

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE EL HADJ LAKHDAR – BATNA

Faculté des sciences – département de chimie

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de

Magister en Chimie

Option : Chimie de l'Eau : Dessalement et Environnement

Par

AMRANE CHAHRAZED

THEME

**BOUES RESIDUAIRES DE L'INDUSTRIE DES TRAITEMENTS DE
SURFACES : OPTIMISATION DE LA LIXIVIATION SELECTIVE ET
VALORISATION DES METAUX**

Devant le jury

| | | |
|-----------------------|--------------------------------------|-------------------|
| M. Zerdaoui | Pr. UNIVERSITE D'ANNABA | Président |
| K. E. Bouhidel | Pr. UNIVERSITE DE BATNA | Rapporteur |
| M. Bouhelassa | M.C UNIVERSITE DE CONSTANTINE | Examineur |
| B. Saidani | Pr. UNIVERSITE DE BEJAIA | Examineur |
| L. Makhloufi | Pr. UNIVERSITE DE BEJAIA | Examineur |
| K. Oulmi | CC. UNIVERSITE DE BATNA | Invitée. |

DEDICACE

Je dédie ce travail :

A mes parents

A mes frères et ma sœur

A toute ma famille

A tout mes amis

REMERCIEMENT :

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie et Chimie de l'Environnement à l'Université HADJ LAKHDAR de BATNA, sous la direction de Monsieur le Professeur Kamel–Eddine BOUHIDEL. Homme de grande compétence et d'expérience, de gentillesse, pourvu de qualités humaines et scientifiques exemplaires auquel je tiens à exprimer vivement ma sincère reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche scientifique et pour les encouragements, conseils et critiques, qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'il accepte mes sentiments de reconnaissance et dévouement.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur M. Zerdaoui Professeur à l'Université d'ANNABA, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur B. Saidani et Monsieur L. Makhloufi Professeurs à l'université de BEJAIA, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur M. Bouhelassa maître de conférences à l'Université de CONSTANTINE, pour sa participation au jury. C'est un grand honneur qu'il me fait.

Je remercie également K. Oulmi chargée de cours à l'Université de BATNA pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail, et de participer à ce jury.

Je remercie tous les membres du laboratoire (enseignants, thésards, techniciens) auprès desquels j'ai trouvé encouragements, aide et de s'être montrés très gentils.

Je remercie de tout mon cœur tous ceux qui, de loin ou de près, m'ont aidé dans ce travail. Je leur exprime ma profonde gratitude.

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
|----------------------------|---|

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LE TRAITEMENT DES SURFACES

| | |
|---|---|
| I.1. INTRODUCTION..... | 4 |
| I.2.HISTORIQUE..... | 4 |
| I.3. SOURCES DE LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS..... | 4 |
| I.4. TRAITEMENT DES SURFACES..... | 4 |
| I.4.1. La phase préliminaire de préparation..... | 5 |
| I.4.2. La phase principale de dépôt des métaux ou de galvanisation..... | 5 |
| I.4.3. Les différents types des déchets de traitement des surfaces..... | 5 |
| I.4.3.1. Les déchets liquides..... | 5 |
| I.4.3.2. Les boues d'hydroxydes métalliques..... | 5 |
| I.4.3.3. Résines échangeuses d'ions..... | 5 |
| I.5. TRAITEMENT CLASSIQUE DES REJETS..... | 5 |
| I.5.1. Décyanuration..... | 6 |
| I.5.2. Déchromatation..... | 6 |
| I.5.3. Neutralisation..... | 7 |
| I.6. GESTION DES BOUES D'HYDROXYDES METALLIQUES..... | 7 |
| I.7. PREVENTION CONTRE LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS..... | 8 |

CHAPITRE II :

METAUX ET ENVIRONNEMENT

| | |
|--|----|
| II.1. INTRODUCTION..... | 10 |
| II.2. GENERALITES SUR LES METAUX..... | 10 |
| II-1) Nickel..... | 10 |
| II-2) cobalt..... | 10 |
| II-3) Cuivre..... | 10 |
| II-4) Zinc..... | 11 |
| II-5) Fer..... | 11 |
| II-6) Chrome..... | 11 |
| II.2. EFFETS DES METAUX SUR L'ENVIRONNEMENT..... | 13 |

CHAPITRE III

ANALYSE DES METAUX :

| | |
|---|----|
| III.1. INTRODUCTION..... | 16 |
| III.2. LA SPECTROPHOTOMETRIE UV – VISIBLE..... | 16 |
| III.2.1. Aspect historique..... | 16 |
| III.2.2. Le principe..... | 17 |
| III.2.3. Les constituants d'un appareil de spectrophotométrie..... | 18 |
| III.2.4. Avantages et limites..... | 18 |
| III.2.4.1. Avantages..... | 18 |
| III.2.4.2. Limites..... | 19 |
| III.3. LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE..... | 19 |
| III.3.1. Aspect historique..... | 19 |
| III.3.2. Le principe..... | 20 |
| III.3.3. Les constituants d'un appareil de spectroscopie d'absorption atomique..... | 21 |
| III.3.4. Avantages et inconvénients..... | 21 |
| III.3.4.1. Avantages..... | 21 |
| III.3.4.2. Inconvénients..... | 22 |
| III.4. LA FLUORESCENCE X..... | 22 |
| III.4.1. Aspect historique..... | 22 |
| III.4.2. Le principe..... | 23 |
| III.4.3. Les constituants d'un appareil de spectroscopie de fluorescence X..... | 23 |
| III.4.4. Avantages et inconvénients..... | 24 |
| III.4.4.1. Avantages..... | 24 |
| III.4.4.2. Inconvénients..... | 24 |
| III.5. LE CHOIX DE LA METHODE D'ANALYSE..... | 24 |
| III.6. PARTIE EXPERIMENTALE : ANALYSES DES METAUX ETUDIES..... | 25 |
| III.6.1. Dosage de fer..... | 25 |
| III.6.1.1. Détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage..... | 26 |
| III.6.1.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage de fer..... | 26 |
| III.6.1.3. Résultats et discussions..... | 27 |
| III.6.2. Dosage de cuivre..... | 27 |
| III.6.2.1. Détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage..... | 27 |

| | |
|--|----|
| III.6.2.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage de cuivre..... | 27 |
| III.6.2.3. Résultats et discussions..... | 28 |
| III.6.3. Dosage de nickel..... | 28 |
| III.6.3.1. Détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage..... | 29 |
| III.6.3.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage de nickel..... | 29 |
| III.6.3.3. Résultats et discussions..... | 30 |
| III.6.4. Dosage de cobalt..... | 30 |
| III.6.4.1. Détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage..... | 31 |
| III.6.4.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage de cobalt..... | 31 |
| III.6.4.3. Résultats et discussions..... | 32 |
| III.6.5. Dosage de zinc..... | 32 |
| III.6.5.1. Détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage..... | 33 |
| III.6.5.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage de zinc..... | 33 |
| III.6.5.3. Résultats et discussions..... | 34 |
| III.6.6. Dosage de chrome..... | 34 |
| III.6.6.1. Détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage..... | 34 |
| III.6.6.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage de chrome..... | 35 |
| III.6.6.3. Résultats et discussions..... | 35 |
| III.6.7. Dosage d'aluminium..... | 35 |
| III.6.7.1. Détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage..... | 36 |
| III.6.7.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage d'aluminium..... | 36 |
| III.6.7.3. Résultats et discussions..... | 37 |
| III.7. CONCLUSION..... | 37 |

CHAPITRE IV :

LA DIALYSE :

| | |
|---|----|
| IV.1. PROBLEMATIQUE ET BUT DES ESSAIS..... | 39 |
| IV.2. GENERALITES SUR LA DIALYSE | 39 |
| IV.2.1. Introduction..... | 39 |
| IV.2.2. Historique de la dialyse..... | 39 |
| IV.2.3. Principe de la dialyse..... | 39 |
| IV.2.4. Théorie de la dialyse..... | 40 |
| IV.2.4.1. Concentration du soluté dans le rétentat..... | 41 |

| | |
|--|----|
| IV.2.4.2. Diffusion du soluté à travers la membrane..... | 41 |
| IV.2.5. Applications de dialyse..... | 42 |
| IV.2.6. La dialyse difusionnelle..... | 42 |
| IV.2.6.1. dialyse de Donnan..... | 42 |
| IV.2.6.2. dialyse acide..... | 44 |
| IV.2.6.3. dialyse basique..... | 44 |
| IV.2.7. Membrane de dialyse..... | 45 |
| IV.2.8. Avantages et limitations..... | 45 |
| IV.2.8.1 Avantages..... | 45 |
| IV.2.8.2. Limitations..... | 45 |
| IV.3. PARTIE EXPERIMENTALE..... | 46 |
| IV.3.1. Dispositif expérimental et types d'essais..... | 46 |
| IV.3.1.1. Dispositif expérimentale..... | 46 |
| IV.3.1.2. Stabilisation de la membrane..... | 46 |
| IV.3.1.3. Appareillage de mesure..... | 47 |
| IV.3.1.4. Produits utilisés..... | 47 |
| IV.3.1.5. Mode opératoire..... | 47 |
| IV.3.1.6. Liste des essais..... | 47 |
| IV.3.2. Résultats et discussions..... | 47 |
| IV.3.2.1. Dialyse de H ₂ SO ₄ seul/ Influence de la concentration..... | 47 |
| IV.3.2.2. Dialyse de mélange H ₂ SO ₄ /MSO ₄ | 50 |
| IV.3.2.3. Influence de co – ion sur la dialyse..... | 51 |
| IV.3.2.4. La dialyse multiple d'acide sulfurique..... | 52 |
| IV.3.2.5. Influence de l'agitation sur la dialyse..... | 54 |
| IV.3.2.6. Influence de l'agitation sur la dialyse multiple..... | 55 |
| IV.3.2.7. Dialyse d'acide nitrique..... | 57 |
| IV.3.2.8. Dialyse d'acide chlorhydrique..... | 59 |
| IV.4. CONCLUSION..... | 60 |

CHAPITRE V :

VALORISATION HYDROMETALLURGIQUE DES BOUES

| | |
|--|----|
| PARTIE I : GENERALITES ET THEORIE..... | 62 |
| V.1. GENERALITES SUR L'HYDROMETALLURGIE..... | 63 |

| | |
|--|----|
| V.1.1. Introduction..... | 63 |
| V.1.2. Principe de l'hydrométallurgie..... | 63 |
| V.1.3. Prétraitement..... | 63 |
| V.1.3.1. Séparation physique..... | 63 |
| V.1.3.2. Prétraitements chimiques..... | 64 |
| V.1.4. Lixiviation..... | 64 |
| V.1.4.1. Lixiviation à l'eau..... | 64 |
| V.1.4.2. Lixiviation acide..... | 64 |
| V.1.4.3. Lixiviation alcaline..... | 65 |
| V.1.4.4. Lixiviation complexante..... | 65 |
| V.1.4.5. Lixiviation oxydante..... | 66 |
| V.1.4.6. Lixiviation bactérienne..... | 66 |
| V.1.5. Purification..... | 67 |
| V.1.5.1. Cémentation..... | 67 |
| V.1.5.2. Cristallisation..... | 67 |
| V.1.5.3. Précipitation..... | 68 |
| V.1.5.3.1. Précipitation des hydroxydes..... | 68 |
| V.1.5.3.2. Précipitation de sels insolubles..... | 68 |
| V.1.5.3.3. Précipitation du métal..... | 68 |
| V.1.5.4. Adsorption..... | 69 |
| V.1.5.5. Fixation sur résines échangeuses d'ions..... | 69 |
| V.1.5.6. Extraction par solvant..... | 70 |
| V.1.5.7. Electrodéposition..... | 71 |
| V.1.6. Raffinage de métal..... | 72 |
| V.2. LIXIVIATION ACIDO – BASIQUE DES BOUES D'HYDROXYDES METALLIQUES..... | 72 |
| V.2.1. Aspect cinétique..... | 72 |
| V.2.2. Aspect thermodynamique..... | 74 |
| V.3. HYDRA MEDUSA : ETUDE ET EXPOLITATION..... | 77 |
| V.3.1. HYDRA MEDUSA..... | 77 |
| V.3.2. Les différents équilibres et diagrammes d'HYDRA MEDUSA..... | 77 |
| PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE..... | 78 |
| V.4. PARTIE EXPERIMENTALE | 79 |

| | |
|---|-----|
| V.4.1. Aspect cinétique..... | 79 |
| V.4.1.1. Matériels et produits..... | 79 |
| V.4.1.2. Procédure..... | 79 |
| V.4.1.3. Résultats et discussions..... | 81 |
| V.4.2. Séparation du cobalt, nickel et fer..... | 81 |
| V.4.2.1. Matériels et produits..... | 81 |
| V.4.2.2. Mode opératoire..... | 82 |
| V.4.2.3. Dialyse de NaOH..... | 82 |
| V.4.2.4. Résultats et discussions..... | 83 |
| V.4.3. Séparation du fer, cuivre, cobalt et zinc..... | 86 |
| V.4.3.2. Matériels et produits..... | 86 |
| V.4.3.3. Mode opératoire..... | 87 |
| V.4.3.4. Résultats et discussions..... | 87 |
| V.5. CONCLUSION..... | 93 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 94 |
| REFERENCES..... | 96 |
| ANNEXE..... | 100 |

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie des traitements de surfaces produit des quantités importantes de boues d'hydroxydes métalliques. Celles-ci sont issues du traitement des eaux chargées d'ions métalliques dont la précipitation produit ces mélanges d'hydroxydes.

Ces boues posent un double problème :

- environnemental : la pollution par les métaux lourds des nappes souterraines, de l'air,...
- économique : la perte de quantités importantes de métaux coûteux et importés.

Durant les années quatre vingt, Ces boues ont suscité un vif débat social, politique et scientifique aux USA. Des lois très sévères réglementent la production, la gestion et le devenir de ces boues.

Qu'en est-il en Algérie ?

Beaucoup d'usines algériennes sont confrontées à l'épineux problème de l'accumulation, du stockage et du devenir de ces boues.

L'absence de décharges contrôlées et de structures de récupération aggravent le problème.

Le but principal de cette recherche est de contribuer à la valorisation de ces boues.

Les étapes nécessaires à cette valorisation et les thématiques abordées dans cette thèse sont les suivantes :

- **Une étude bibliographique générale** sur la source de la pollution, les effets des métaux lourds sur l'homme et l'environnement et les techniques de l'hydrométallurgie. .
- **la caractérisation de la boue (teneurs en métaux)** : l'analyse par spectrophotométrie dans le visible. Les interférences métal-métal ont été particulièrement étudiées.
- **la lixiviation sélective** des ions métalliques par un acide ou une base ;
- **l'application de la dialyse diffusionnelle**, un procédé membranaire, pour la récupération de l'excès de lixiviant (acides et bases) ; L'introduction de la dialyse constitue une originalité dans le domaine de la valorisation de ce type de boues. .
- **la maîtrise de l'outil théorique**, particulièrement le calcul des équilibres en solution aqueuse et le tracé des diagrammes de répartition des espèces à des fins de séparation sélective
- **l'utilisation d'un logiciel, HYDRA-MEDUSA**, pour déterminer les conditions optimales de la lixiviation et des différentes séparations.
- **l'application de différentes techniques de l'hydrométallurgie** : cémentation du cuivre, complexation du zinc en milieu chlorures avec échange d'ions, redissolution des hydroxydes de cobalt en milieu alcalin et récupération de NaOH par dialyse basique.

Le travail expérimental porte essentiellement sur l'étude de boues d'hydroxydes métalliques synthétiques pour comprendre et maîtriser le comportement de chacun des métaux.

Afin de traiter des problèmes d'actualité, nous avons étudié les mélanges nickel-cobalt dont les hydroxydes sont issus du procédé d'usinage électrochimique dans l'industrie aéronautique.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES TRAITEMENTS DE
SURFACES

I.1. INTRODUCTION :

L'industrie des traitements de surfaces est une grosse génératrice de la pollution par les métaux lourds. Cette pollution présente un grand problème d'environnement et une grande perte des métaux lourds. La réduction de ces problèmes se fait par les techniques de récupération (valorisation) dans les pays développés et par le stockage des boues dans les pays non développés (le cas de l'Algérie).

I.2. HISTORIQUE :

En 1940, le boom des revêtements métalliques (couverts argentés d'armatures de cuisines ou de salles de bain, de pare – chocs chromes,...) engendre un développement rapide des industries qui utilisent les traitements de surfaces (automobiles, militaires...). Tout cela génère des bains et des boues contenant des résidus métalliques. Ces résidus ont été rejetés dans l'environnement sans aucun traitement jusqu'à la catastrophe de Minamata en 1959. Une usine de plastique déversait de grandes quantités de mercure dans la baie de Minamata au Japon. Les poissons absorbent le mercure et les habitants de la région sont contaminés (très forte fièvre, convulsion, psychoses, perte de conscience, coma avant d'atteindre la mort) avec plus de 1000 décès. De cette catastrophe résulte une prise de conscience concernant la pollution par les métaux lourds qui présentent un danger pour l'homme et l'environnement en cas d'élimination inadaptée. A la fin des années 60 la pollution devient un problème politique et social, ce qui oblige les gouvernements des pays développés de poser des lois pour interdire les rejets de boues toxiques et obliger les industries de réduire, traiter ou recycler ces boues (comme la loi américaine F0006).

En Algérie, l'industrie de traitements de surfaces est relativement développée. On peut prendre comme exemples : BCR (Ain Kebira, Oued Rhiou, Bordj Menail), SNVI (Rouiba, Constantine), ENIEM (Tizi Ouzou), ISPAT/SIDER (Annaba), AMC (El Eulma), ANABIB(Reghaia). Les rejets de ces usines sont soit stockés dans l'usine soit rejetés dans l'environnement sans aucun traitement.

I.3. SOURCES DE LAPOLLUTION PAR LES METAUX LOURDS:

Plusieurs industries sont responsables de la pollution par les métaux lourds. On peut citer les industries suivantes : le raffinage des métaux non ferreux (Zn...) , les peintures, le raffinage du pétrole , la sidérurgie , la photographie , la radiologie , les tanneries , le bois ,les piles et accumulateurs et les traitements de surfaces .

La pollution rejetée par l'industrie des traitements de surfaces représente 30 à 40 % de celle provenant de l'ensemble des industries. Elle est considérée comme la principale source de pollution par les métaux lourds.

I.4. TRAITEMENTS DE SURFACES :

Les traitements de surface confèrent aux pièces métalliques un aspect et des caractéristiques spécifiques grâce à un revêtement déposé par voie électrolytique ou chimique.

Les opérations de traitements de surfaces se divisent en trois phases principales:

I.4.1. La phase préliminaire de préparation :

Les opérations de cette phase sont les suivantes :

- **Dégraissage** : permet de nettoyer la pièce de toutes traces de graisse ou d'huile afin de la préparer au revêtement. Il se fait à l'aide de solvants organiques ou aqueux, le dégraissage électrolytique, chimique ou par ultrasons.
- **Décapage** : permet d'éliminer la couche des oxydes métalliques et de calamine. Il agit par dissolution chimique de la surface de la pièce métallique à l'aide d'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique ou fluorhydrique.
- **Démétallisation** : permet d'éliminer la couche superficielle de métal sur la pièce par traitement chimique ou électrolytique.
- **Neutralisation** : permet d'arrêter la réaction chimique après traitement.

I.4.2. La phase principale de dépôt des métaux ou de galvanisation :

Cette phase consiste en deux différentes opérations :

- Revêtements chimiques par utilisation de solutions métalliques acides ou basiques.
- Revêtements électrolytique par réactions de réduction d'un cation métallique.

I.4.3. Les différents types des déchets de traitements de surfaces :

Les opérations de traitements de surfaces génèrent trois types de déchets principaux :

I.4.3.1. Les déchets liquides :

Les déchets liquides sont les déchets des bains de décapage, de dégraissage, de traitement et de rinçage. A l'exception des bains de dégraissage constituées généralement de solvants chlorés, les autres déchets sont alcalins ou acides. Ils contiennent des métaux de traitement de surface (cuivre, nickel, zinc, chrome...), en milieu acide chromique ou non chromique ou en milieu basique cyanuré ou non cyanuré.

I.4.3.2. Les boues d'hydroxydes métalliques :

Les boues d'hydroxydes métalliques résultent du traitement des déchets liquides et des eaux de rinçage après un traitement classique (décyanuration, déchromatation et neutralisation). Elles contiennent 60 à 70% d'eau et les mêmes métaux que les bains sous forme d'hydroxydes.

I.4.3.3. Résines échangeuses d'ions :

Les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans le traitement des eaux de rinçage qui sont faiblement chargées en polluant. Elles peuvent être régénérables, saturées ou à usage unique.

I.5. TRAITEMENT DES REJETS :

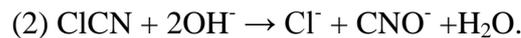
Le traitement classique consiste en trois différentes opérations :

- oxydation d'ions cyanures (CN^-) dans un milieu basique.
- réduction du chrome hexavalent (Cr^{6+}) dans un milieu acide.
- neutralisation du mélange des deux solutions précédentes.

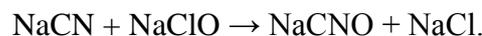
I.5.1. Décyanuration :

La décyanuration est l'étape de destruction des cyanures par l'utilisation d'un oxydant tels que l'hypochlorite de sodium ou l'acide persulfurique. Cette oxydation permet de transformer les cyanures (CN^-) hautement toxiques en cyanates (CNO^-) qui le sont beaucoup moins.

