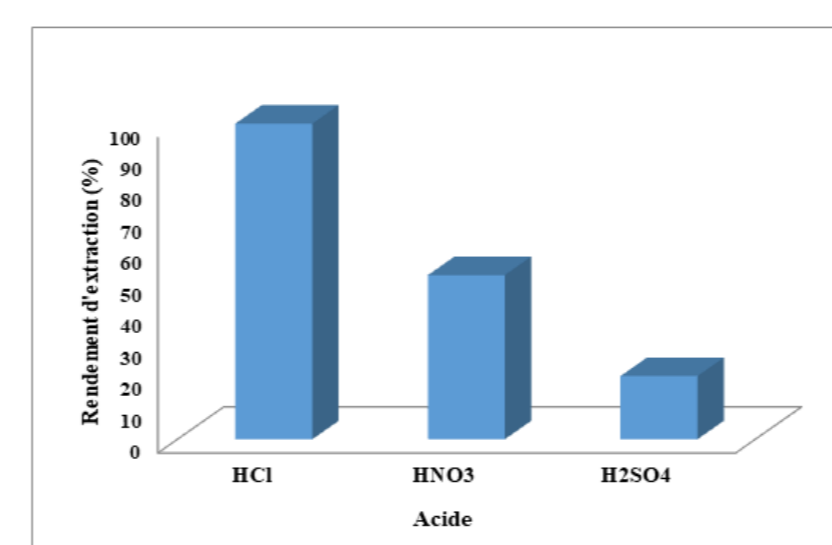


Figure 2: Effet de la nature de l’acide dans la phase source. Phase aqueuse : [Bi(III)] = 20 mg/L / acide. Phase organique : [Cyphos] = 10<sup>-1</sup> M / chloroforme.

Le rendement d’extraction à partir des trois acides suit l’ordre : **HCl (100 %) >> HNO<sub>3</sub> (53 %) >> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 %).**

Le mécanisme d’extraction de Bi se fait par échange anionique selon les équilibres suivants:

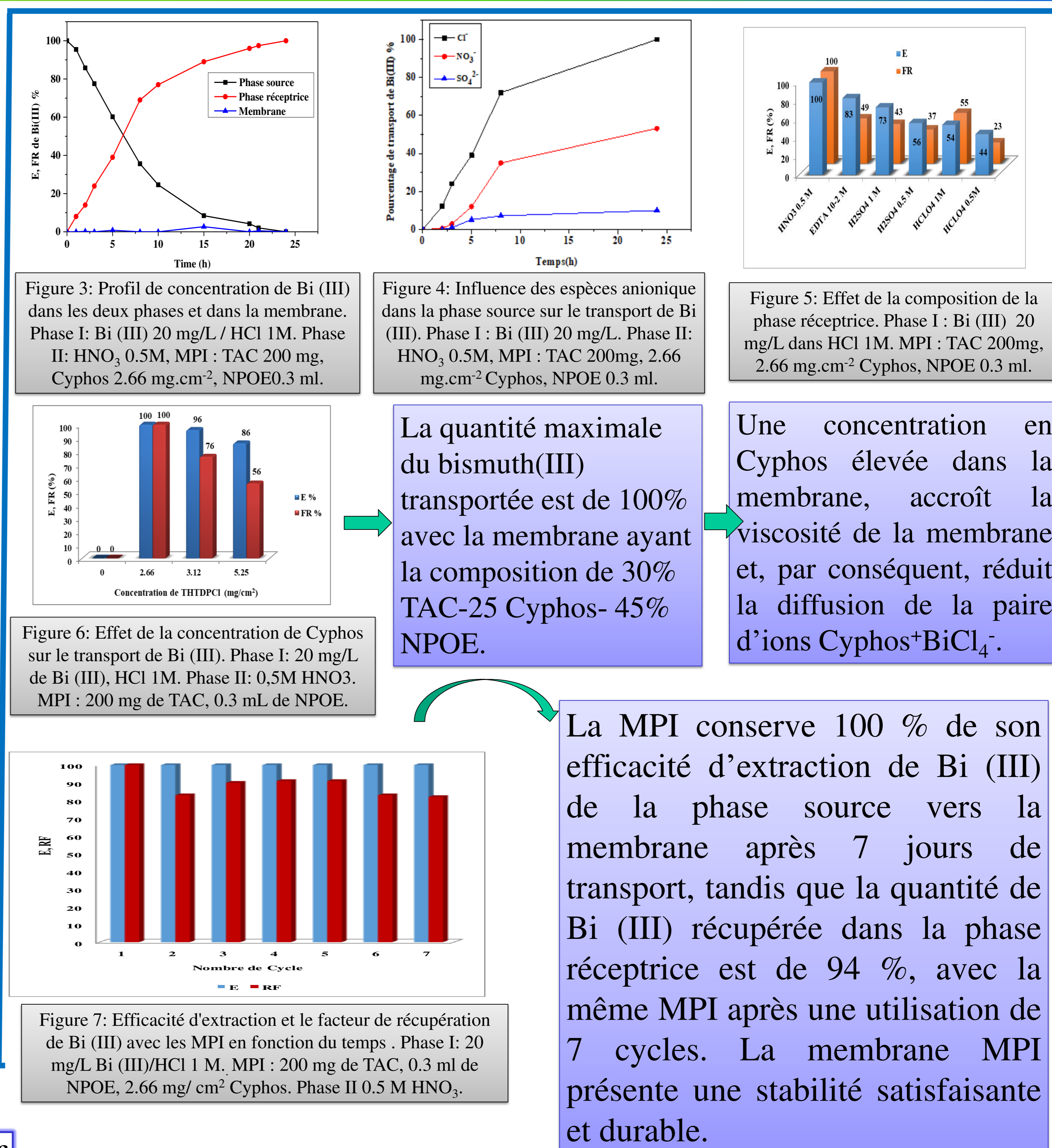
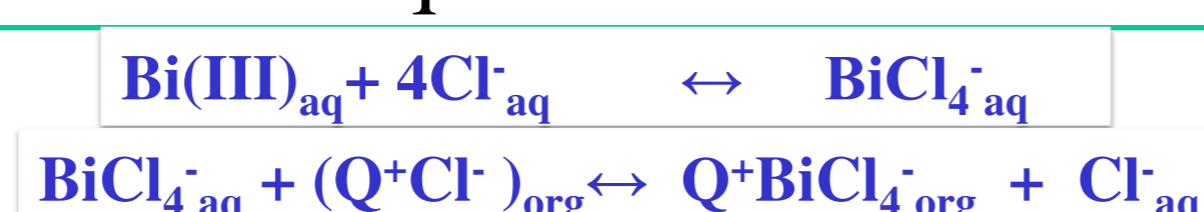