- L'utilisation de l'hypochlorite de sodium (l'eau de javel) est très courante. La réaction s'effectue en deux temps :



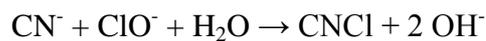
La réaction globale est alors :



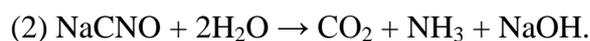
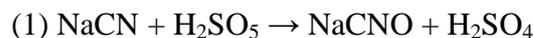
Avec un excès d'eau de javel, les cyanates (CNO^-) sont transformés en bicarbonates et en azote :



L'oxydation des cyanures est une réaction instantanée pour un $\text{pH} > 12$. Elle diminue rapidement lorsque le pH diminue. Au dessous du seuil critique ($\text{pH} = 10.5$) le chlorure de cyanogène, très toxique, est stable. La réaction de formation de ce composé est la suivante :

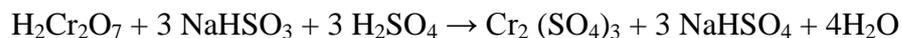


- L'acide persulfurique H_2SO_5 (acide de Caro) est aussi utilisé pour l'oxydation des cyanures dans un milieu basique $\text{pH} > 9.5$ pour éviter la formation d'acide cyanhydrique toxique. La réaction s'effectue en deux temps :

**I.5.2. Déchromatation :**

La déchromatation consiste en la réduction en milieu acide du chrome hexavalent (Cr^{6+}) en chrome trivalent (Cr^{3+}) moins toxique. Ensuite le chrome (III) peut être précipité sous forme d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ peu soluble.

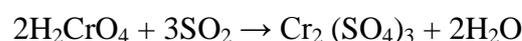
Le réducteur le plus utilisé est le bisulfite de sodium suivant la réaction suivante :



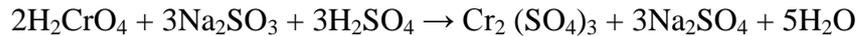
Cette réaction est pratiquement instantanée pour un $\text{pH} < 2.5$. Sa vitesse diminue rapidement lorsque le pH augmente (seuil critique = 3.5).

D'autres réducteurs peuvent être utilisés :

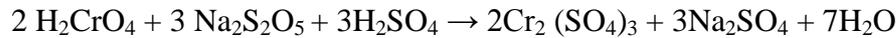
- Anhydride sulfureux (acide sulfureux gazeux) SO_2 :



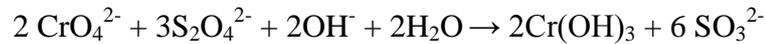
- Sulfite de sodium Na_2SO_3 :



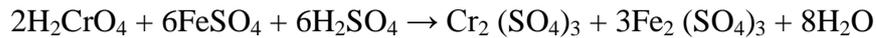
- Persulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$:



- Hydrosulfite de sodium ou dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$:

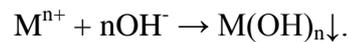


- Sulfate ferreux FeSO_4 :



I.5.3. Neutralisation :

Cette étape a pour but de transformer les métaux lourds en composés insolubles par précipitation. Les eaux alcalines (après décyanuration) et les eaux acides (après déchromatation) sont regroupées dans un seul bain pour la neutralisation. L'ajustement du pH (entre 8.2 – 8.5) se fait par l'ajout d'hydroxyde de sodium ou de chaux suivant la réaction :



Dans la dernière étape On a déplacé la pollution de la phase aqueuse vers la phase solide (boue).

I.6. GESTION DES BOUES D'HYDROXYDES METALLIQUES :

Les boues d'hydroxydes métalliques formés après l'étape de neutralisation sont dirigées vers des centres de stockage au sein des usines ou bien vers des décharges contrôlées (stockage à l'air libre en cas d'absence de ces décharges comme en Algérie). Avant le stockage ces boues passent par différentes étapes de traitement physico – chimique. Dans la majorité des cas, ces étapes comprennent :

- Une étape de floculation
- Une séparation liquide – solide (filtration ou centrifugation).
- Une déshydratation des boues (séchage).

Cette gestion présente de nombreux inconvénients, les principaux sont :

- Un stock énorme au sein des usines.
- Pollution de l'environnement (sols, eaux,...) en cas d'absence de décharges contrôlées (stockage à l'air libre).
- Les étapes de traitement (filtration ou centrifugation, séchage,...) sont très difficiles et très coûteuses.
- La perte des grandes quantités de métaux de valeur.

Parmi les solutions pratiques à ce problème environnemental on peut citer :

- Une valorisation des boues déjà existantes (voir chapitre valorisation hydrométallurgique)
- Réduction ou élimination de la production de ces boues à la source (utilisation des technologies propres).
- L'inertage des boues.

I.7. PREVENTION CONTRE LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS :

Il est possible de réduire la pollution par les boues métalliques, soit par récupération des métaux contenus dans les bains soit par réduction de ces métaux à la source.

Les métaux contenus dans les bains peuvent être récupérés par des différentes méthodes :

- Par cristallisation en refroidissant le bain.
- Electrodialyse qui consiste en une séparation ionique sur membrane échangeuse semi – perméable.
- Par électrolyse : application d'un courant électrique continu aux bornes de plaques métalliques immergées dans le liquide à traiter provoquant une oxydation des anions ou une réduction des cations.
- Par électro – électrodialyse, procédé combinant l'électrolyse et l'électrodialyse.
- Par une évaporation qui permet la concentration des sels métalliques.
- Par osmose – inverse en appliquant une pression sur un compartiment séparé d'un autre par une membrane semi – perméable.
- Par fixation sur résines échangeuses d'ions.

L'utilisation de certaines techniques propres permet de réduire la pollution à la source :

- Le dépôt métallique en phases vapeur pour les revêtements anticorrosion.
- Le décapage à sec par bombardement de grenaille métallique remplaçant le décapage à l'acide chlorhydrique ; la grenaille est récupérée, nettoyée puis recyclée.
- Le remplacement de l'acide sulfurique par de l'alcool pour le laminage du cuivre.
- La micro lubrification permettant de réduire d'un facteur 10 le volume des fluides en projetant des micro gouttelettes par pression d'air sur la zone d'usinage.
- Le dépôt sous vide.
- L'utilisation d'huiles végétales afin d'améliorer la biodégradabilité et de réduire la toxicité des fluides.

CHAPITRE II

METAUX ET ENVIRONNEMENT

II.1. INTRODUCTION :

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/ml. 59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds. 17 entre eux sont considérés comme très toxiques mais 13 sont classés polluants prioritaires, ce sont : antimoine, arsenic, béryllium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, sélénium, argent, thallium et zinc.

Les principaux métaux rejetés par l'industrie des traitements de surfaces sont : le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer et le chrome.

II.2. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS :

II.2.1. Nickel :

Le nickel est classé comme le 23^{ème} plus abondant élément dans la croûte terrestre, avec une concentration d'environ 75 mg/Kg. De très petites quantités se trouvent dans les roches sédimentaires comme le grès ; par contre des grandes quantités se trouvent dans le basalte (160 mg/Kg) et les durites (2000 mg/Kg).

Les principaux minerais de nickel sont : pentlandite [(Fe, Ni)₉S₈] ; garniérite [(Ni, Mg)₆(OH)₆(Si₄O₁₁)H₂O] et limonite [(Ni, Fe)O(OH).nH₂O].

Le nickel est utilisé dans une grande diversité d'applications grâce à son inoxydabilité, sa grande résistance à un vaste régime de température, son beau poli et ses qualités comme élément d'alliage.

Les principales industries qui utilisent le nickel sont : l'acier inoxydable, les alliages à base de nickel, le nickelage électrolytique, les aciers alliés, les produits de fonderie, les accumulateurs et les alliages à base de cuivre.

II.2.2 Le cobalt :

Le cobalt existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 25 mg/Kg. Les principaux minerais qui contiennent ce métal sont : linnaeite (Co₃S₄), carrollite (CuCo₂S₄), safflorite (CoAs₂), skutterudite [(Co, Fe)As₃] et l'erythrite [Co₃(AsO₄)₂.8H₂O].

Le cobalt est utilisé dans des diverses industries grâce à sa solidité, sa résistance à des hautes températures et à l'oxydation. Parmi les industries utilisatrices : les alliages, la sidérurgie, la pétrochimie. Il peut aussi être utilisé comme un agent de séchage ou un catalyseur dans la polymérisation de glycérides insaturés. La fabrication des alliages consomme plus que 75% de la quantité totale de cobalt.

II.2.3. Cuivre :

Le cuivre existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50 mg/Kg. Les principaux minerais du cuivre sont : soit des sulfures, comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu₂S), la chalcopirite (CuFeS₂) et la bornite (Cu₃FS₃), soit des oxydes, comme la malachite [Cu₂CO₃(OH)₂], le chrysocolle (CuSiO₃.2H₂O) et la chalcantite (CuSO₄.5H₂O).

Le cuivre est un métal malléable et ductile, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec.

En raison de ses propriétés, le cuivre est utilisé dans des nombreuses industries. Parmi ces industries les plus importantes sont : l'électrotechnique (75% de la production), les matériaux de couverture des bâtiments, le matériel de cuisine, le matériel des laboratoires de chimie ou de pharmacie et la production des alliages.

Les métaux non ferreux les plus utilisés pour former des alliages du cuivre sont : le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel (maillechort), l'aluminium, l'or, le plomb, le cadmium, le chrome, le béryllium et le silicium.

II.2.4. Zinc :

Le zinc est classé comme le 24^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration de 70 mg/Kg. Les principaux minerais du zinc sont des sulfures tels que la sphalérite (ZnS cubique) et la wurtzite (ZnS hexagonal), des carbonates $ZnCO_3$ (smithsonite ou calamine) et des silicates tel que la willémitte (Zn_2SiO_4).

Le zinc est utilisé essentiellement dans la protection du fer et de l'acier (galvanisation) comme revêtement (35% de la consommation globale), les alliages (25%) et dans la production du cuivre (20%).

II.2.5. Fer :

Par l'abondance, le fer est le quatrième élément dans la croûte terrestre après l'oxygène, le silicium et l'aluminium. Les principaux minerais sont l'hématite ou minerai rouge (Fe_2O_3), la limonite ou minerai brun ($FeO(OH).nH_2O$), la magnétite ou minerai magnétique (Fe_3O_4), la sidérite ou minerai spathique ($FeCO_3$), la pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite ou pyrite magnétique (FeS).

Le fer est principalement utilisé dans la fabrication des fontes et des aciers. Il est allié à différents métaux pour la production d'aciers divers. Il est également utilisé pour augmenter la densité des liquides de forage des puits de pétrole.

II.2.6. Chrome :

Le chrome existe dans la croûte terrestre avec une concentration de 100mg/Kg. Les minerais qui contiennent le chrome ont la même formule $(Mg,Fe)O(Cr,Al,Fe)_2O_3$. Plusieurs composés du chrome sont fabriqués à partir de ces minerais.

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie en raison de ses caractéristiques qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Il est utilisé généralement dans : le traitement de surface (chromage électrolytique), l'industrie des aciers inoxydables, la fabrication de produits du bois, la tannerie, la fabrication de catalyseurs, de pigments.etc...

Tableau (II-1) : production et décharge de certains métaux [3].

| Le métal | La production mondiale | | | | La quantité déchargée dans l'environnement (t.m/an) | Les grands producteurs | Les grands consommateurs |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---|---|---------------------------------|
| | 1930 (t.m) | 1960 (t.m) | 1980 (t.m) | Récemment (t.m/an) | | | |
| le nickel | 22.10 ³ | 326.10 ³ | 759.10 ³ | 800.10 ³ | 33-194.10 ³ | Russie, Canada, Australie, Nlle. Calédonie, l'Indonésie | Russie, USA, Japon et l'Italie |
| Le cobalt | 0.7.10 ³ | 14.10 ³ | 31. 10 ³ | 40. 10 ³ | 3.500.10 ⁵ | Zaïre, Russie, Zambie, Canada, Finlande | |
| Le cuivre | 1,611.10 ³ | 4,212.10 ³ | 7,660.10 ³ | 8,500.10 ³ | 35-90.10 ³ | Chili, USA, Russie, Canada, Zambie. | USA, Russie, Japon, Chine. |
| Le zinc | 1,394. 10 ³ | 3,286. 10 ³ | 5,229. 10 ³ | 7,000. 10 ³ | 77-373. 10 ³ | Canada, Russie, Australie, Pérou, Chine. | USA, Japon, Russie et la chine. |
| Le fer | 80,2.10 ⁶ | 346.10 ⁶ | 714.10 ⁶ | 715.10 ⁶ | 9,9.10 ⁸ | Russie, Brésil, Australie, la Chine, l'Inde. | Russie, Japon, la Chine, USA. |
| Le chrome | 560. 10 ³ | 4,400.10 ³ | 11,200.10 ³ | 10,000.10 ³ | 45-239.10 ³ | l'Afrique du sud, Albanie, Russie, Turquie | Japon, Suède, l'Italie. |

II.3. EFFETS DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT :

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité de certains métaux (Hg, As.etc) est connue depuis l'Antiquité. La pollution par ces métaux présente une grave menace sur la santé humaine et sur l'environnement à cause de leur capacité de s'accumuler dans les être vivants. Les tableaux (II-2) et (II-3) présentent les effets de différents métaux sur la santé humaine et l'environnement.

Tableau (II-2) : effets des métaux sur la santé humaine [3].

| métal | Effets sur la santé humaine | |
|--------|---|--|
| | Effets aigus | Effets chroniques |
| Nickel | dermatoses, différentes allergies. | cancérogènes tératogènes et mutagènes, troubles digestifs, céphalées et asthénie. |
| Cobalt | dépressions, anorexie, nausée, vomissement, diarrhée, symptômes neurotoxiques : maux de tête, dépression du système nerveux – périphérique et changement des réflexes | la perte partielle ou complète du sens de l'odorat, les troubles digestifs du type gastroentérites, la dilatation du cœur, les thrombopénies, l'augmentation d'érythrocytes dans le sang et les maladies de la glande thyroïdienne |
| Cuivre | brûlure épigastrique, nausée, vomissement, diarrhée.une induction d'anémie hémolytique, allergie par contact avec la peau. | la maladie de Wilson (accumulation de cuivre dans le foie, le cerveau et les reins dont résulte une anémie hémolytique et des malformations neurologiques). |
| Zinc | crampes d'estomac, diarrhée, vomissement, nausée, fièvre, irritations, anémie. | endommagement de pancréas, perturber le métabolisme des protéines, artériosclérose, dysfonctionnement lent du foie |
| Fer | vomissement, saignement gastro-intestinal, pneumonie, convulsion, coma, jaunisse. | des troubles du sang, perturbation de métabolisme du glucose, augmentation des maladies cardiaques. pneumoconioses. |
| chrome | nausée, diarrhée, endommagement du foie et des reins, hémorragie interne, dermatites et des problèmes de respiration | cancérogènes et mutagènes modifiant les bases d'ADN, des dermatites de contact, ulcère de la peau, irritations septiques, congestion pulmonaire, perforer les tympans et la néphrite. |

Tableau (II-3) : effets des métaux sur l'environnement [3].

| métal | Sur les plantes | Sur les poissons | Sur les invertébrés |
|--------|---|--|--|
| Nickel | toxique sur la majorité des plantes. Provoque des changements de la composition des algues à partir de 0.002 mg Ni/L. | la réduction de la calcification de squelette, l'augmentation d'hématocrite et d'hémoglobine et la diminution de la capacité de diffusion des ouïes qui donne l'asphyxie. Concentration létale est >1mg/l | La concentration létale typique est de l'ordre de 0.5 à 20 mg/L et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique |
| Cobalt | toxicité moyenne sur plusieurs plantes | augmentation du glycogène du muscle, hyper - lactacidémie et nécrose des cellules d'épithéliums des ouïes suivi par un manque d'oxygène. | La concentration létale typique et de l'ordre de 3 à >100 mg/l. |
| Cuivre | très toxique sur les plantes aquatiques. inhibe la croissance de ces plantes à des concentrations inférieures à 0.1 mg/l. réduction de la désorption du carbone à partir d'environ 0.003 – 0.03mg/l | l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase, le changement cellulaire dans le foie et la réduction de l'immunité. Concentration létale est 0.02 à 1mg/l | l'augmentation d'acide lactique dans les tissus, la diminution du triglycéride et la nécrose du tissu épithélium. La concentration mortelle typique est inférieure à 0.5 mg/l. |
| Zinc | Diminution de la production cellulaire. perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien. | la réduction de la désorption minérale, la réduction de la calcification squelettique, des effets tératogènes dans l'étape d'embryogénèse et une réduction de la croissance. Concentration létale est 0.5 à 5 mg/l | la diminution progressive de la capacité de la régulation osmotique. La concentration létale périodique > 100 mg/l |
| Fer | toxicité moyenne sur plusieurs plantes | étouffe les ouïes de ces poissons. Concentration létale est 0.3 à > 10 mg/l | |
| chrome | toxicité moyenne sur plusieurs plantes | endommagement des tissus. affecte le foie, les reins et la rate. Concentration létale est 0.005 – 0.09 mg/ | Inhibe le développement de bactéries des sols à partir d'une concentration de 10 à 12 mg/l. il altère le matériel cellulaire, le métabolisme et les réactions physiologiques. |

CHAPITRE III

ANALYSE DES METAUX

III.1. INTRODUCTION :

Pour réaliser la séparation d'un mélange d'hydroxydes métalliques dans une boue, il faut utiliser une méthode d'analyse pour déterminer la quantité de chaque hydroxyde et aussi pour suivre les différentes étapes de séparation. Cette méthode doit être sensible, sélective, précise et peu onéreuses.

Aujourd'hui, il y a trois méthodes qui sont les plus utilisées : la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie d'absorption atomique et la fluorescence X . Chaque méthode est caractérisée par ses avantages et ses inconvénients.

III.2. LA SPECTROPHOTOMETRIE UV- VISIBLE:

La spectrophotométrie UV- Visible est la méthode la plus utilisée pour quantifier les différents éléments organiques et inorganiques ; Elle est basée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière.

Une solution paraît coloré si elle transmet ou absorbe une partie des radiations du spectre visible qui est situé entre 380-780 nm ; par exemple : une solution est rouge parce qu'elle absorbe la composante verte de la lumière blanche et ne transmet que la composante rouge. Le tableau suivant donne la relation entre les différentes composantes du spectre visible :

| Longueur d'onde (nm) | Couleur | Couleur complémentaire |
|----------------------|--------------|------------------------|
| 400 – 435 | Violet | Jaune – vert |
| 435 – 480 | Bleu | Jaune |
| 480 – 490 | Bleu – vert | Orange |
| 490 – 500 | Vert – bleu | Rouge |
| 500 – 560 | Vert | Pourpre |
| 560 – 580 | Jaune – vert | Violet |
| 580 – 595 | Jaune | Bleu |
| 595 – 650 | Orange | Bleu – vert |
| 650 – 750 | Rouge | Vert – bleu |

III.2.1. Aspect historique :

La spectrophotométrie est parmi les méthodes d'analyses les plus anciennes. Elle a pris un caractère scientifique grâce à Pierre Bouguer qui a énoncé, en 1729, ce principe : « si une certaine épaisseur d'un verre coloré absorbe la moitié de la lumière issue de la source, une épaisseur de verre double réduit cette lumière au quart de sa valeur initiale. »

En 1759, Jean – Henri Lambert développe mathématiquement le principe de Pierre Bouguer : « le logarithme de la diminution de lumière est égal au produit de l'opacité du milieu par son épaisseur. » ; A partir de ce principe, August Beer, en 1850, donne la relation entre la concentration et l'absorbance qui est la loi actuelle.

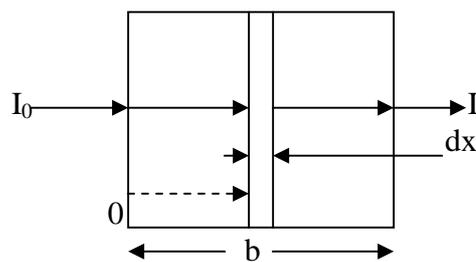
En 1868 Jules Duboscq a décrit le premier le colorimètre dit comparateur de couleurs qui est basé sur la comparaison entre un échantillon de concentration inconnue C_x et un témoin de concentration connue C_o . Ces échantillons sont exposés à un même champ visuel, avec un système de prisme. Le changement de la hauteur de la solution inconnue h_x jusqu'à l'obtention de la même absorbance de la solution témoin à la hauteur h_o permet d'appliquer la loi de Beer – Lambert c'est-à-dire : $A_o = A_x \Rightarrow \epsilon \cdot C_o \cdot h_o = \epsilon \cdot C_x \cdot h_x$.

Cet instrument a été utilisé presque un siècle avec de petites modifications, jusqu'à 1930 où le premier colorimètre et spectrophotomètre photoélectrique est introduit dans les laboratoires. Dans le dernier demi – siècle le grand développement de réactifs organiques et de complexes chimiques augmente le nombre de méthodes spectrophotométriques qui englobent maintenant tous les éléments de tableau périodique.

III.2.2. le principe : (loi de Beer – Lambert)

La spectrophotométrie est basée sur une simple relation entre l'absorption des radiations par la solution et l'intensité de la couleur de celle- là. Cette couleur est due à des transitions électroniques dans les orbitales moléculaire d.

L'hypothèse de Lambert, développée par Beer, montre que la diminution de l'intensité (négative) de la radiation est proportionnelle à l'épaisseur qu'elle a traversée.



Où : I_0 est l'intensité lumineuse de la radiation incidente.

I est l'intensité lumineuse de la radiation transmise.

b longueur de la cellule (cm)

Donc - $\frac{dI}{dx} = K I_x$ après intégration on trouve :

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K b \Rightarrow \log \frac{I_0}{I} = 0.434 \ln \frac{I_0}{I} = A$$

Où : K est une constante proportionnelle à la concentration molaire :

$K = \epsilon \cdot C$ est donc la loi de Beer – Lambert qui s'écrit

$$A = \epsilon \cdot C \cdot b$$

Où : A : l'absorbance, paramètre sans dimension.

ε : coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

C : la concentration molaire ($mol \cdot L^{-1}$)

On peut aussi définir la transmittance qui présente le pourcentage de l'intensité lumineuse de la radiation qui traverse l'échantillon :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ou bien } A = -\log T$$

III.2.3. Les constituants d'un appareil de spectrophotométrie :

Un spectrophotomètre est composé essentiellement d'une source de lumière, d'un monochromateur, d'une cellule d'absorption et d'un détecteur. Ces constituants sont schématisés dans la figure N° (III.1) :

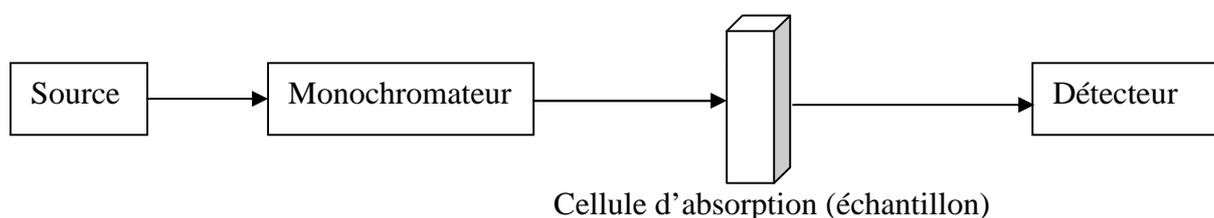


Figure (III.1) : les constituants d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Source lumineuse : Chaque spectrophotomètre contient deux lampes. L'une pour le proche UV et l'autre pour le visible car il n'y a pas de source lumineuse continue qui peut couvrir la totalité de la gamme spectrale UV et visible.

Généralement, on utilise, pour le visible, une lampe de tungstène qui réalise les conditions suivantes : intensité lumineuse continue, stable et mesurable dans la gamme spectrale concernée.

Monochromateur : Pour appliquer la loi de Beer – Lambert il faut que le rayonnement qui traverse l'échantillon soit monochromatique.

Cellule d'absorption : Il faut qu'elle soit transparente dans le domaine spectral étudié ; les cellules en quartz sont utilisées pour les mesures dans l'UV et le visible tandis que celle en verre est utilisée uniquement pour le visible.

Détecteur : Le détecteur transforme l'intensité lumineuse qui traverse l'échantillon en un signal mesurable (généralement électrique) qui nous donne les lectures d'absorbance.

III.2.4. Avantages et limites :

III.2.4.1. Avantages :

- * Technique simple et peu onéreuse.
- * Une sensibilité élevée
- * Présente une grande sélectivité si on suit les conditions (pH, agent masquant...)

* La facilité de mise en œuvre : application aisée et rapide surtout avec les appareils modernes (automatisés) et des domaines application très variés.

* Résultats exacts avec une erreur minimale de 1 à 5%.

III.2.4.2. Limites :

* La loi de Beer – Lambert est une loi limitée, applicable que pour les solutions diluées (généralement < 0.01 M)

* Avant de faire les mesures il faut d'abord réaliser un étalonnage, le nombre d'étalons est lié au nombre de constituants à doser.

* les interférences chimiques.

III.3. La spectroscopie d'absorption atomique ou SAA :

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse qualitative et quantitative qui s'applique à environ 70 éléments. Elle est parmi les méthodes les plus utilisées pour l'analyse des métaux. L'analyse quantitative est basée sur la réalisation d'une courbe d'étalonnage: Absorbance = f ([étalon]).

Le tableau suivant présente les limites de détection des métaux par la méthode de spectroscopie d'absorption de flamme :

| Elément | Valeur limite en ppm |
|---------|----------------------|
| Fe | 5 |
| Zn | 2 |
| Cd | 1 |
| Pb | 10 |
| Cu | 2 |

III.3.1. Aspect historique :

L'histoire de l'absorption atomique a débuté en 1800 quand Wollaston observe une bande sombre dans le spectre du soleil due à la présence de différents éléments dans l'atmosphère. En 1850, Kirchhoff et Bunsen ont montré que les différents éléments dans la flamme donnent des spectres d'émission et d'absorption. En 1860 Kirchhoff a expliqué la relation entre ces deux spectres et donne sa loi qui dit que la proportion du pouvoir d'émission et le pouvoir d'absorption d'un élément dans les mêmes conditions de température et de longueur d'onde est constante.

En 1950, Alan Walsh a développé la spectroscopie d'absorption atomique. Après un travail de sept ans sur les analyses des métaux et six ans sur la spectroscopie moléculaire il concluait que l'utilisation d'une source lumineuse continue (lampe à cathode creuse) et un monochromateur permettent d'obtenir une résolution de 2 ppm.

Dans la première application de la méthode en 1958, J.E. Allan et D.J. David ont utilisé la flamme d'un mélange d'air – acétylène tandis que Willis a utilisé la flamme de oxyde d'azote–acétylène.

En 1960, les firmes Perkin Elmer, Beckman et Jarrel – ash ont construit le premier instrument de spectroscopie d'absorption atomique, basé sur les propositions de Walsh.

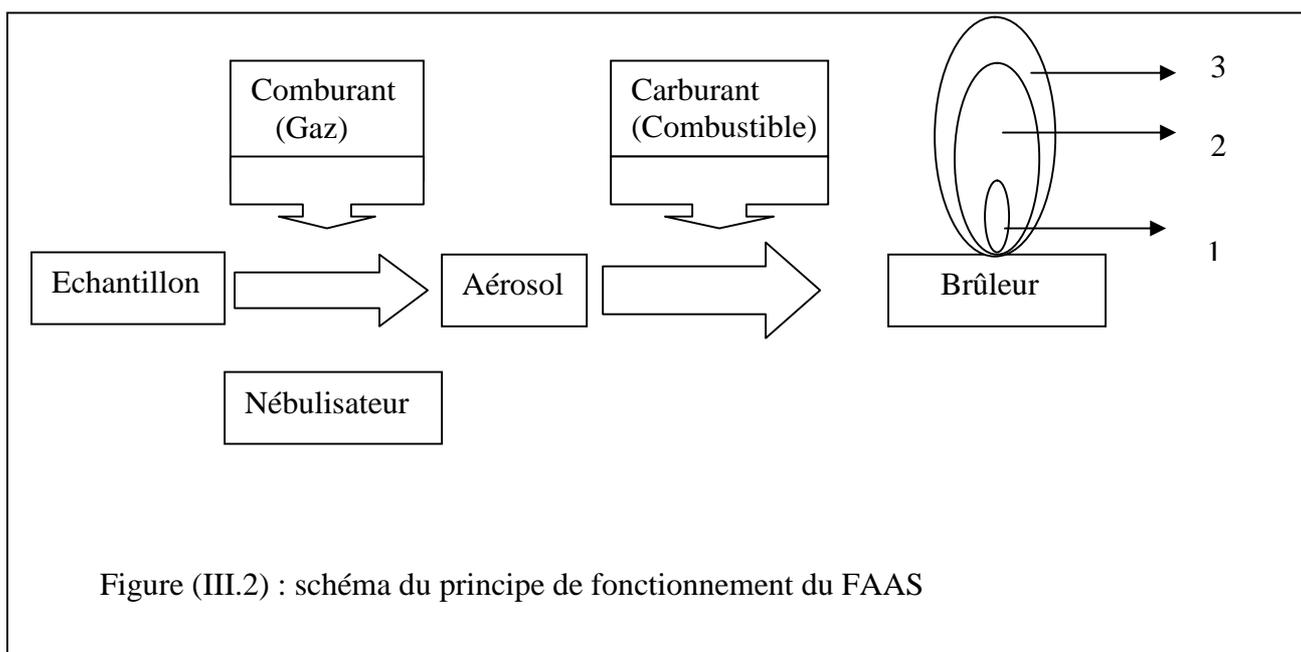
Récemment, le développement le plus important est l'utilisation de la torche à plasma.

III.3.2. le principe :

L'absorption atomique, comme l'absorption moléculaire, obéit à la loi de Beer – Lambert :

$$- \text{Log} (I/I_0) = \epsilon C b.$$

La première étape du dosage en SAA est l'atomisation : l'échantillon (usuellement aqueux) est nébulisé c'est-à-dire dispersé en un fin brouillard et amené dans la flamme pour le décomposer de manière à obtenir un gaz atomique. Ces atomes absorbent une partie de la lumière émise par la source (généralement une lampe à cathode creuse) et passent à l'état excité. La quantité de lumière absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes dans l'échantillon. La comparaison avec la courbe d'étalonnage nous permet de déterminer la concentration de cet échantillon. Les étapes de cette procédure sont schématisées dans la figure N° (III.2)



Zone 1 : Zone primaire où le solvant s'évapore et les particules sont finement divisées.

Zone 2 : Région inter zonale (c'est la partie la plus chaude de la flamme) où les atomes et les ions monoatomiques passent à l'état gazeux à partir de particules solides :



Zone 3 : Zone de combustion secondaire où les atomes et les ions atteignent la partie extérieure de la flamme.

III.3.3. Les constituants d'un appareil de spectroscopie d'absorption atomique :

Un appareil de SAA est constitué de quatre parties principales : la source de la lumière, l'atomiseur de flamme, monochromateur et dispositif de détection et d'affichage. Ces constituants sont schématisés dans la figure N° (III.3)

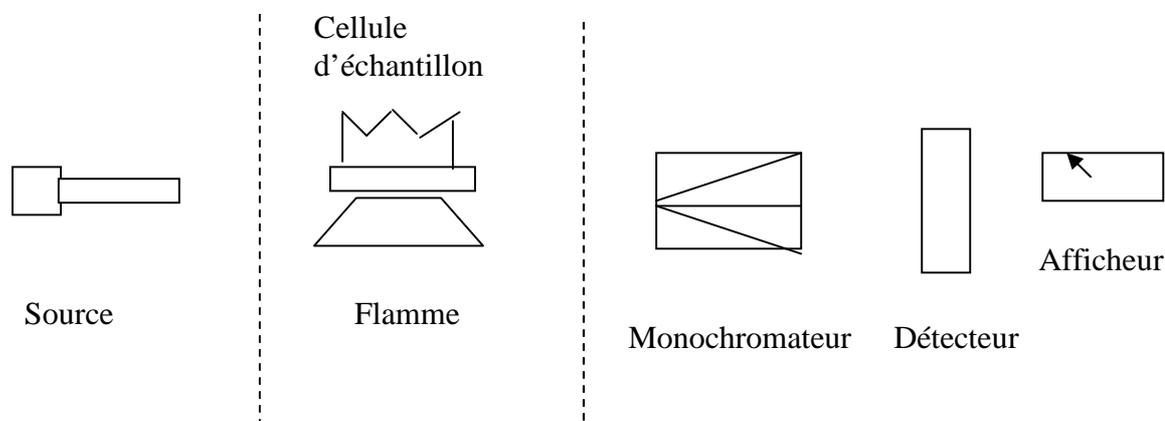


Figure (III.3) : les constituants d'un appareil de spectroscopie d'absorption atomique

La source de lumière : Il existe deux types de lampes, les lampes à cathode creuse et les lampes à décharge sans électrode. La plus utilisée est celle à cathode creuse qui consiste en une anode en tungstène et une cathode creuse fixée dans un tube de verre qui contient un gaz inerte à une pression de 1 à 5 torr. La cathode est constituée de la forme métallique de l'analyte et fixée sur un support à une couche de ce métal.

L'atomiseur de flamme : il est composé d'un nébuliseur et d'une source de flamme. Pour les espèces facilement excitées on utilise des comburants qui donnent des températures de 1700 à 2400° C comme le mélange H₂ – air et acétylène – air. Pour les espèces moins facilement excitées, les métaux lourds, il faut utiliser l'oxygène ou le protoxyde d'azote ; ces deux comburants donnent des températures de 2500 à 3100° C. . Récemment on a introduit les atomiseurs électrothermiques qui utilisent un tube en graphite chauffé par une résistance électrique pour obtenir des températures élevées.

Le monochromateur : un monochromateur est utilisé pour sélectionner une longueur d'onde spécifique pour chaque élément.

Le détecteur : le détecteur, qui est en général un photomultiplicateur, transforme la lumière sélectionnée par le monochromateur en un signal électrique proportionnel à son intensité.

III.3.4. Avantages et inconvénients :

III.3.4.1. Avantages : la spectroscopie d'absorption atomique a pour avantage d'être :

- une analyse qualitative et quantitative.
- une méthode simple.
- une méthode sélective.

- une méthode extrêmement sensible pour les petits volumes d'échantillons (0.5 et 10 μ l). Ses limites de détection de l'élément analysé sont de l'ordre de 10^{-10} et 10^{-13} g.
- l'incertitude n'excède pas 1 % pour l'atomiseur de flamme.

III.3.4.2. Les inconvénients :

- une méthode onéreuse par rapport à la spectrophotométrie UV – Visible.
- l'utilisation du mélange air – acétylène comme carburant est assez dangereux.
- les concentrations doivent être à l'échelle de traces pour rester dans le domaine de Beer – Lambert.
- les interférences chimiques.
- la connaissance préalable des éléments en solution afin de choisir une source adaptée.

III.4. La fluorescence X :

La fluorescence est un phénomène d'émission qui s'observe lorsque les atomes ou les molécules reviennent à leur état fondamental, après une excitation par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. Ces atomes ou ces molécules libèrent donc l'excès d'énergie sous forme de photons.

On appelle fluorescence X la méthode d'analyse basée sur le phénomène de fluorescence due à l'absorption des rayons X.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques qui sont des faisceaux d'électrons accélérés par des tensions variant entre 10^3 et 10^6 volts. Leur longueur d'onde est comprises entre 0.1 et 50° A.

III.4.1. Aspect historique :

Les rayons X ont été découverts à la fin de 1895 par le physicien Allemand Wilhelm C. Röntgen qui l'interprète comme étant une vibration longitudinale de l'éther. En 1901, Von Laue établit la nature véritable de ces rayons : C'est une lumière de très courte longueur d'onde. En 1913, en Angleterre, les frères Bragg ont utilisé les rayons X monochromatiques pour la diffraction sur les plans de cristaux. Ils considèrent que cette diffraction correspond à une réflexion sur certains niveaux dans le cristal et introduisent leur fameuse équation : $2 d \sin (\theta) = n \lambda$.

A la même période H.G.J.MOSLEY étudie l'ensemble des spectres de rayons X des éléments du calcium et du zinc et montre que le spectre des rayons X d'une substance permet de déterminer sa composition chimique complète. A partir de là la fluorescence X commençait à s'appliquer dans l'analyse chimique mais cette application ne sera courante que dans les années 50.

Aujourd'hui, le développement de la fluorescence X permet de trouver des procédures de préparation d'échantillon plus simples et plus rapides.

III.4.2. le principe : [11]

La spectroscopie de fluorescence X est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les atomes constituant la matière. Les rayons X utilisés sont de longueur d'ondes comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Angstrom. Comme ces longueurs d'onde sont de l'ordre de la taille d'un atome, les interactions avec les atomes sont relativement fortes. Elles se produisent avec les électrons fortement liés des atomes (couches profondes K, L, M...), et elles conduisent à l'expulsion de ces électrons (ionisation) par effet photoélectrique, ainsi qu'à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique des atomes étudiés, qui va permettre de les identifier (aspect qualitatif) : c'est le phénomène de fluorescence X. la mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quant à elle permettre de déterminer la composition centésimale (aspect quantitatif).[5]

III.4.3. Les constituants d'un appareil de spectroscopie de fluorescence X :

Un appareil de spectroscopie de fluorescence X, comme celui de spectrophotométrie UV – Visible, est composé d'une source des rayons X, un monochromateur et un détecteur, ses constituants sont schématisés dans la figure N° (III.4) :

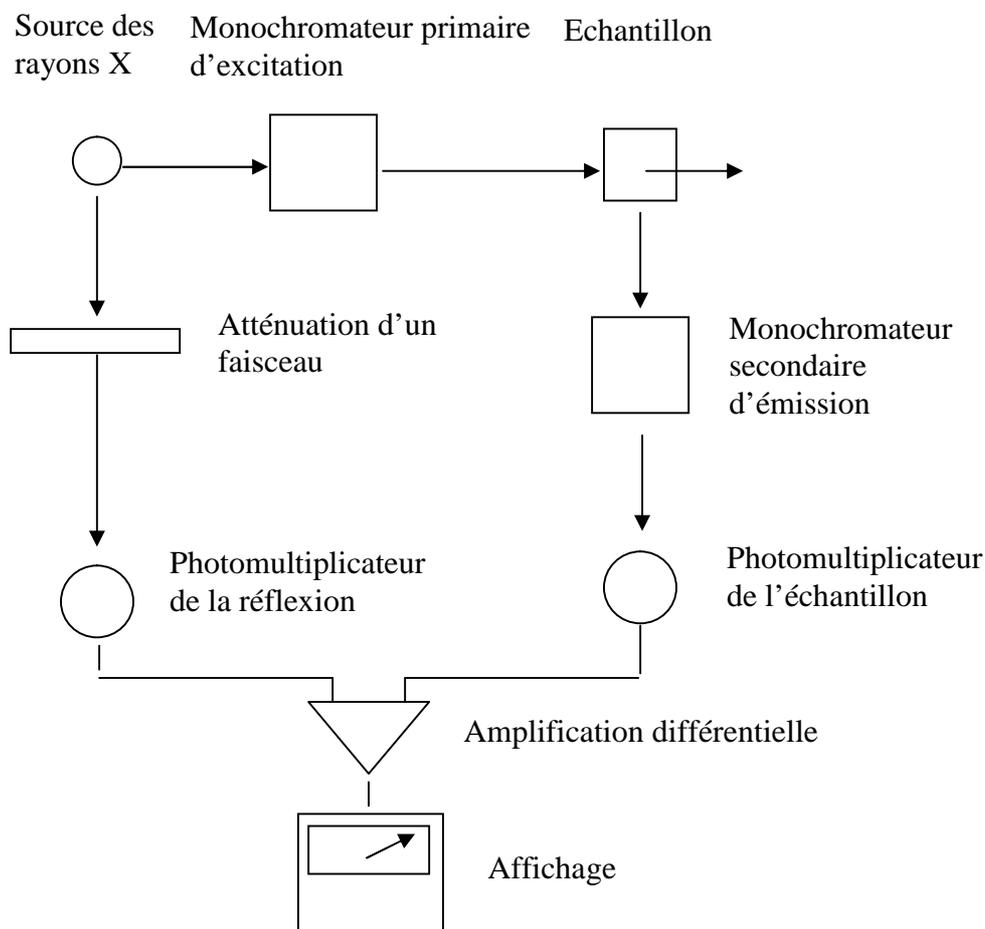


Figure (III.4) : les composants d'un appareil de spectroscopie de fluorescence X.

La source des rayons : pratiquement, il y a deux sources de rayons X qui sont utilisés en spectrométrie de fluorescence X :

- les tubes à rayons X qui utilisent le bombardement électronique.
- les éléments radioactifs qui utilisent le rayonnement gamma émis par les noyaux de ces éléments.

Le monochromateur : la plupart des spectrofluorimètres sont équipés par un filtre qui limite le rayonnement d'excitation et un monochromateur qui disperse le rayonnement de fluorescence émis par l'échantillon. Il existe des spectrofluorimètres qui ont deux monochromateurs l'un pour le rayonnement d'excitation et l'autre pour la fluorescence.

Le détecteur : le rayonnement émis par l'échantillon traverse un filtre où un monochromateur secondaire sélectionne le pic de fluorescence ; ce pic arrive finalement à un détecteur photoélectrique qui nous donne les lectures sur un afficheur.

III.4.4. Avantages et inconvénients :

III.4.4.1. Avantages :

- cette méthode est dix fois plus sensible que les méthodes d'absorption.
- une grande simplicité de préparation de l'échantillon, ce qui élargit le domaine d'application de la méthode.
- cette méthode présente une grande précision.
- la fluorescence X est utilisée beaucoup plus pour analyser les mélanges qui sont difficilement séparables, il n'est pas nécessaire de séparer chimiquement les substances de mélange car les spectres des éléments sont facilement différenciables.

III.4.4.2. Inconvénients :

- la fluorescence X n'est pas applicable pour déterminer les éléments en – dessous du bore ($Z=5$) et en – dessus de l'uranium ($Z=95$).
- le coût de cette méthode est élevé sachant que les prix des spectrofluorimètres varient entre 30000 pour un modèle portable et 150000 Euros pour un gros modèle de laboratoire.

III.5. LE CHOIX DE LA METHODE D'ANALYSE :

Les trois méthodes précédentes sont caractérisées par la sensibilité, la sélectivité et la précision mais pour des raisons économiques et bien sûr de disponibilité d'appareillage et de produits on va utiliser la spectrophotométrie UV – Visible.

III.6. PARTIE EXPERIMENTALE : Analyses des métaux étudiés :

III.6.1. Dosage du fer :

Il existe plusieurs méthodes spectrophotométriques pour la détermination du fer, (II) et (III), comme la méthode de la phénanthroline-1,10 et dipyridyle-2,2', la méthode du thiocyanate, la méthode de la Bathophenanthroline et la méthode du sulphasalicylate. Ces méthodes diffèrent soit par la sensibilité ou bien la sélectivité.

Parmi ces méthodes les plus utilisées sont celles de la phénanthroline-1,10 et dipyridyle-2,2' et du thiocyanate.

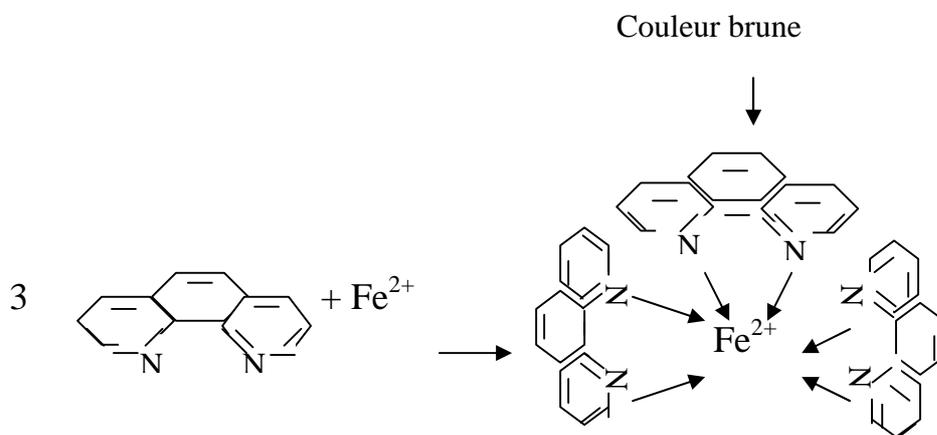
La méthode du thiocyanate est sensible mais la couleur du complexe du fer (III) avec les thiocyanates est instable à cause de la réduction du fer (III) par SCN^- . Elle diminue d'un petit pourcentage en 30 minutes et de 50 % en 6 heures.