Figure 3: Profil de concentration de Bi (III) dans les deux phases et dans la membrane. Phase I: Bi (III) 20 mg/L / HCl 1M. Phase II: HNO<sub>3</sub> 0.5M, MPI : TAC 200 mg, Cyphos 2.66 mg.cm<sup>-2</sup>, NPOE 0.3 ml.

Figure 4: Influence des espèces anionique dans la phase source sur le transport de Bi (III). Phase I : Bi (III) 20 mg/L. Phase II: HNO<sub>3</sub> 0.5M, MPI : TAC 200mg, 2.66 mg.cm<sup>-2</sup> Cyphos, NPOE 0.3 ml.

Figure 5: Effet de la composition de la phase réceptrice. Phase I : Bi (III) 20 mg/L dans HCl 1M. MPI : TAC 200mg, 2.66 mg.cm<sup>-2</sup> Cyphos, NPOE 0.3 ml.

Figure 6: Effet de la concentration de Cyphos sur le transport de Bi (III). Phase I: 20 mg/L de Bi (III), HCl 1M. Phase II: 0,5M HNO<sub>3</sub>. MPI : 200 mg de TAC, 0.3 mL de NPOE.

Figure 7: Efficacité d’extraction et le facteur de récupération de Bi (III) avec les MPI en fonction du temps . Phase I: 20 mg/L Bi (III)/HCl 1 M, MPI : 200 mg de TAC, 0.3 ml de NPOE, 2.66 mg / cm<sup>2</sup> Cyphos. Phase II 0.5 M HNO<sub>3</sub>.

La quantité maximale du bismuth(III) transportée est de 100% avec la membrane ayant la composition de 30% TAC-25 Cyphos- 45% NPOE.

Une concentration en Cyphos élevée dans la membrane, accroît la viscosité de la membrane et, par conséquent, réduit la diffusion de la paire d’ions Cyphos<sup>+</sup>BiCl<sub>4</sub><sup>-</sup>.

La MPI conserve 100 % de son efficacité d’extraction de Bi (III) de la phase source vers la membrane après 7 jours de transport, tandis que la quantité de Bi (III) récupérée dans la phase réceptrice est de 94 %, avec la même MPI après une utilisation de 7 cycles. La membrane MPI présente une stabilité satisfaisante et durable.

Table 1: Transport compétitif de Bi (III) à travers les membranes à partir de mélanges d’ions métalliques binaires et ternaires. Phase source : 20 mg/L d’ions métalliques/HCl 1 M. Phase réceptrice 0.5 M HNO<sub>3</sub>, MPI : 30 % TAC-25 % Cyphos-45 % NPOE. t = 24h.

Ion mixtes	Metal	FR(%)
Bi (III)-Mn(II)	Bi (III)	85
	Mn (II)	0
Bi (III)-Pb(II)	Bi (III)	83
	Pb (II)	40
Bi (III)-Sb(III)	Bi (III)	85
	Sb (III)	66
Bi (III)-Sb(III)-Pb(II)	Bi (III)	81
	Sb (III)	46
	Pb (II)	32

Ces résultats montrent que la membrane MPI élaborée extrait sélectivement le Bi(III) du Mn (II) avec un facteur de séparation FS = ∞.

**CONCLUSION**

Dans la première partie sur l’extraction liquide-liquide, nous avons montré que le bismuth est fortement extrait (≈100%) par le Cyphos lorsque le chloroforme est le diluant et HCl est l’agent de lixiviation. L’espèce majoritaire du bismuth déterminée est l’anion BiCl<sub>4</sub><sup>-</sup> extractible par le Cyphos sous forme d’une paire d’ions (Q<sup>+</sup>BiCl<sub>4</sub><sup>-</sup>).

La diffusion de la paire d’ions dans la phase organique est ralentie lorsque la viscosité de l’extractant augmente. Une valeur maximale de 100% de Bi (III) est récupérée dans la phase réceptrice pour une concentration initiale en Bi (III) égale à 20 mg/L avec une membrane ayant la composition de 30% TAC-25 Cyphos- 45% NPOE.

**REFERENCES**

[1] X. Meng, Z. Zhang, *J. Mol. Catal. A Chem*, **2016**, 423, 533-549.  
[2] J. Amneklev, A. Augustsson, L. Sorme, B. Bergback, *J. Ind. Ecol*, **2020**, 16, 99-106.  
[3] R. Meziani, L. Mitiche, C. Fontas, A. Sahmoune. *Chem. Eng. Process. - Process Intensification*, **2022**, 175, 108911.