La méthode de la phénanthroline et de la dipyridyle-2,2' ont la même sensibilité. Ces deux réactifs donnent une couleur brune avec les ions de fer (II) ; il faut donc choisir la méthode qui donne des complexes stables, une couleur stable et une sensibilité élevée.

La méthode de la phénanthroline-1,10 :

On peut déterminer le fer (II) et le fer total par la réduction du fer (II) par un agent réducteur comme l'hydroxylamine hydrochlorure en milieu acide tamponné par l'acide acétique et l'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Dans ces conditions la phénanthroline-1,10 donne avec le fer un complexe brun stable. Cette méthode a une sensibilité très élevée pour $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$ avec $a = 0.20$ et $\epsilon = 1.1 \cdot 10^4$.

La réaction de phénanthroline-1,10 avec le fer est la suivante :



La limite de détection de cette méthode est 3 mg/l

Les ions gênants :

De nombreux métaux bivalents forment des complexes avec la phénanthroline-1,10 : le zinc et le cadmium donnent des complexes incolores moins stables que le fer (II) ; on peut les masquer par l'EDTA.

Le cuivre et le cobalt diminuent la sensibilité puisque le cuivre (II) forme un complexe bleu et le cobalt un complexe orange ; on peut masquer le cuivre (II) par l'acide thioglycolique et extraire le complexe de Cu (I)- phenanthroline-1,10 par le n-octane.

- La méthode de phenanthroline-1,10 est utilisée pour la détermination des traces de fer dans les alliages, les métaux, les minerais, l'eau, les denrées alimentaires et dans différentes industries.

III.6.1.1. Détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage :

Les réactifs, la procédure et les résultats sont cités dans les tableaux (1) et (2) de l'annexe.

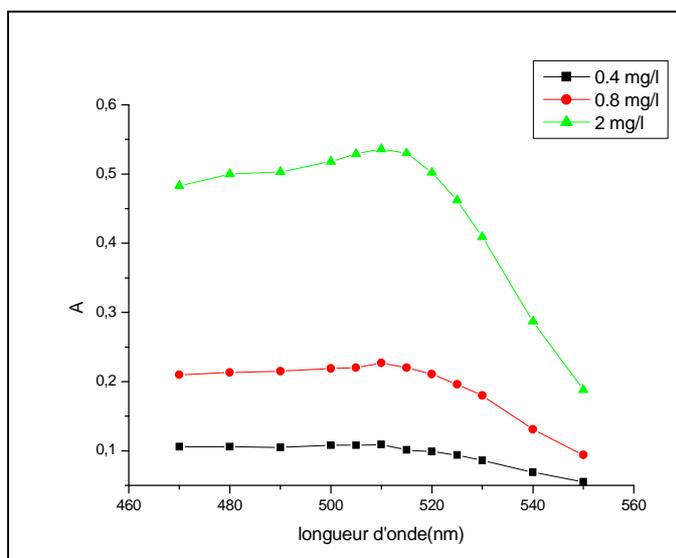


Figure (III-5) : détermination de λ_{\max} du fer

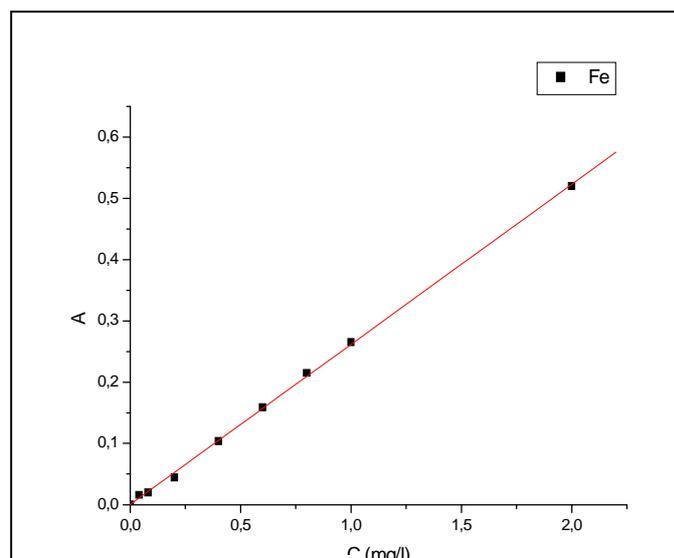


Figure (III-6) : la courbe d'étalonnage du fer

III.6.1.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage du fer :

Pour étudier l'influence de chaque cation, on prépare une série de solutions de même concentration de fer et on ajoute différents pourcentages de ce cation et on mesure l'absorbance à $\lambda_{\max} = 510$ nm.

Les résultats sont présentés graphiquement dans la figure (III-7) :

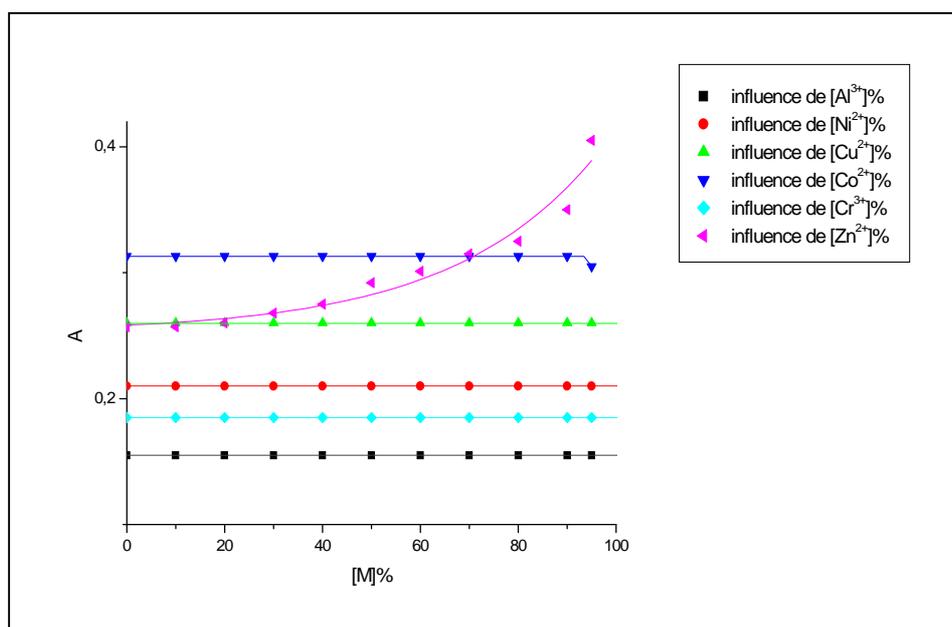


Figure (III-7) : étude des interférences métal – métal du dosage du fer

III.6.1.3. Résultats et discussions :

On remarque que le nickel (II) et le cuivre (II) n'influent pas sur le dosage du fer même si leur concentration est supérieure à celle du fer de 19 fois (95%) et le cobalt n'influe qu'à partir de 95% tandis que l'influence du zinc (II) apparaît à 25%. Cette influence est due à la formation des complexes colorés entre la phenanthroline-1,10 et ces métaux.

III.6.2. Dosage du cuivre :

Le cuivre comme les autres métaux donne plusieurs complexes colorés avec des différents réactifs et donc plusieurs méthodes de dosage colorimétriques ; les réactifs adaptés sont : la dithizone, la dithiocarbamate, la cuprizone et l'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde. La méthode la plus sensible est la méthode du dithizone et celle de l'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde.

La méthode d'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde :

A pH = 9.3, le cuivre forme avec l'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde un complexe violet permettant d'effectuer un dosage colorimétrie du cuivre.

La limite de détection de cette méthode est de 0.02 à 2 mg/l

Les ions gênants :

De grandes quantités de nickel et de chrome peuvent influencer sur le dosage.

III.6.2.1. La détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage :

Les réactifs, la procédure et les résultats sont cités dans les tableaux (3) et (4) de l'annexe.

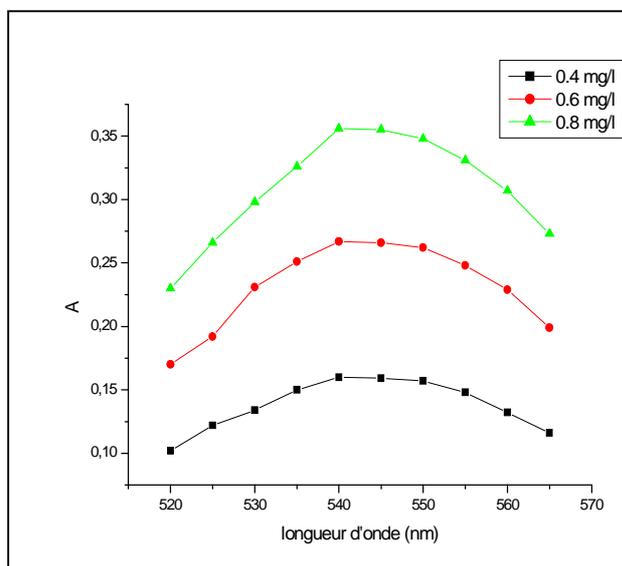


Figure (III-8) : détermination de λ_{\max} du cuivre

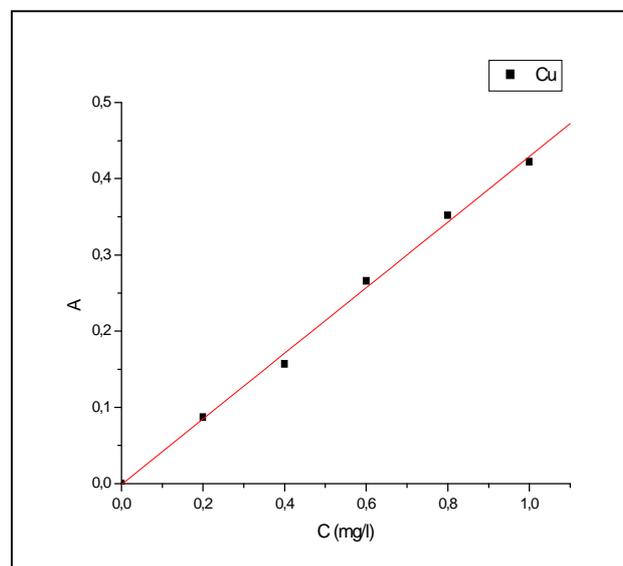


Figure (III-9) : la courbe d'étalonnage du cuivre

III.6.2.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage du cuivre :

Pour étudier l'influence de chaque cation, on prépare une série de solutions de même concentration de cuivre et on ajoute de différents pourcentages de ce cation et on mesure l'absorbance à $\lambda_{\max} = 540$ nm.

Les résultats sont présentés graphiquement dans la figure (III-10) :

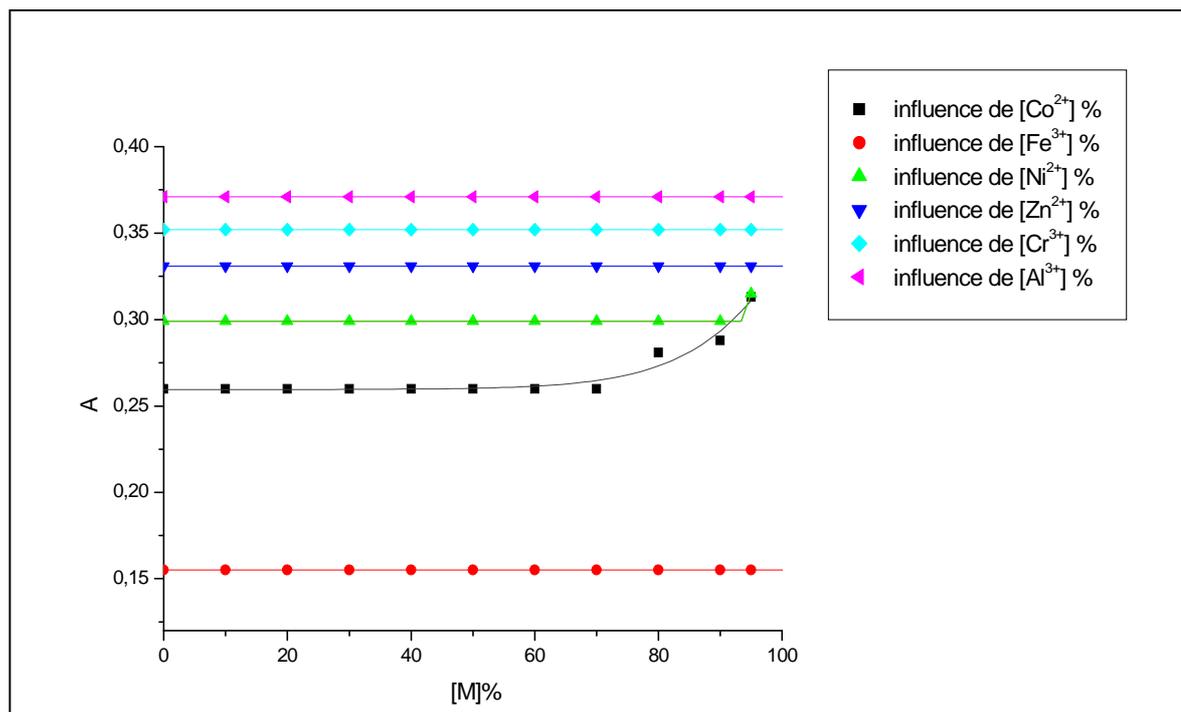


Figure (III-10) : étude des interférences métal – métal du dosage du cuivre.

III.6.2.3. Résultats et discussions :

A partir de ces courbes on remarque que le fer (III), le zinc (II), le chrome (III) et l'aluminium (III) n'influent pas sur le dosage du cuivre quelque soit leurs pourcentages (95%).

Le nickel n'influe pas sauf si sa concentration est supérieure à celle du cuivre 13.28 fois (93%)

Le cobalt influe à partir de 60% (soit 1.5 fois la concentration du cuivre.)

Pour éviter cette interférence qui est due à la formation de complexes colorés entre l'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde et le nickel ou le cobalt on fait une extraction du nickel par le chloroforme dans un milieu ammoniacal et masquer le cobalt par les cyanures (NaCN).

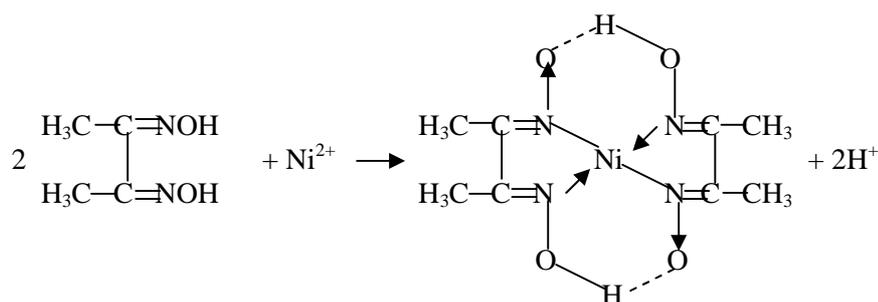
III.6.3. Dosage du nickel :

Pour déterminer le nickel on peut utiliser plusieurs méthodes car le nickel forme des complexes colorés stables avec plusieurs réactifs comme le 1-(2 pyridylazo)-2-naphtol et pyridine-2-aldehyde-2-quinolyl hydrazone et surtout avec le dioxime (le diméthylglyoxime ou bien le α -fluridioxime) puisque c'est la méthode la plus sélective.

La méthode de diméthylglyoxime (DMG) :

Le diméthylglyoxime forme avec le nickel, en présence d'un oxydant comme le persulfate de potassium $K_2S_2O_8$ et dans un milieu neutre ou ammoniacal, un complexe rouge-brun très stable.

La réaction de DMG avec le nickel est la suivante :



Dans une solution alcaline $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$: $\varepsilon = 1.5 \cdot 10^4$ et $a = 0.26$.

La limite de détection de cette méthode est 2 mg/l.

Les ions gênants :

Le fer (II), le cobalt (II) et le cuivre (II) forment avec le DMG des complexes colorés stables, pour éviter l'influence de ces ions on utilise l'EDTA pour les masquer.

* la méthode de DMG est utilisée pour la détermination du nickel dans les différents alliages, les roches, les dérivés du pétrole, l'eau, le sol et l'air.

III.6.3.1. La détermination de λ_{max} et de la courbe d'étalonnage :

Les réactifs, la procédure et les résultats sont cités dans les tableaux (5) et (6) de l'annexe.

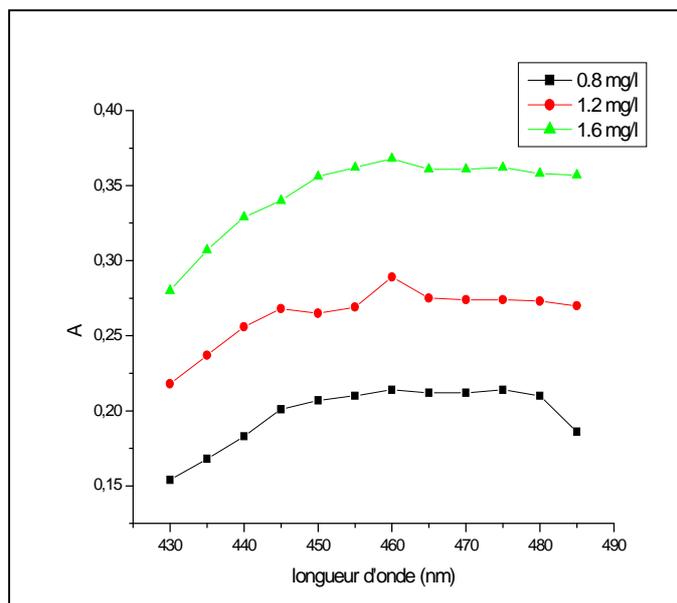


Figure (III-11) : détermination de λ_{max} du nickel

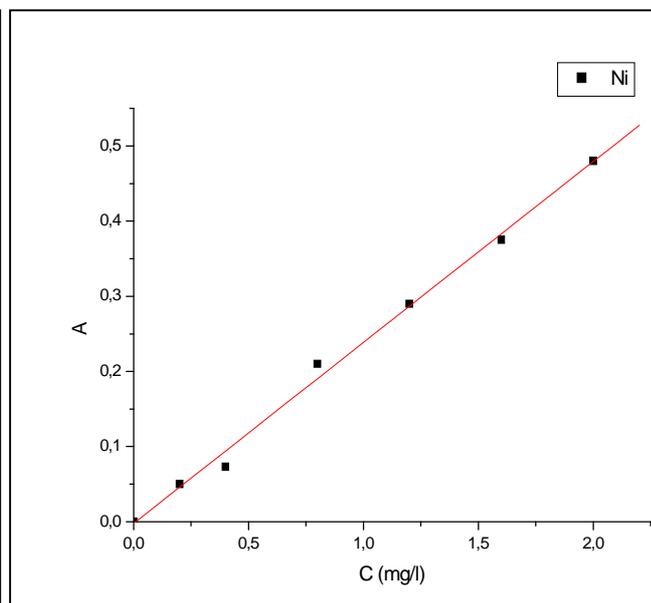


Figure (III-12) : la courbe d'étalonnage du nickel

III.6.3.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage du nickel :

Pour étudier l'influence de chaque cation, on prépare une série de solutions de même concentration de nickel et on ajoute différents pourcentages de ce cation et on mesure l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$.

Les résultats sont présentés graphiquement dans la figure (III-13):

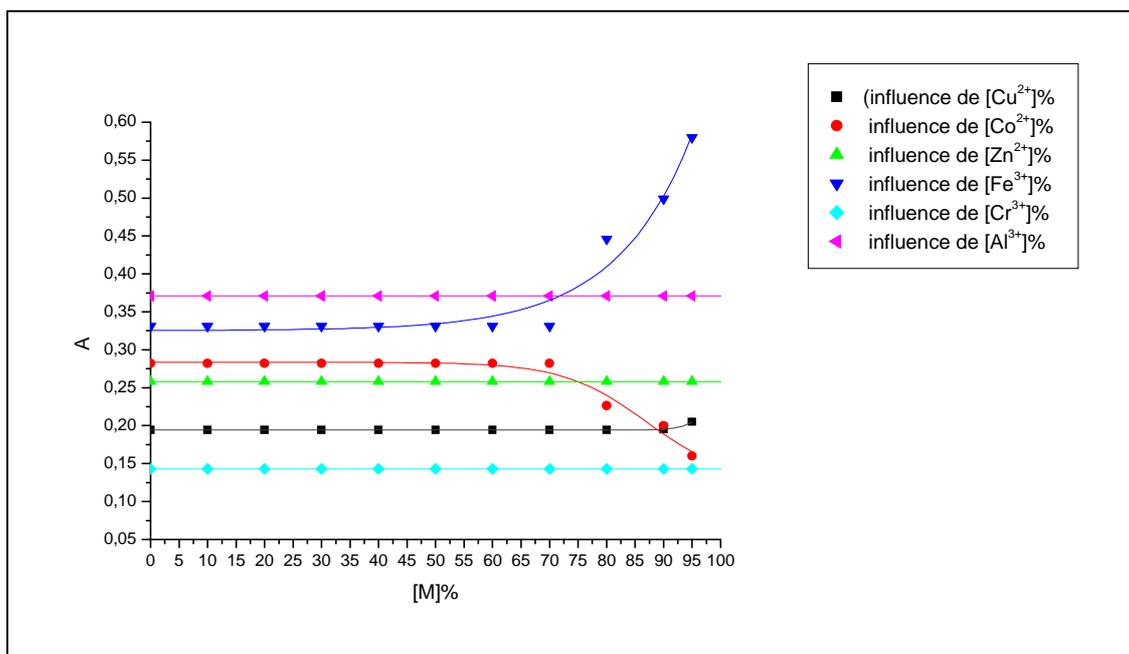


Figure (III-13) : étude des interférences métal – métal du dosage du nickel.

III.6.3.3. Résultats et discussions :

A partir de ces courbes on remarque que le zinc, le chrome (III) et l'aluminium (III) n'influent pas sur le dosage du nickel quelque soit leurs concentrations (95%).

Le cuivre (II) n'influe pas sauf si sa concentration dépasse 92,5%. Le fer (III) et le cobalt influent d'un taux de 55% et 60 % respectivement. Cette interférence est due à la formation d'un complexe coloré entre le diméthylglyoxime et le fer (III) ou le nickel (II) et à un complexe incolore entre ce réactif et le cobalt (II). On peut éviter cette interférence par extraction du nickel par le chloroforme dans un milieu ammoniacal.

III.6.4. Dosage du cobalt :

Les méthodes, de dosage du cobalt, les plus utilisées et les plus sensibles sont : la méthode de 1-nitroso-2-naphtol, la méthode de 2-nitroso-1-naphtol, et le sel nitroso R et celle de la thiocyanate. Cette dernière est utilisée surtout pour la détermination des quantités du cobalt relativement grandes.

La méthode du thiocyanate :

Le cobalt forme avec les thiocyanates un complexe bleu stable qui se décolore lors de la dilution avec l'eau mais avec l'utilisation d'un solvant organique (l'acétone, l'éthanol...) la couleur reste fixée.

Pour que la couleur soit intense il faut que la solution du thiocyanate soit concentrée (50%), et aussi le milieu doit être acidifié par l'acide chlorhydrique.

Pour une solution contient 10 % de KSCN et 50 % de l'acétone on a : $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^3$ et $a = 0,032$.

La limite de détection de cette méthode est 20 mg/l.

Les ions gênants :

Le fer (III) forme avec les thiocyanates un complexe coloré qui gêne la détermination du cobalt, les petites quantités de fer (III) peuvent être masqué par les fluorures, phosphate, pyrophosphate ou bien on les réduit par l'acide ascorbique. Si la quantité de fer (III) est grande on fait une séparation par extraction.

Parmi les autres ions gênants : le cuivre, les grandes quantités de nickel et de chrome. On peut masquer le cuivre par l'acide tartrique dans une solution tampon d'acétate comme on peut faire une extraction du complexe de cobalt-thiocyanate par le diéyle ether avec l'isoamyl alcool.

- cette méthode est utilisée pour la détermination du cobalt dans les mélanges de métaux, l'acier et ses alliages, les alliages du plomb...

III.6.4.1. La détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage :

Les réactifs, la procédure et les résultats sont cités dans les tableaux (7) et (8) de l'annexe

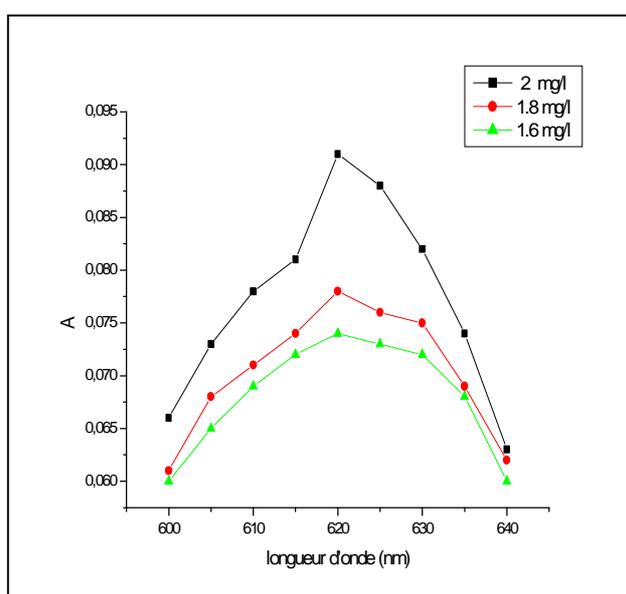


Figure (III-14) : détermination de λ_{\max} du cobalt

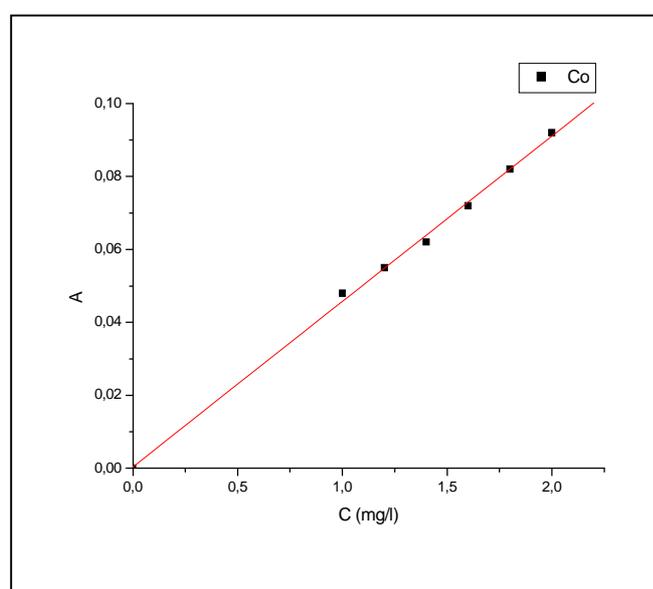


Figure (III-15) : la courbe d'étalonnage du cobalt

III.6.4.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage du cobalt :

Pour étudier l'influence de chaque cation, on prépare une série des solutions de même concentration de cobalt et on ajoute des différents pourcentages de ce cation et on mesure l'absorbance à $\lambda_{\max} = 620$ nm.

Ces résultats sont présentés graphiquement dans la figure (III-16) :

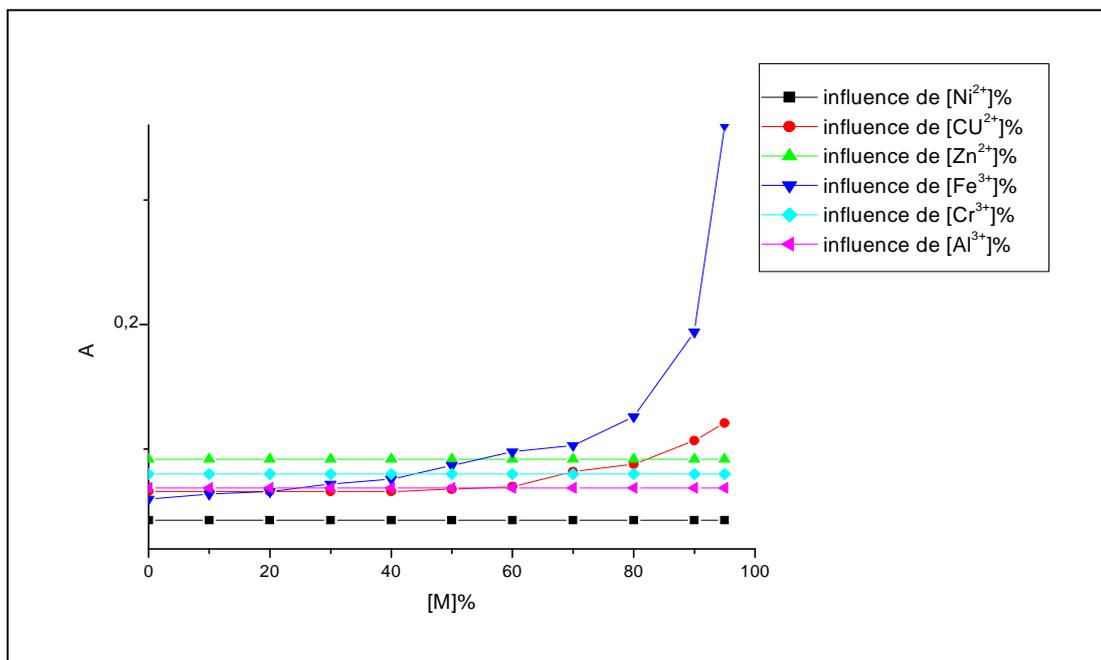


Figure (III-16) : étude des interférences métal – métal du dosage du cobalt

III.6.4.3. Résultats et discussions :

Le nickel (II), le zinc (II), le chrome (III) et l'aluminium (III) n'influent jamais sur le dosage du cobalt (II) par contre le cuivre (II) et le fer (III) influent à partir de 65% et 25% successivement car les thiocyanates donnent avec le cuivre une coloration jaune brune et avec le fer (III) un complexe rouge.

III.6.5. dosage du zinc :

Aucune méthode de détermination du zinc n'est utilisée comme celle de la dithizone (diphénylthiocarbazone) car elle a une sensibilité élevée ; Le Zincon et le PAN sont aussi utilisés mais elles sont moins sensibles.

La méthode de la dithizone :

Cette méthode est des plus sensibles en spectrophotométrie. L'absorption molaire de dithizonate de zinc dans CCl_4 à $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$ est de $9.26 \cdot 10^4$ avec $a = 1.42$. La méthode de la dithizone est spécifique au zinc si on utilise les agents masquants et le pH correct.

On agite la solution de zinc (pH 4-11) avec la solution de dithizone dans CCl_4 , un complexe de dithizonate de zinc se forme et change la couleur de la phase organique de verte au rose puis on l'extrait. Finalement l'excès de dithizone est récupéré par extraction dans un milieu ammoniacal dilué.

Les ions gênants :

Les ions qui peuvent gêner le dosage du zinc par la dithizone sont : Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ; on utilise les thiosulfates pour masquer Cu, Pb, Cd et les petites quantités de nickel et de cobalt.

En cas de présence de fer ou d'aluminium l'addition de tartrate ou citrate est nécessaire avant l'extraction du zinc du milieu aqueux

- La méthode de la dithizone est utilisée pour la détermination du zinc dans les mélanges des métaux, les alliages de nickel et d'aluminium, les boues...

III.6.5.1. Détermination de λ_{max} et de la courbe d'étalonnage :

Les réactifs, la procédure et les résultats sont cités dans les tableaux (9) et (10) de l'annexe.

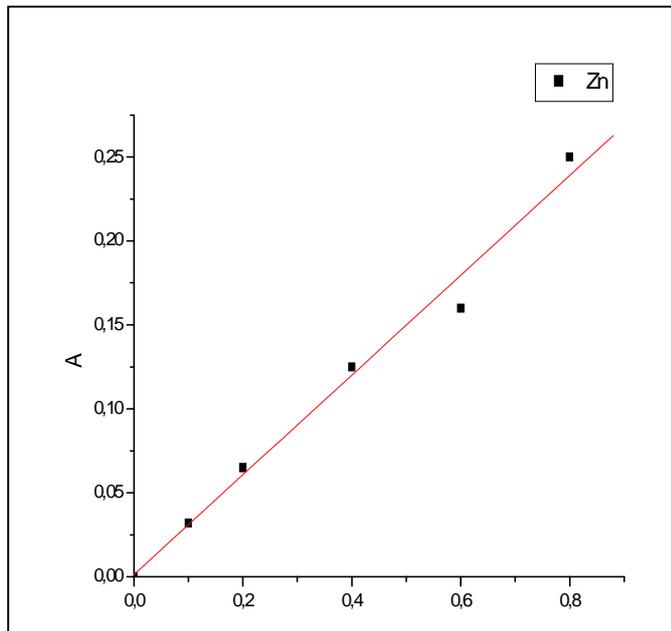
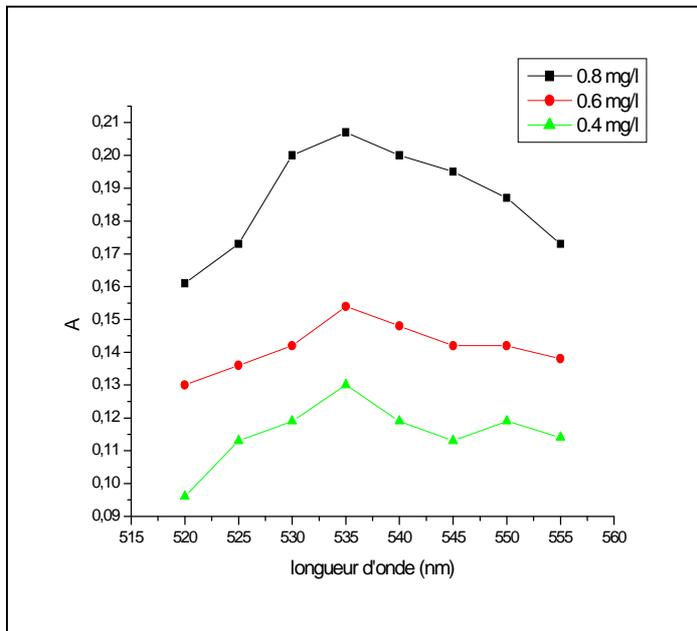


Figure (III-17) : détermination de λ_{max} du zinc

Figure (III-18) : la courbe d'étalonnage du zinc

III.6.5.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage du zinc :

Pour étudier l'influence de chaque cation, on prépare une série des solutions de même concentration de zinc et on ajoute différents pourcentages de ce cation et on mesure l'absorbance à $\lambda_{max}= 535$ nm.

Les résultats sont présentés graphiquement dans la figure (III-19) :

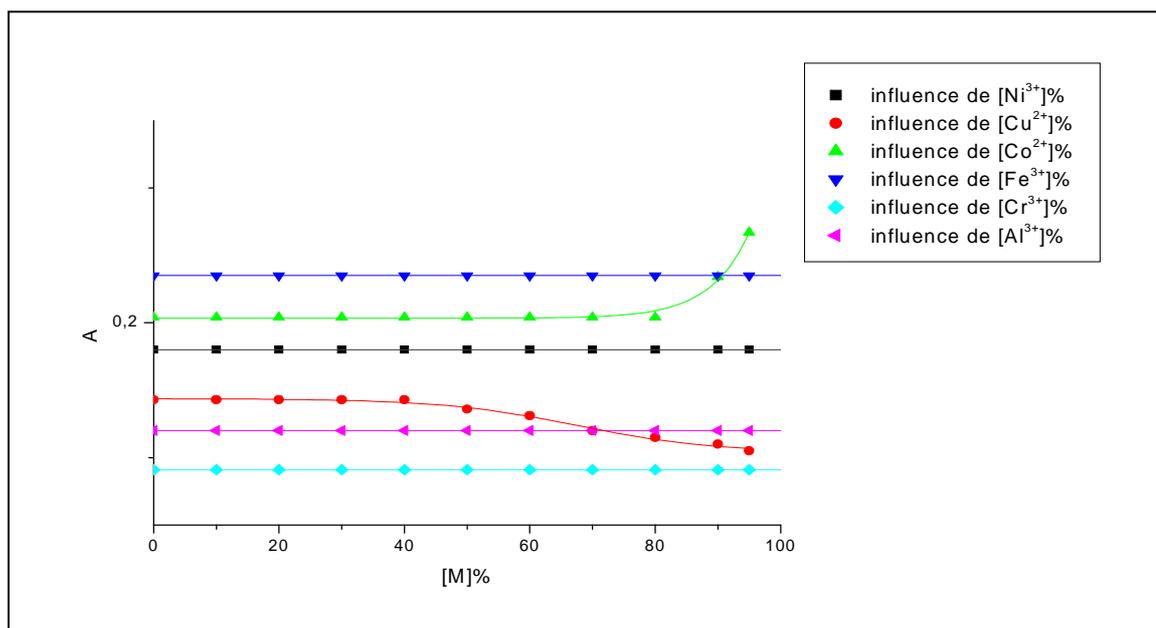


Figure (III-19) : étude des interférences métal – métal du dosage du zinc.

III.6.5.3. Résultats et discussions :

Dans ces conditions, le nickel (II), le fer (III), le chrome (III) et l'aluminium (III) n'influent pas sur le dosage du zinc (II) même à des grandes concentrations (95%). Le cuivre forme un complexe incolore avec la dithizone et influe à partir de 45% et le cobalt (II) donne un précipité colloïdal et son influence est évidente d'environ 75%.

III.6.6. dosage du chrome :

La méthode usuelle de détermination du chrome est la méthode de diphénylcarbazide, cette méthode est considérée comme la plus sensible et la plus sélective par rapport à d'autre méthode comme celle de chromate et celle d'EDTA.

La méthode du diphénylcarbazide :

Dans un milieu acide le diphénylcarbazide réagit avec le chrome (VI) donnant un complexe violet qui est la base de cette méthode. On peut appliquer cette méthode pour déterminer le chrome (III) aussi après l'oxydation de celui là dans un milieu acide par un agent oxydant ($K_2S_2O_8$, H_2O_2 ,...).

Puisque l'absorbance de la solution est variées avec l'acidité de milieu, il faut que le pH reste à environ 1 (le pH optimum) par l'addition de l'acide sulfurique (0.05 – 0.1 M).

La limite de détection de cette méthode est 0.8 mg/l.

Les ions gênants :

La méthode de diphénylcarbazide est spécifique pour le chrome, les seuls ions qui interfèrent dans ce dosage sont : le fer et le cuivre. On masque les grandes quantités de fer par l'acide phosphorique ou bien par l'EDTA comme on peut les séparer sous forme d'hydroxyde après l'oxydation de chrome (III).

* cette méthode est utilisée pour la détermination de chrome dans les alliages de fer, les boues les moineries, l'eau et l'air.

III.6.6.1. La détermination de λ_{max} et de la courbe d'étalonnage :

Les réactifs, la procédure et les résultats sont cités dans les tableaux (11) et (12) de l'annexe

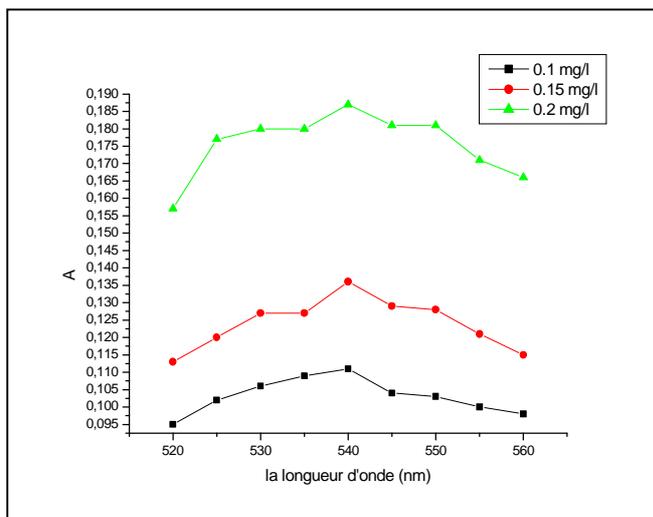


Figure (III-20) : détermination de λ_{max} du chrome

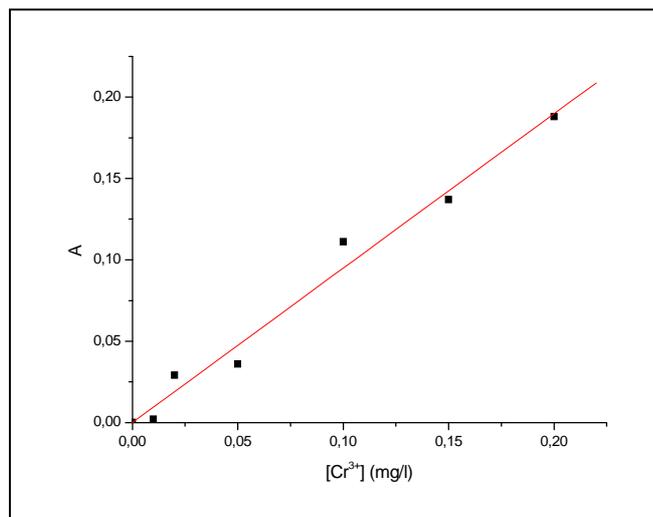


Figure (III-21) : la courbe d'étalonnage du chrome

III.6.6.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage de chrome:

Pour étudier l'influence de chaque cation, on prépare une série des solutions de même concentration de chrome et on ajoute différents pourcentages de ce cation et on mesure l'absorbance à $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$.

Les résultats sont présentés graphiquement dans la figure (III-22):

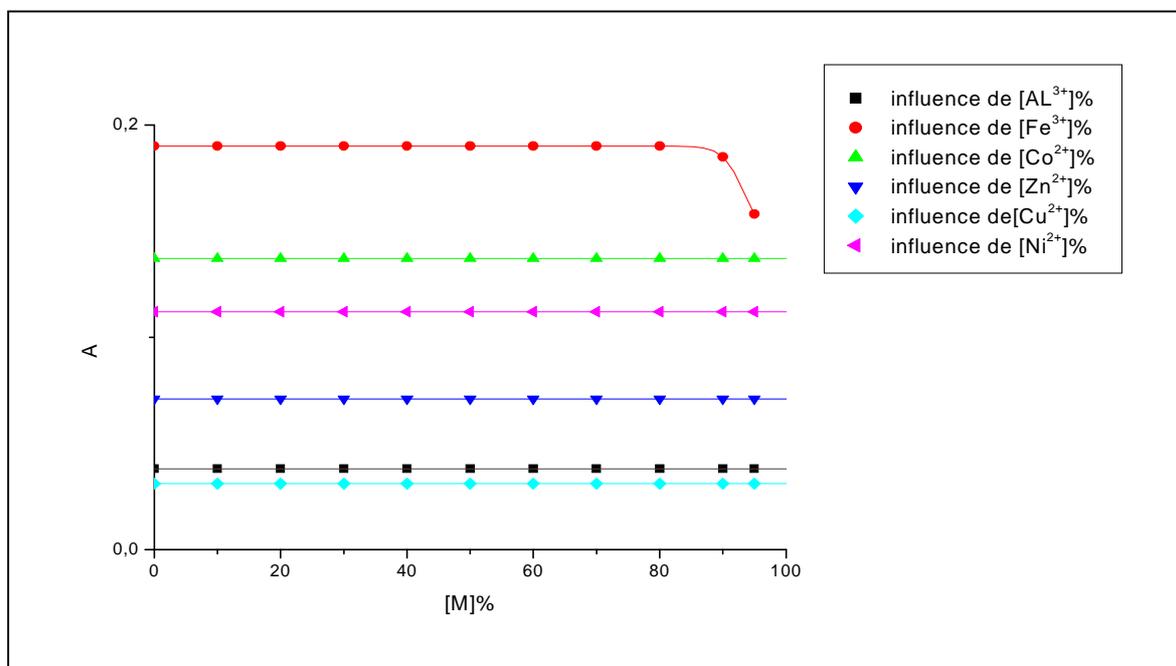


Figure (III-22) : étude des interférences métal – métal du dosage du chrome

III.6.6.3. Résultats et discussions :

Dans ces conditions, le seul cation qui influe sur le dosage de chrome est le fer. Son influence est apparue quand sa concentration est dépassée 83 %. On le masque par l'acide phosphorique.

III.6.7. dosage de l'aluminium :

Les méthodes spectrophotométriques usuelles de la détermination d'aluminium sont : la méthode de 8 – Hydroxyquinoline, la méthode d'Eriochrome Cyanine R et celle de Chrome Azurol S.

La méthode d'Eriochrome Cyanine R est la plus sensible entre les trois méthodes mais celle de 8 – Hydroxyquinoline est la plus sélective si on utilise les agents masquant convenables.

La méthode de 8 – Hydroxyquinoline (oxine):

Entre pH de 4,5 et 10, le 8 – Hydroxyquinoline forme le chélate $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ qui est peu soluble dans l'eau et très soluble dans le chloroforme. Le jaune extrait d'oxinate d'aluminium dans le chloroforme est la base de cette méthode qui est réalisée à 390 nm $\epsilon = 7,3 \cdot 10^3$ et $a = 0,27$.

La limite de détection de cette méthode est $1,2 \text{ mg/l}$.

Les ions gênants :

Les ions gênants dans le dosage d'aluminium par l'oxine sont : le fer, nickel, cobalt, zinc et cadmium. On peut masquer tous ces ions, sauf le fer (III), par les cyanures.

Les petites quantités de fer sont masquées par le bipyridyl où bien 1,10 – phénanthroline tandis que les grandes quantités sont extraites sous forme de chlorure, thiocyanate où bien cuperferronate.

On peut utiliser l'EDTA pour le masquage mais le pH doit être supérieure à 8 pour éviter son influence sur le dosage.

*cette méthode est utilisée pour la détermination de l'aluminium dans les alliages de nickel et de cuivre, les mélanges des métaux, la métallurgie,...

III.6.7.1. La détermination de λ_{\max} et de la courbe d'étalonnage :

Les réactifs, la procédure et les résultats sont cités dans les tableaux (13) et (14) de l'annexe.

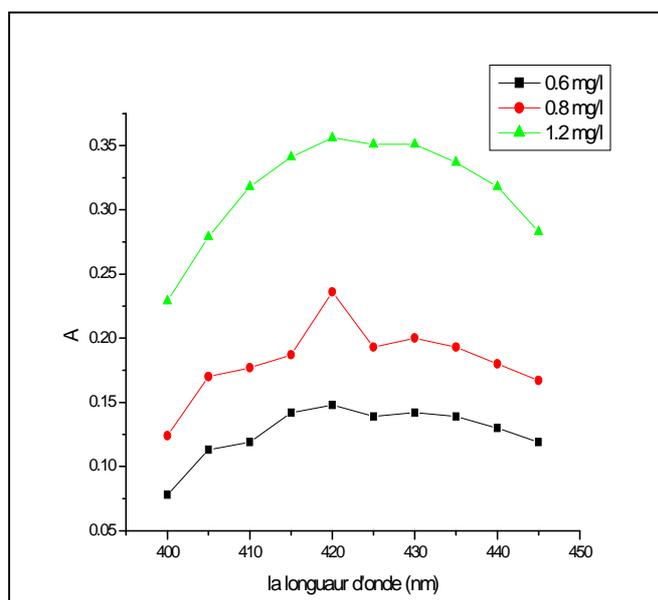


Figure (III-23) : détermination de λ_{\max} d'aluminium

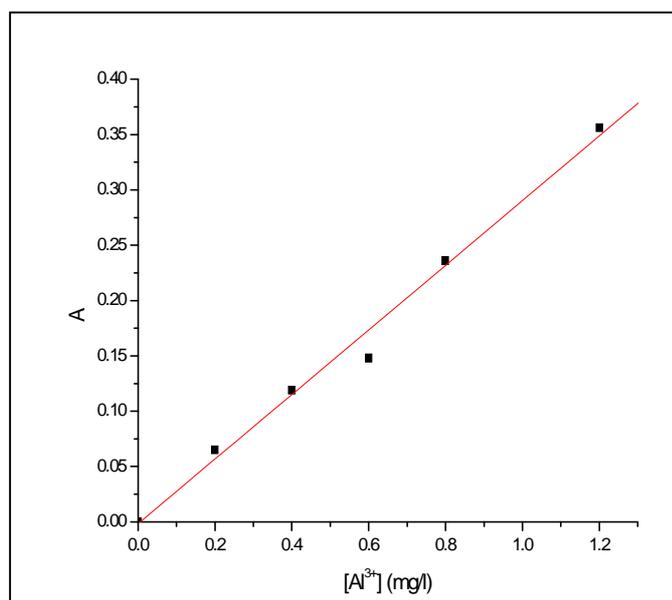


Figure (III-24) : la courbe d'étalonnage d'aluminium

III.6.7.2. Etude de l'influence de différents cations sur le dosage de l'aluminium :

Pour étudier l'influence de chaque cation, on prépare une série des solutions de même concentration d'aluminium et on ajoute des différents pourcentages de ce cation et on mesure l'absorbance à $\lambda_{\max} = 420$ nm.

Les résultats sont présentés graphiquement dans la figure (III-25) :

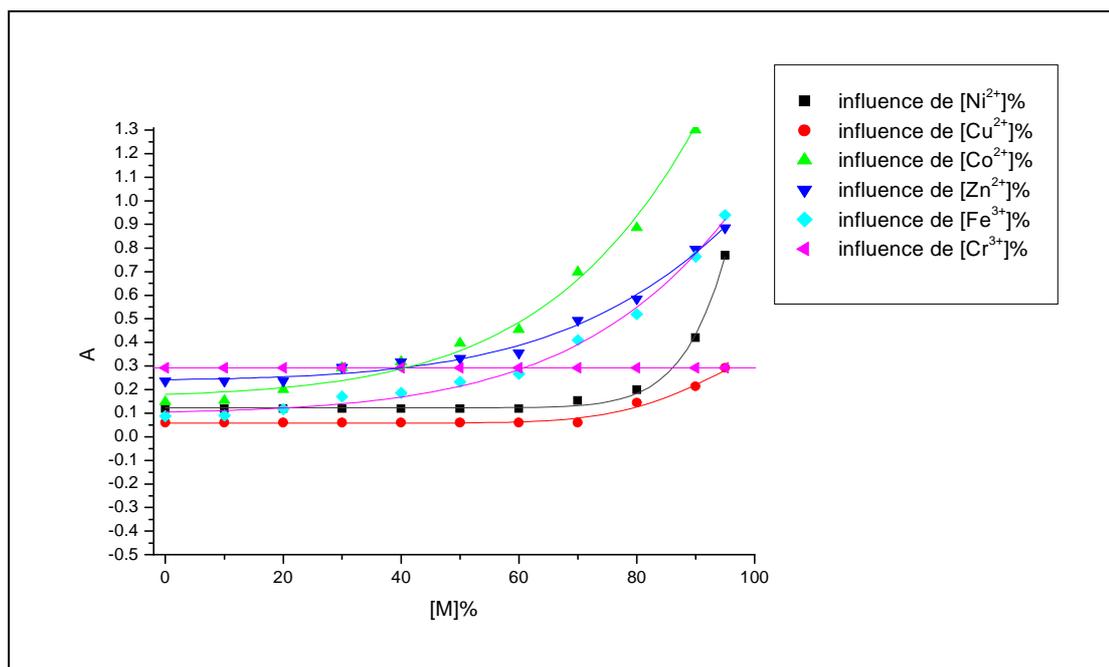


Figure (III-25) : étude des interférences métal – métal du dosage d'aluminium.

III.6.7.3. Résultats et discussions :

Dans ces conditions, le chrome est le seul métal qui n'influe pas sur le dosage.. Les autres métaux influent à différents pourcentages : le cuivre a 62%, le nickel a 63%, le fer a 5%, le cobalt a 4% et le zinc a 25%.

Pour éviter l'influence de ces métaux on utilise l'EDTA et on chauffe jusqu'à 80°C.

III.7. CONCLUSION:

Pout faire une analyse quantitative des différents métaux dans une boue, il faut utiliser une méthode simple, précieuse et peu onéreuse. Dans ce chapitre on a utilisé la spectrophotométrie UV – Visible. On a appliqué cette méthode pour les métaux suivants : nickel, cuivre, cobalt, zinc, fer, aluminium et chrome. On a étudié les interférences métal – métal, on a trouvé que :

- pour l'analyse du fer : les ions qui interfèrent avec le fer sont : Co^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} et Zn^{2+} .
- pour l'analyse du cuivre : les ions qui interfèrent avec le cuivre sont : Co^{2+} et Ni^{2+}
- pour l'analyse du nickel : les ions qui interfèrent avec le nickel sont : Co^{2+} , Fe^{3+} et Cu^{2+}
- pour l'analyse du cobalt : les ions qui interfèrent avec le cobalt sont : Fe^{3+} et Cu^{2+}
- pour l'analyse du zinc: les ions qui interfèrent avec le zinc sont : Co^{2+} et Cu^{2+} .
- pour l'analyse du chrome : le seul ion qui interfère avec le chrome est Fe^{3+} .
- pour l'analyse de l'aluminium : les ions qui interfèrent avec l'aluminium sont Co^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}

La spectrophotométrie dans le visible a permis de caractériser la boue de manière simple et efficace. On peut prévoir les interférences possibles métal-métal.

CHAPITRE IV

LA DIALYSE

IV.1. PROBLEMATIQUE ET BUT DES ESSAIS :

L'acide sulfurique est largement utilisé dans la métallurgie (décapage, lixiviation...). En raison de son prix relativement élevé et de la pollution engendrée, le recyclage de cet acide est fortement souhaité.

Dans ce chapitre on va appliquer la dialyse diffusionnelle pour récupérer l'excès d'acide qui provient de la lixiviation des boues d'hydroxydes métalliques et nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le rendement de récupération : nature des co-ions, agitation, dialyses successives.

IV.2. GENERALITES SUR LA DIALYSE :

IV.2.1. Introduction :

La méthode traditionnelle de traitement de l'excès d'acide est la neutralisation par les bases. Actuellement, il existe plusieurs méthodes pour récupérer cet acide : la dialyse, électrodialyse, extraction par les solvants, nano filtration, etc. Parmi ces différentes méthodes, la dialyse est la plus simple et la moins chère.

IV.2.2. Historique de la dialyse :

En 1853, Dubrunfaut montre que le saccharose traverse une membrane en parchemin cinq fois moins vite que le chlorure de potassium. Il propose d'utiliser la dialyse (sans la nommer) pour séparer industriellement les sels de potassium (chlorure et nitrate) du saccharose des mélasses. En 1861, Graham utilise plus largement ce procédé et lui donne le nom de dialyse. En 1943, Kolff rédige un article sur l'épuration extra rénale et le premier rein artificiel faisant appel à une membrane de cellulose. Après quelques mois l'hémodialyse a été appliquée pour la première fois.

Actuellement, la dialyse connaît de nombreuses autres applications dans des différents domaines (biochimie, pharmacie, industrie, agro – alimentaire,...).

Depuis les années 80, on utilise la fuite protonique des membranes échangeuses d'anions pour récupérer les acides usés des bains de décapage, lixiviation...

IV.2.3. Principe de la dialyse :

La dialyse est une technique membranaire de séparation. Elle permet de séparer des molécules et des ions. Cette technique est basée sur la diffusion des solutés à travers une membrane semi – perméable sous un gradient de concentration.

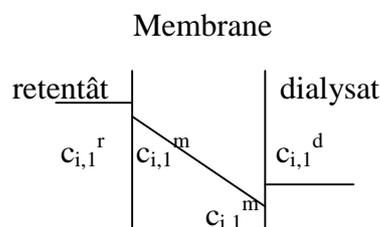


Figure (IV.1) : profil de concentration de la dialyse.

La dialyse est un phénomène purement diffusif décrit par la première loi de Fick :

$$j = \frac{D_i}{l} (c_{i,1}^m - c_{i,2}^m)$$

Si on introduit le coefficient de distribution K_i :

$$J_i = \frac{K_i D_i}{l} \Delta c_i = \frac{P_i}{l} \Delta c_i$$

Où :

J_i : le flux.

D_i : coefficient de diffusion.

l : l'épaisseur de la membrane.

Δc_i : La différence de concentration entre les deux compartiments.

K_i : coefficient de distribution.

$$K_i = \frac{c_{i,1}^m}{c_{i,1}^d} = \frac{c_{i,2}^m}{c_{i,2}^d}$$

P_i : coefficient de perméabilité d'un ion i à travers la membrane.

IV.2.4. Théorie de dialyse : [22]

On peut considérer que la dialyse d'un soluté à travers une membrane se déroule en trois étapes : le soluté pénètre dans les pores, les traverse par diffusion et, enfin, les quitte et passe dans le dialysat. Le soluté doit être au contact de la membrane ou y venir par convection et y pénétrer. Lorsque la membrane est imprégnée d'eau, on peut la considérer comme une éponge avec des pores, des anastomoses tortueuses et des microcavités de formes et de tailles différentes. A ce stade peut intervenir l'effet tamis comme dans le cas de la chromatographie d'exclusion/diffusion, avec exclusion des molécules de taille des pores. Ces molécules restent du côté rétentat. Lorsque la taille des molécules est inférieure à celle des pores, il y a pénétration par diffusion et traversée de la membrane ; si les tailles respectives sont assez proches, on peut espérer arriver à séparer des solutés en fonction de leurs tailles à condition que celles – ci soient inférieures à la taille des pores. Enfin, le soluté quitte le pore et passe dans le dialysat, toujours par diffusion ; l'agitation de celui – ci ou mieux son renouvellement accélère l'opération. On peut en outre assister à un flux osmotique du solvant (eau) vers la solution de plus forte concentration (rétentat).

Cette présentation schématique de la dialyse met en évidence l'importance du phénomène de diffusion que l'on peut assimiler à la diffusion d'un soluté dans un liquide selon la théorie de Fick, mais qu'il conviendra de modifier en tenant compte du fait qu'il y a diffusion à travers une membrane et que celle – ci présente des facteurs limitants : ses caractéristiques doivent être prise en compte au même titre que celles du soluté.

IV.2.4.1. Concentration du soluté dans le rétentat :

Si l'on considère la concentration C du soluté dans le rétentat au temps t par rapport à sa concentration C_0 au temps initial t_0 , on a :

$$C = C_0 \exp(-Kt)$$

Equation dans laquelle K représente ce qu'il convient d'appeler coefficient de dialyse qui, en fait, varie avec de nombreux facteurs : nature de la membrane (sélectivité, surface, épaisseur, nombre et diamètre des pores), soluté (forme et dimension) et température.

IV.2.4.2. Diffusion du soluté à travers la membrane :

La fraction de soluté qui diffuse pendant le temps dt est donnée par la formule :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{SDk}{V} \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Avec C : concentration de soluté dans le rétentat au temps t ,

D : coefficient de diffusion du soluté dans le solvant,

k : probabilité de pénétration du soluté dans les pores de la membrane ; la valeur de k dépend à la fois du nombre de pores, de leur diamètre ainsi que la forme et de la taille des molécules qui dialysent,

S : surface totale de la membrane en contact avec le rétentat,

V : volume du rétentat,

$\Delta C/\Delta x$ gradient de concentration au voisinage de la membrane du côté rétentat.

On peut considérer que la concentration en soluté au voisinage immédiat de la membrane du côté rétentat est négligeable ; dans ces conditions, ΔC est égal à la concentration en soluté dans le rétentat, et l'on considère que Δx peut être pris comme représentant l'épaisseur l de la couche de liquide près de la membrane du côté rétentat dans laquelle la concentration est négligeable.

L'équation précédente peut alors s'écrire :

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \frac{SDk}{Vl} t$$

Cette équation montre que le logarithme de la fraction de soluté qui traverse la membrane est :

- directement proportionnel :
 - à la surface de la membrane,
 - à la probabilité de pénétration du soluté dans les pores de la membrane (fonction du nombre, diamètre et forme des pores),
 - au coefficient de diffusion du soluté dans le solvant (nature du soluté, forme et taille, température),
 - à la durée de la dialyse
- inversement proportionnel :
 - au volume du rétentat,
 - à l'épaisseur de la couche liquide au voisinage de la membrane dans laquelle la concentration en soluté est négligeable.

Ces deux derniers paramètres permettent d'agir sur les conditions opératoires afin d'améliorer la dialyse en effectuant celle – ci en film mince et en renouvelant constamment le dialysat.

Il peut être intéressant de déterminer le temps au bout duquel la moitié du soluté a quitté le compartiment du rétentat. Ce temps $t_{1/2}$ est donné par l'équation :

$$t_{1/2} = 0.693 \frac{V1}{SDk}$$

Ce temps est encore appelé temps de demi – échappement. Il est d'autant plus court que la surface de la membrane, le coefficient de diffusion et le facteur de probabilité de pénétration dans la membrane sont plus grands.

IV.2.5. Applications de dialyse :

L'application majeure de la dialyse est l'hémodialyse qui est utilisée chez les insuffisants rénaux pour éliminer les substances toxiques et les déchets métaboliques du sang.

On peut citer de nombreuses autres applications :

- Récupération des acides (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF) à partir des solutions acides de traitement de surface et des solutions acides de batteries.
- Récupération de la soude dans l'industrie de la cellulose.
- Elimination des sels minéraux et des contaminations en solution avec protéines.
- Purification des vaccins.
- Récupération de NaOH de NaAlO₂ provenant du traitement des surfaces de l'aluminium (décapage et anodisation).
- Récupération d'ion métallique en métallurgie et galvanoplastie.
- Analyses biomédicales (détection de drogues dans le plasma ou le sang).

IV.2.6. La dialyse diffusionnelle :

La dialyse où la séparation des ions se fait par une membrane échangeuse d'ions est appelée dialyse diffusionnelle (figure 1). Le défaut de ces membranes vis-à-vis des ions (fuite en proton ou hydroxyde) permet de récupérer ou séparer les acides et les bases. Il y a deux types de dialyse diffusionnelle : dialyse de Donnan, dialyse acide et basique. (Voir la figure (IV-2))

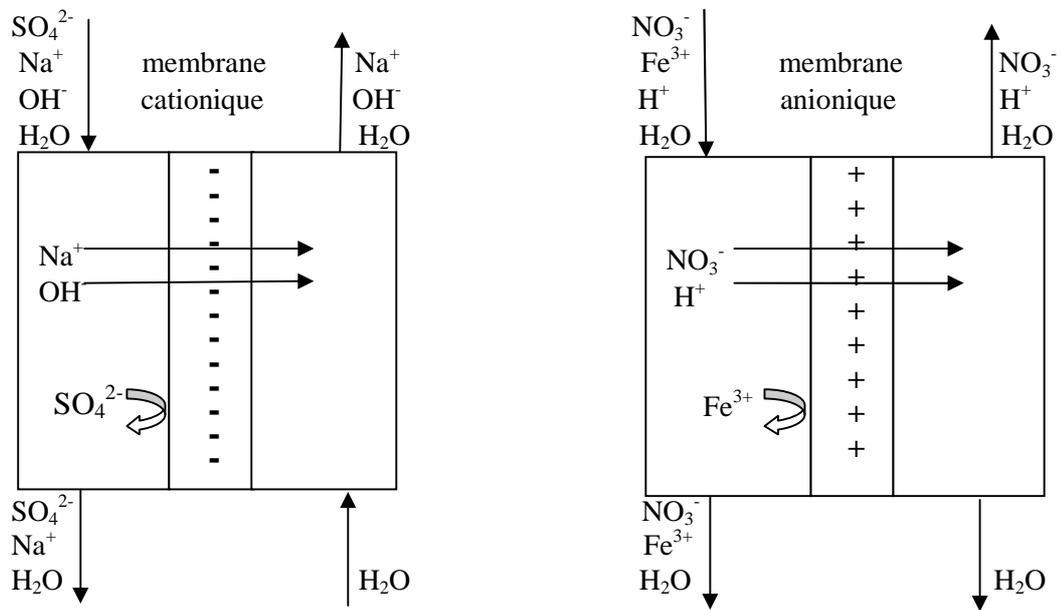
IV.2.6.1. Dialyse de Donnan :

Considérons une membrane cationique séparant deux solutions d'électrolyte fort à concentrations différentes (figure (IV-2-b)). Les anions étant pratiquement exclus de la membrane, leur transport est insignifiant, et leur concentration pratiquement constante de part et d'autre. Les cations peuvent diffuser, mais l'électroneutralité du processus implique que le transport global de charges soit nul : cela introduit une relation de couplage entre les flux des 2 cations.

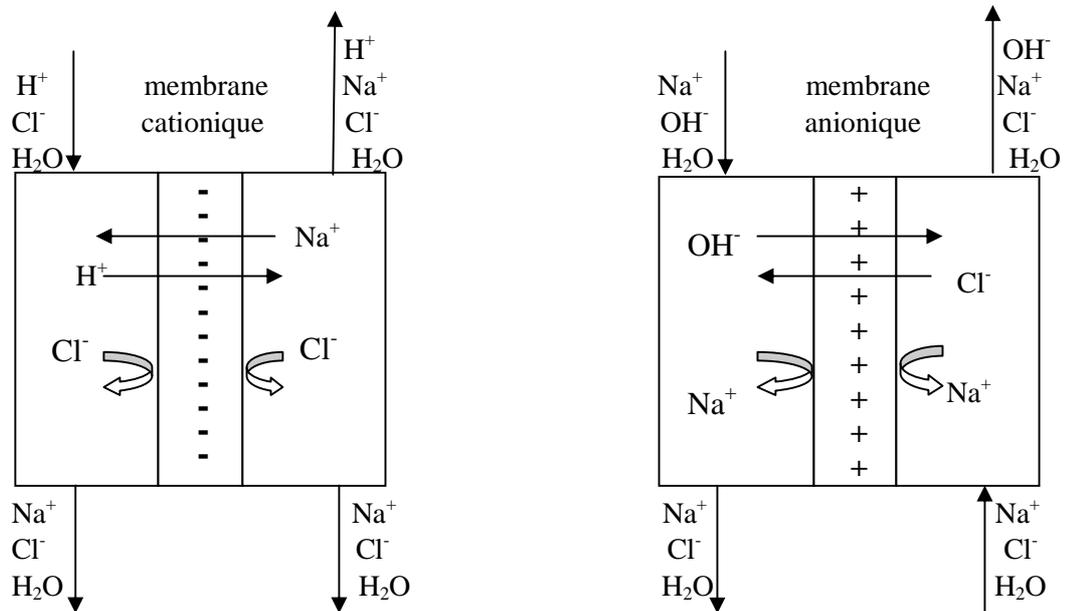
La dialyse de Donnan se présente ainsi comme un contre – transport d'ions, l'ion moteur étant celui dont la différence de concentrations est la plus élevée, en générale le proton. Les transports se poursuivent en principe jusqu'à ce que le système tende vers l'état d'équilibre.

Application de la dialyse de Donnan :

- élimination de vecteurs de pollution ionique : Hg²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺...à partir d'effluents industriels
- élimination de Zn²⁺ dans les effluents de l'industrie de textile.
- récupération de Ni²⁺, de Cd²⁺, de Cr³⁺ dans les bains de galvanoplastie.
- séparation Ag⁺/Cu²⁺ à l'aide d'agents complexants.



a : dialyse acide et dialyse basique



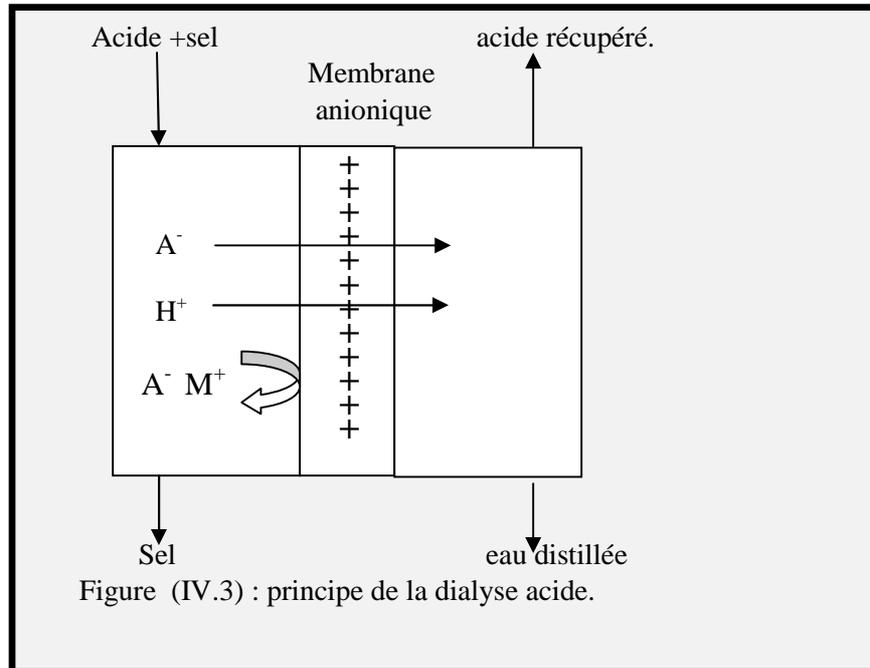
b : dialyse de Donnan

Figure (IV-2) : principe de dialyse (a) : dialyse acide et dialyse basique ; (b) : dialyse de Donnan.

IV.2.6.2. Dialyse acide :

La récupération des acides par diffusion à travers les membranes échangeuses d'anions (dialyse acide) est l'une des principales applications de la dialyse.

Le principe de la dialyse acide est représenté sur la figure (IV.3) ; ce phénomène existe par le fait que dans une membrane anionique, les cations sont rejetés par les sites actifs chargés positivement fixés dans la matrice de la membrane, à l'exception des protons H^+ qui peuvent la traverser en raison de leur petite taille et de leur mobilité.



Application de la dialyse acide :

- Récupération des acides à partir des effluents du traitement de l'acier.
- Purification des solutions acides de batteries.
- Récupération des acides dans le procédé Alumite.
- Récupération des acides dans les procédés de purification des métaux.
- Traitement des effluents chargés (Al, Ti).
- Récupération des acides à partir des solutions acides de traitement de surface.
- Purification et récupération des acides à partir des solutions de synthèse organique.

Dans notre travail, on utilise la dialyse pour récupérer l'excès d'acide qui provient de la lixiviation des boues d'hydroxydes métalliques.

IV.2.6.3. Dialyse basique :

Le phénomène de la dialyse basique existe par le fait que dans une membrane cationique, les anions sont rejetés par les sites actifs chargés négativement fixés dans la matrice de la membrane, à l'exception des hydroxydes OH^- qui peuvent la traverser en raison de leur petite taille et de leur mobilité. (on va appliquer ce type de dialyse dans le chapitre valorisation hydrométallurgique des boues pour récupérer l'excès de $NaOH$ à partir du mélange $Co(OH)_3^-/NaOH$

IV.2.7. Membrane de dialyse :

Les premières membranes utilisées étaient en parchemin, vessie de porc, porcelaine poreuse recouverte d'acide salicylique ou de gélatine imprégnée de ferrocyanure cuivrique. Les membranes les plus récentes sont celles qui dérivent de la cellulose ou de polymères de synthèse.

Les membranes pour dialyse se présentent en feuilles, en tubes cylindriques ou encore sous forme de fibres creuses avec, en particulier, des fibres de verre de porosité contrôlée.

Pour la dialyse diffusionnelle on utilise les membranes échangeuses d'ions. Ces membranes sont des polymères organiques qui se présentent comme une chaîne macromoléculaire sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels ioniques, tels que les carboxyles, les sulfoniques ou les groupes aminés :



La membrane la plus utilisée dans la dialyse acide est la membrane échangeuse d'anions dite NEOSEPTA AFN fabriquée par la société japonaise TUKUYAMA SODA Co, Ltd, et conçue spécialement pour ce type de dialyse. Cette membrane présente une grande stabilité chimique au contact des solutions fortement acides, de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la chaleur et une stabilité dimensionnelle satisfaisante. Dans cette étude nous avons utilisé la membrane NEOSEPTA AMX (voir le tableau (IV.1))

Tableau (IV.1) : caractéristiques des membranes AFN et AMX

| membrane | NEOSEPTA AFN | NEOSEPTA AMX |
|-----------------------|---|---|
| type | Fortement perméable aux anions basiques | Fortement perméable aux anions basiques |
| caractéristique | Coefficient de diffusion acide élevé | |
| Résistance électrique | 0.2 – 1.0 | 2.0 – 3.5 |
| Gonflement (\geq) | 0.2 | 0.3 |
| épaisseur | 0.15 – 0.18 | 0.12 – 0.18 |

IV.2.8. Avantages et limitations :

IV.2.8.1. Avantages :

- mise en œuvre facile.
- Procédé réalisable à température ambiante et à pression atmosphérique.
- Rendement élevé.
- Basse énergie et faible coût d'installation.

IV.2.8.2. Limitations :

- Une technique lente
- Acides et bases récupérés impurs (transport des molécules neutres et des complexes du métal négativement chargés).

IV.3. PARTIE EXPERIMENTALE :

IV.3.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TYPES D'ESSAIS :

IV.3.1.1. Dispositif expérimental :

Dans ce travail, le dispositif expérimental est composé d'une cellule en plexiglas à deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'anion (AMX) de surface active 1 cm^2 . La température est de 30°C . La cellule de dialyse est représentée sur la figure (IV.4). Les volumes de solutions dans les compartiments 1 et 2 sont de 20 ml.

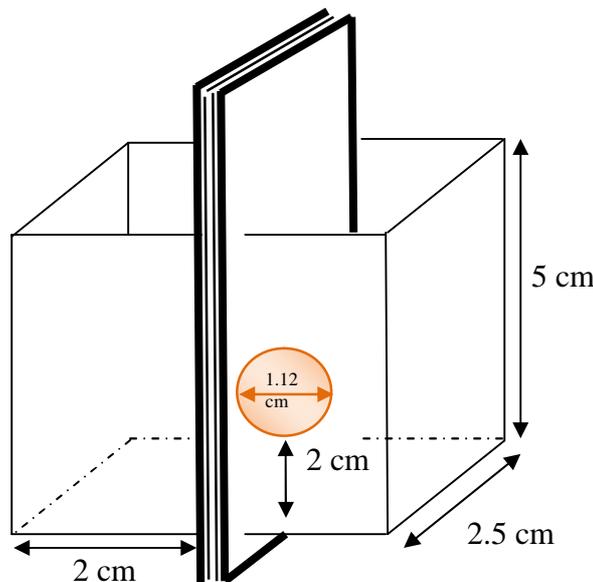


Figure (IV.4) : la cellule de dialyse

IV.3.1.2. Stabilisation de la membrane :

Il est nécessaire de faire subir à la membrane un cycle de stabilisation au cours duquel sont éliminées les éventuelles impuretés.

Cycle pour la membrane échangeuse d'anions :

Ce cycle est constitué par les étapes suivantes :

- Immersion pendant une heure dans une solution de NaOH 0.1N à raison de 200 ml par gramme de membrane.
- Rinçage à l'eau distillée à raison d'un litre par gramme de membrane et essuyage des deux faces de la membrane au papier filtre.
- Immersion pendant une heure dans une solution de HCl 0.1N à raison de 200 ml par gramme de membrane.
- Rinçage avec une solution de NaCl 1 M à raison d'un litre par gramme de membrane.

Ce cycle est effectué à deux reprises puis la membrane est équilibrée pendant 24 heures dans la solution à traiter (H_2SO_4 dans notre cas).

Cycle pour la membrane échangeuse de cations :

Le cycle de stabilisation de la membrane cationique est le même que pour la membrane anionique sauf que l'ordre d'immersion dans HCl et NaOH est inversé.

IV.3.1.3. Appareillage de mesure

- pH – mètre modèle : PHM240 pH/IONMETRE. Radiometer Analytical.
- spectrophotomètre UV – Visible modèle : PERKIN – ELMER lambda 1.
- Un agitateur magnétique modèle : KMO2 électronique. JANKE&KUNKEL IKA – WERK. La vitesse est de 750 tours/min.

IV.3.1.4. Produits utilisés :

- Acide sulfurique H_2SO_4 Cheminova 96 % d = 1.84.
- Acide nitrique HNO_3 Cheminova 60 % d = 1.38.
- Acide chlorhydrique Riedel – de Haën 37 % d = 1.19
- des hydroxydes synthétiques $Ni(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ et $CuOZn$ préparés dans le laboratoire.

IV.3.1.5. Mode opératoire :

Dans chaque essai, on utilise le système suivant :

Système : solution à traiter – membrane anionique – eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution à traiter.

Compartiment N° 2 : eau distillée.

On va suivre les paramètres suivants :

- L'évolution du pH en fonction du temps dans le compartiment N° (2) lors de la dialyse.
- La quantité de métal qui traverse la membrane.
- La quantité totale d'acide récupéré est déterminée par un dosage acido – basique.

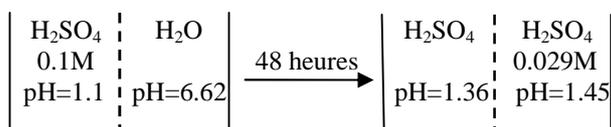
IV.3.1.6. Liste des essais :

- dialyse de H_2SO_4 seul / influence de la concentration.
- Dialyse du mélange H_2SO_4/MSO_4 /influence de co-ion.
- Etude des essais de dialyses multiples (successifs)
- Etude de l'influence de l'agitation

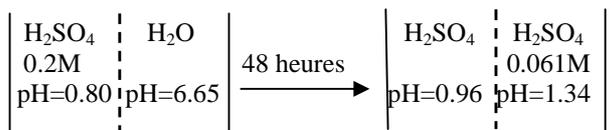
IV.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION.**IV.3.2.1. Dialyse de H_2SO_4 seul/ influence de la concentration :**

Système : acide sulfurique – membrane anionique – eau distillée.

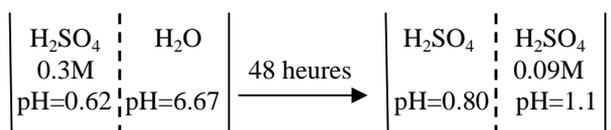
Essai 1



Essai 2



Essai 3



La figure (IV-5) représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 (0.1, 0.2 et 0.3M) dans le système $H_2SO_4// H_2O$ distillée.

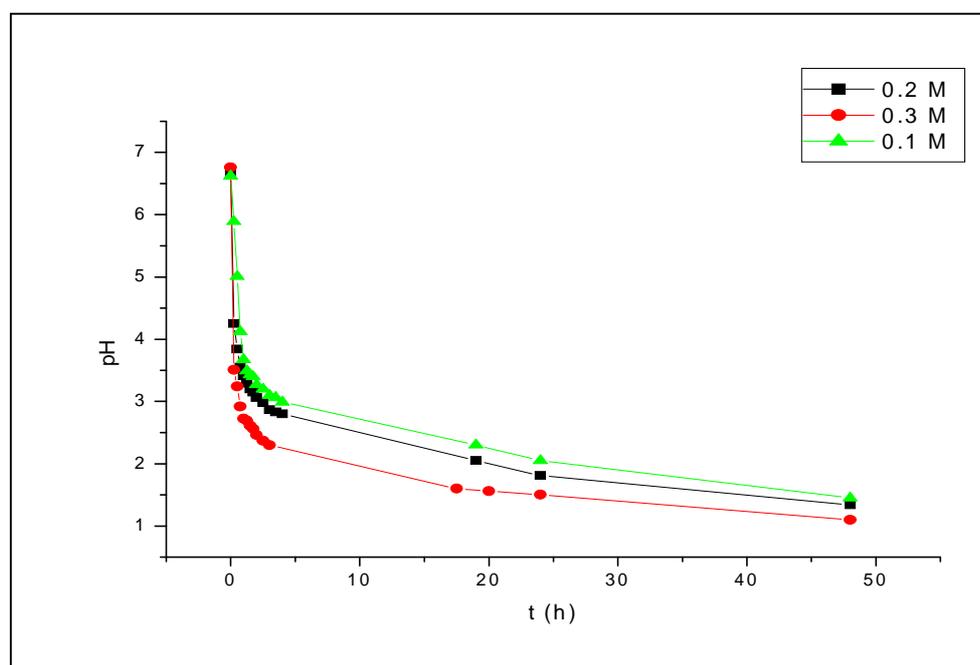


Figure (IV-5) : Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 (0.1, 0.2 et 0.3M) dans le système $H_2SO_4// H_2O$ distillée.

Tableau (IV-2) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 (0.1M) dans le système $H_2SO_4// H_2O$ distillée.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | $[H_2SO_4]_{total}$ (M) | rendement |
|--------------|---------------|------|-------------------------|------------|
| 1 | 0 | 1.1 | 0.1 | 29% |
| | 48 | 1.36 | | |
| 2 | 0 | 6.62 | 0 | |
| | 48 | 1.45 | 0.029 | |

Tableau (IV-3) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 (0.2M) dans le système $H_2SO_4// H_2O$ distillée.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | $[H_2SO_4]_{total}$ (M) | Rendement |
|--------------|---------------|------|-------------------------|--------------|
| 1 | 0 | 0.80 | 0.2 | 30.5% |
| | 48 | 0.96 | | |
| 2 | 0 | 6.65 | 0 | |
| | 48 | 1.34 | 0.061 | |

Tableau (IV-4) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H₂SO₄ (0.3M) dans le système H₂SO₄// H₂O distillée.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | [H ₂ SO ₄] _{total} (M) | Rendement |
|--------------|---------------|------|--|-----------|
| 1 | 0 | 0.62 | 0.3 | 30% |
| | 48 | 0.80 | | |
| 2 | 0 | 6.67 | 0 | |
| | 48 | 1.1 | 0.09 | |

Calcul du coefficient de perméabilité de l'acide sulfurique :

Si on applique la loi de Fick :

$$J_i = \frac{P_i}{l} (c_{i1} - c_{i2})$$

Où :

$$J_i = \frac{n}{S.t}$$

Où :

n : nombre de mole d'acide qui traverse la membrane.

S : la surface active de la membrane.

t : le temps.

Tableau (IV-5) : coefficient de perméabilité d'acide sulfurique. t = 48 heures. l = 0.15 mm

| essai | J _i (mole/cm ² .heure) | P _i (L/cm. heure) |
|-------|--|------------------------------|
| 1 | 1.21 .10 ⁻⁵ | 2.55 .10 ⁻⁶ |
| 2 | 2.54 .10 ⁻⁵ | 2.74 .10 ⁻⁶ |
| 3 | 3.75 .10 ⁻⁵ | 2.67 .10 ⁻⁶ |

Résultats et discussions :

L'allure de la courbe de dialyse suit une loi exponentielle décroissante. La vitesse de diffusion est élevée pendant les premières heures (4 – 5 heures) puis elle diminue avec la diminution de la différence de la concentration (ΔC_i).

La vitesse augmente avec la concentration initiale d'acide sulfurique.

IV.3.2.2. Dialyse du mélange H₂SO₄/MSO₄ :

Dialyse de H₂SO₄/NiSO₄ :

Essai 4 : Système : (H₂SO₄+NiSO₄) – membrane anionique – eau distillée.



$$\frac{[H_2SO_4]}{[NiSO_4]} = 10$$

La figure (IV.6) représente l'évolution de pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de H₂SO₄ dans le système H₂SO₄// NiSO₄.

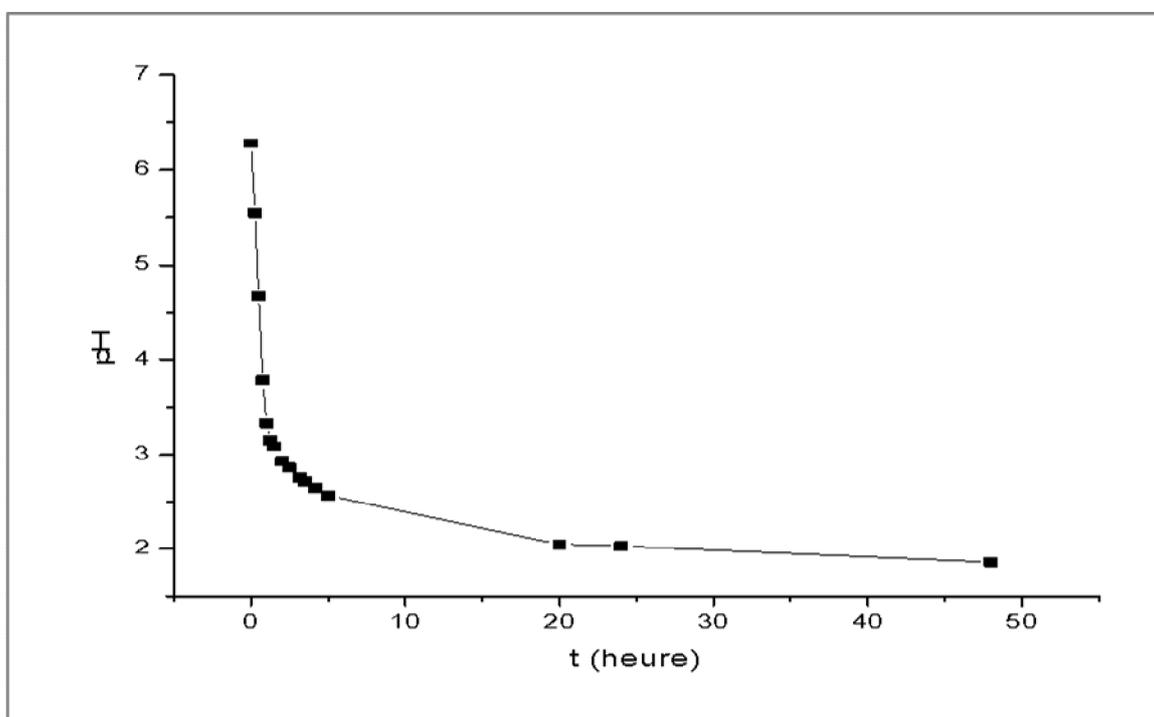


Figure (IV-6) : Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H₂SO₄ dans le système H₂SO₄// NiSO₄.

Tableau (IV.6) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H₂SO₄ dans le système H₂SO₄// NiSO₄.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | [Ni ²⁺] (mg/l) | [H ₂ SO ₄] récupéré (M) | Rendement |
|--------------|---------------|------|----------------------------|--|---------------|
| 1 | 0 | 1.50 | 602.55 | 0.014 | 43.65% |
| | 48 | 1.75 | | | |
| 2 | 0 | 6.28 | 0 | | |
| | 48 | 1.86 | 50 | | |

Résultats et discussions :

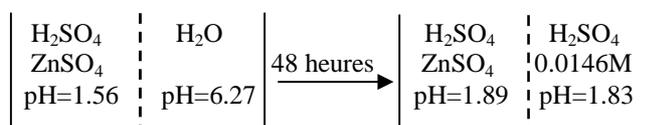
Cet essai nous permet de récupérer 43.65% de l'excès d'acide utilisé pour la redissolution de l'hydroxyde de nickel.

Cette méthode a été appliquée par plusieurs chercheurs. Z. Palaty et A. Zakova [23] et [24] ont utilisé une membrane échangeuse d'anions de type Neosepta – AFN pour séparer les mélanges $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ et $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Ils ont démontré que cette méthode est très efficace à des concentrations élevées de H_2SO_4 et des concentrations basses de ZnSO_4 ou de CuSO_4 .

IV.3.2.3. Influence du co – ion sur la dialyse :

On répète l'essai précédent en remplaçant le nickel par le zinc.

Essai 5 : Système : ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4$) – membrane anionique – eau distillée.



La figure (IV.7) représente évolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $\text{H}_2\text{SO}_4// \text{NiSO}_4$ et $\text{H}_2\text{SO}_4// \text{ZnSO}_4$.

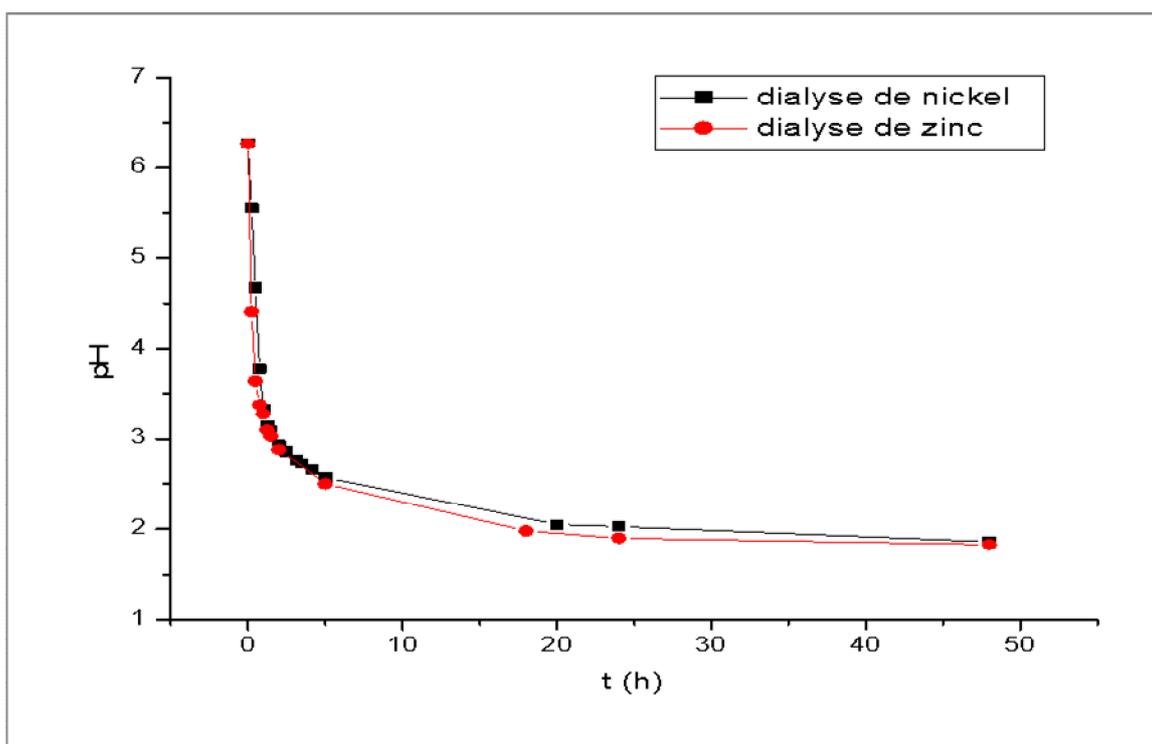


Figure (IV.7) : Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $\text{H}_2\text{SO}_4// \text{NiSO}_4$ et $\text{H}_2\text{SO}_4// \text{ZnSO}_4$.

Tableau (IV.7) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4// ZnSO_4$.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | $[Zn^{2+}]$ (mg/l) | $[H_2SO_4]_{\text{récupéré}}$ (M) | Rendement |
|--------------|---------------|------|--------------------|-----------------------------------|-----------|
| 1 | 0 | 1.56 | 616.85 | 0.0146 | 53.7% |
| | 48 | 1.89 | | | |
| 2 | 0 | 6.27 | 0 | | |
| | 48 | 1.83 | 60 | | |

Résultats et discussions :

A partir de ces résultats on remarque que le changement du co – ion n'influe pas sur la dialyse parce que dans les deux cas le cation est rejeté par la membrane. Ce résultat a été démontré par le travail de A. Elmidaoui & Al. [25] qui a utilisé la dialyse par membrane anionique de type Neosepta – AFN pour séparer H_2SO_4 , Na_2SO_4 et H_2SO_4 , $ZnSO_4$. Il conclut que l'existence de $ZnSO_4$ et Na_2SO_4 n'influe pas sur le flux de H_2SO_4 à travers la membrane.

IV.3.2.4. La dialyse multiple d'acide sulfurique :

On répète l'essai N° 4 mais on change, toutes les 3.5heures, la solution du compartiment (2) par l'eau distillée

Essai 6 : Système : ($H_2SO_4+NiSO_4$) – membrane anionique – eau distillée.

| | | | | |
|----------------------------------|-------------------|------------|----------------------------------|--|
| H_2SO_4 $NiSO_4$ pH=1.5 | H_2O pH=6.18 | 3.5 heures | H_2SO_4 $NiSO_4$ pH=1.56 | H_2SO_4 H_2SO_4 0.0043M pH=2.47 |
| H_2SO_4 $NiSO_4$ pH=1.56 | H_2O pH=6.18 | 3.5 heures | H_2SO_4 $NiSO_4$ pH=1.61 | H_2SO_4 H_2SO_4 0.0031M pH=2.64 |
| H_2SO_4 $NiSO_4$ pH=1.61 | H_2O pH=6.1 | 3.5 heures | H_2SO_4 $NiSO_4$ pH=1.66 | H_2SO_4 H_2SO_4 0.003M pH=2.65 |
| H_2SO_4 $NiSO_4$ pH=1.66 | H_2O pH=6.11 | 3.5 heures | H_2SO_4 $NiSO_4$ pH=1.70 | H_2SO_4 H_2SO_4 0.0029M pH=2.68 |

Les résultats sont représentés sur la figure (IV-8)

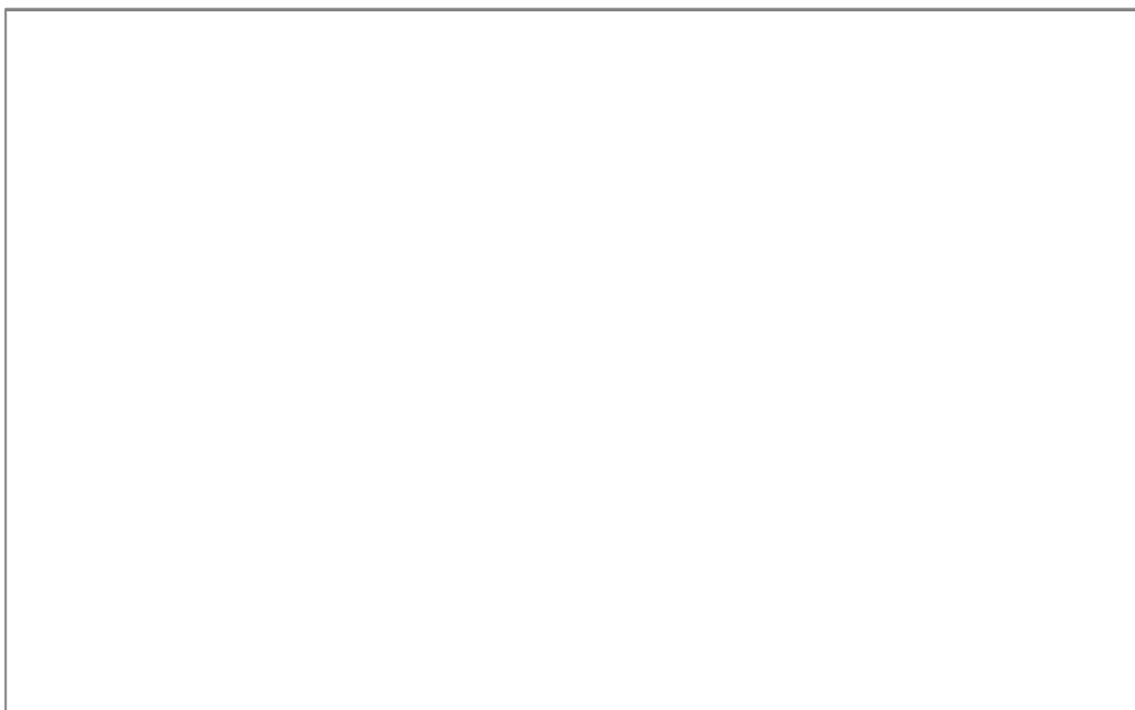


Figure (IV-8) : l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse multiple d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4/NiSO_4$

Tableau (IV.8) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse multiple d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4/NiSO_4$.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | $[H_2SO_4]$ récupéré (M) | rendement |
|--------------|---------------|------|--------------------------|----------------|
| 2 | 0 | 6.18 | 0 | 42.05 % |
| | 3.5 | 2.47 | 0.0043 | |
| | 3.5 | 6.18 | 0 | |
| | 7 | 2.64 | 0.0031 | |
| | 7 | 6.1 | 0 | |
| | 10.5 | 2.65 | 0.003 | |
| | 10.5 | 6.11 | 0 | |
| 1 | 14 | 2.68 | 0.0029 | |
| | 0 | 1.50 | | |
| | 3.5 | 1.56 | | |
| | 7 | 1.61 | | |
| | 10.5 | 1.66 | | |
| | 14 | 1.70 | | |

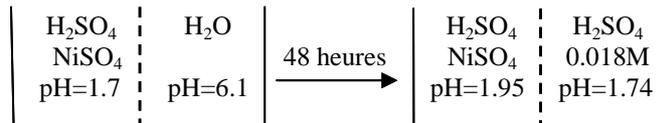
Résultats et discussions :

On peut réduire le temps de la diffusion d'acide par des dialyses multiples (successives). Chaque fois qu'on change la solution récupérée on augmente ΔC_1 . Notre essai N°6 montre qu'on peut récupérer, après 14 heures, presque autant d'acide qu'après 48 heures avec la dialyse normale (essai4).

IV.3.2.5. Influence de l'agitation sur la dialyse :

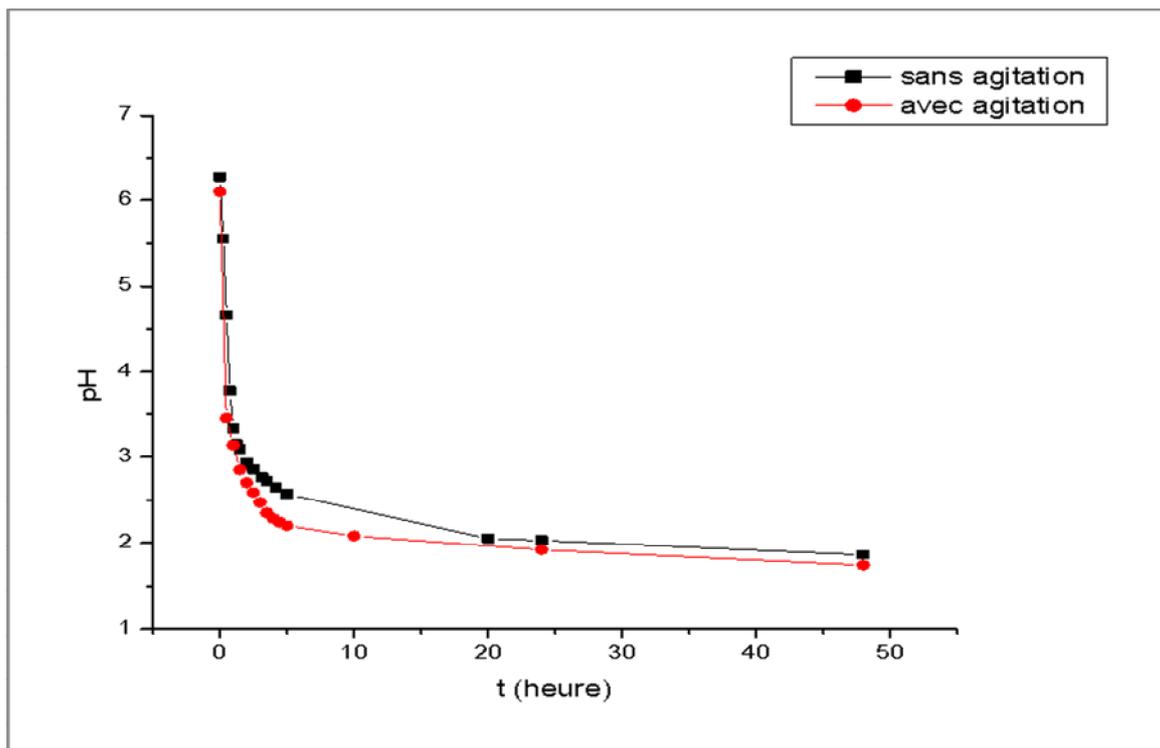
On répète l'essai 4 mais avec agitation.

Essai 7 : Système : ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4$) – membrane anionique – eau distillée.



L'agitation est assurée par deux agitateurs magnétiques modèles : KMO2 électronique. JANKE&KUNKEL IKA – WERK. La vitesse est de 750 tours/min.

La figure (IV-9) représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la diffusion avec et sans agitation :



La figure (IV-9) : l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4$ avec et sans agitation.

Tableau (IV.9) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4/NiSO_4$ avec agitation:

| Compartiment | Temps (heure) | pH | $[H_2SO_4]_{\text{récupéré}}$ (M) | Rendement |
|--------------|---------------|------|-----------------------------------|---------------|
| 1 | 0 | 1.70 | 0.018 | 90.21% |
| | 48 | 1.95 | | |
| 2 | 0 | 6.1 | | |
| | 48 | 1.74 | | |

Résultats et discussions :

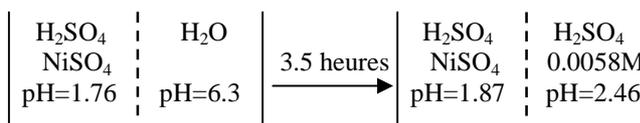
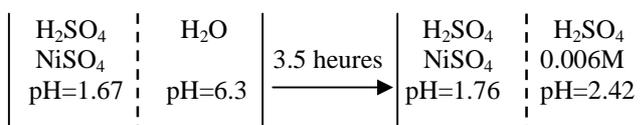
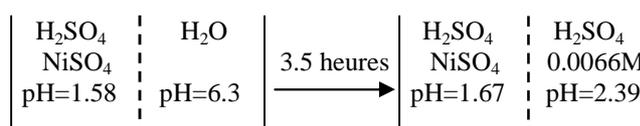
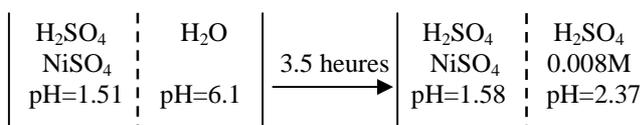
L'agitation augmente le pourcentage récupéré jusqu'à 90.21% après 48 heures. L'agitation permet donc de doubler le rendement de la dialyse.

JinKi Jeong [26] a récupéré 80% d'acide sulfurique à partir de $(NiSO_4 + H_2SO_4)$ par la dialyse diffusionnelle par une membrane de type CI.

IV.3.2.6. Influence de l'agitation sur la dialyse multiple :

On répète l'essai 6 mais avec agitation.

Essai 8 : Système : $(H_2SO_4+NiSO_4)$ – membrane anionique – eau distillée.



Les résultats sont représentés sur la figure (IV.10).

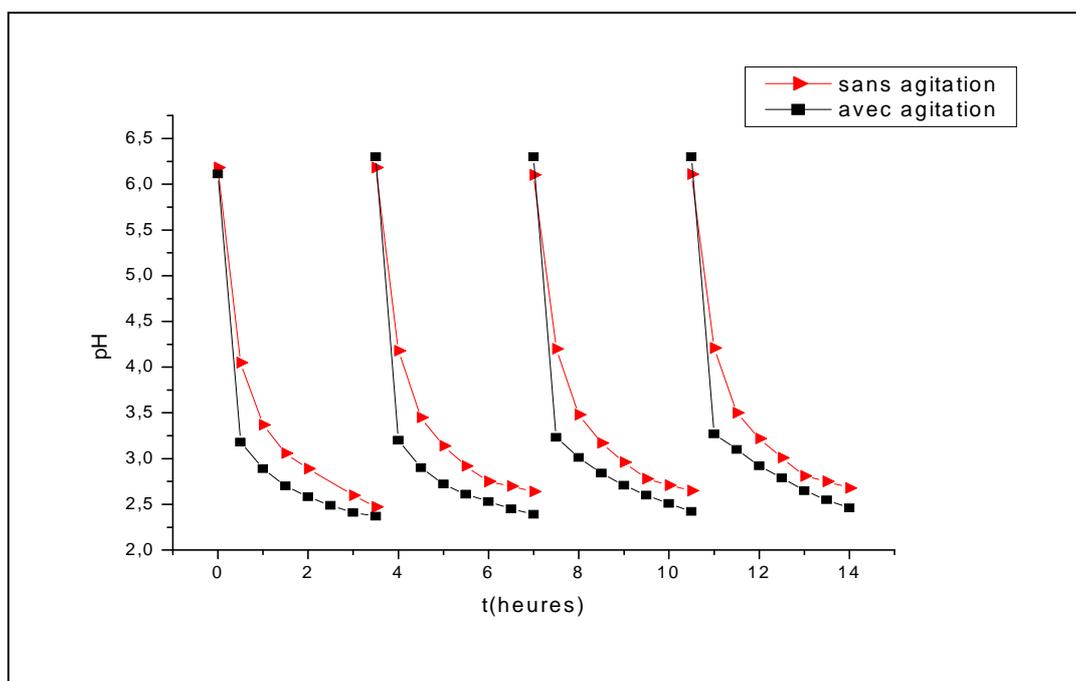


Figure (IV.10) : l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse multiple d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4/NiSO_4$ avec et sans agitation.

Tableau (IV.10) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse multiple d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4/NiSO_4$ avec agitation :

| Compartiment | Temps (heure) | pH | $[H_2SO_4]_{\text{récupéré}}$ (M) | rendement |
|--------------|---------------|------|-----------------------------------|----------------|
| 2 | 0 | 6.11 | 0 | 85.42 % |
| | 3.5 | 2.37 | 0.008 | |
| | 3.5 | 6.3 | 0 | |
| | 7 | 2.39 | 0.0066 | |
| | 7 | 6.3 | 0 | |
| | 10.5 | 2.42 | 0.006 | |
| | 10.5 | 6.3 | 0 | |
| 1 | 14 | 2.46 | 0.0058 | |
| | 0 | 1.51 | | |
| | 3.5 | 1.58 | | |
| | 7 | 1.67 | | |
| | 10.5 | 1.76 | | |
| | 14 | 1.87 | | |

Résultats et discussions :

La dialyse multiple avec agitation nous donne un pourcentage de 85.42 % après 14 heures.

L'application simultanée de la dialyse multiple et l'agitation, augmente la quantité d'acide récupéré (jusqu'au double soit 85.42%) et réduit le temps de dialyse (14 heures).

IV.3.2.7. Dialyse d'acide nitrique :

Essai 9 : Système : acide nitrique – membrane anionique – eau distillée.

| | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------|-----------------------------|---------------------------------------|
| HNO ₃ 0.2M pH=0.87 | H ₂ O pH=6.9 | 48 heures | HNO ₃ pH=1.08 | HNO ₃ 0.089M pH=1.23 |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------|-----------------------------|---------------------------------------|

La figure (IV.11) représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO₃ dans le système HNO₃//H₂O distillée.

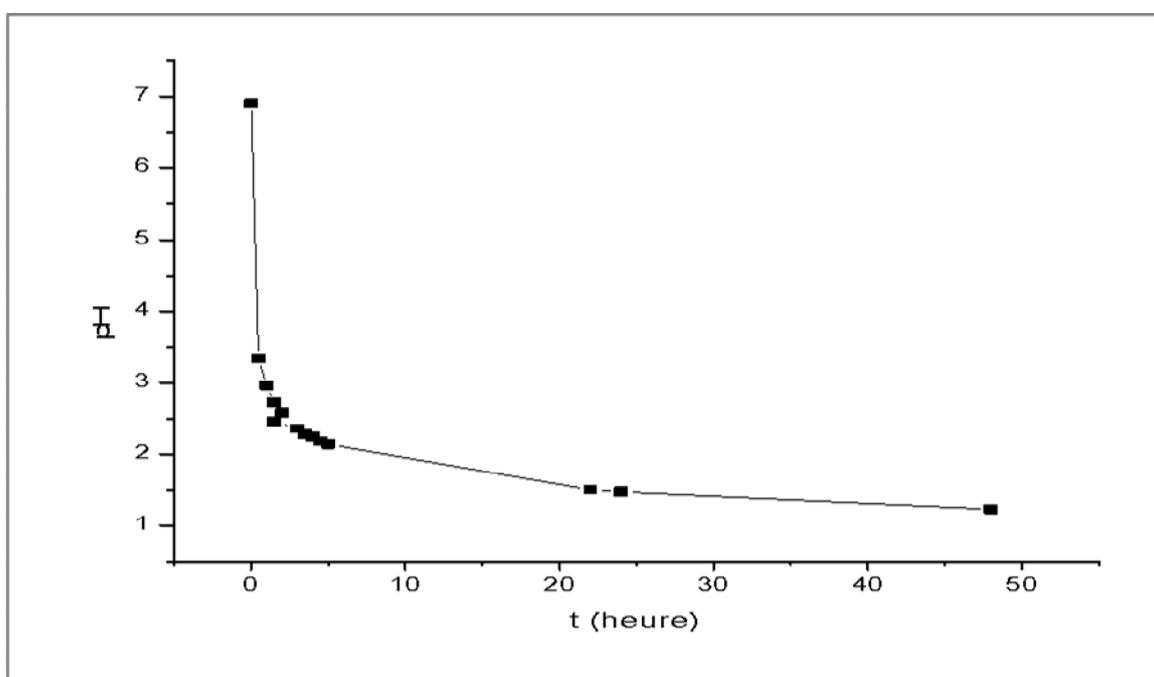
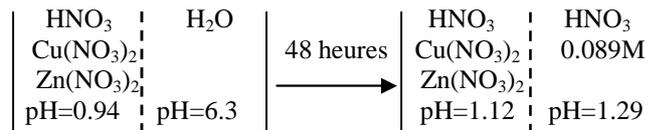


Figure (IV.11): l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO₃ dans le système HNO₃//H₂O distillée.

Tableau (IV.11) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de HNO₃ dans le système HNO₃//H₂O distillée.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | [HNO ₃] _{récupéré} (M) | Rendement |
|--------------|---------------|------|---|--------------|
| 1 | 0 | 0.87 | 0.089 | 44.5% |
| | 48 | 1.08 | | |
| 2 | 0 | 6.9 | | |
| | 48 | 1.23 | | |

Essai 10 : Système : $(\text{HNO}_3 + \text{CuO} + \text{Zn}(\text{OH})_2)$ – membrane anionique – eau distillée.



Compartiment N° 1 : solution acide de laiton [1g de $\text{CuO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans 100 ml de HNO_3 0.2 M]
 pH= 0.94

La figure (IV.12) représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO_3 dans le système $\text{HNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

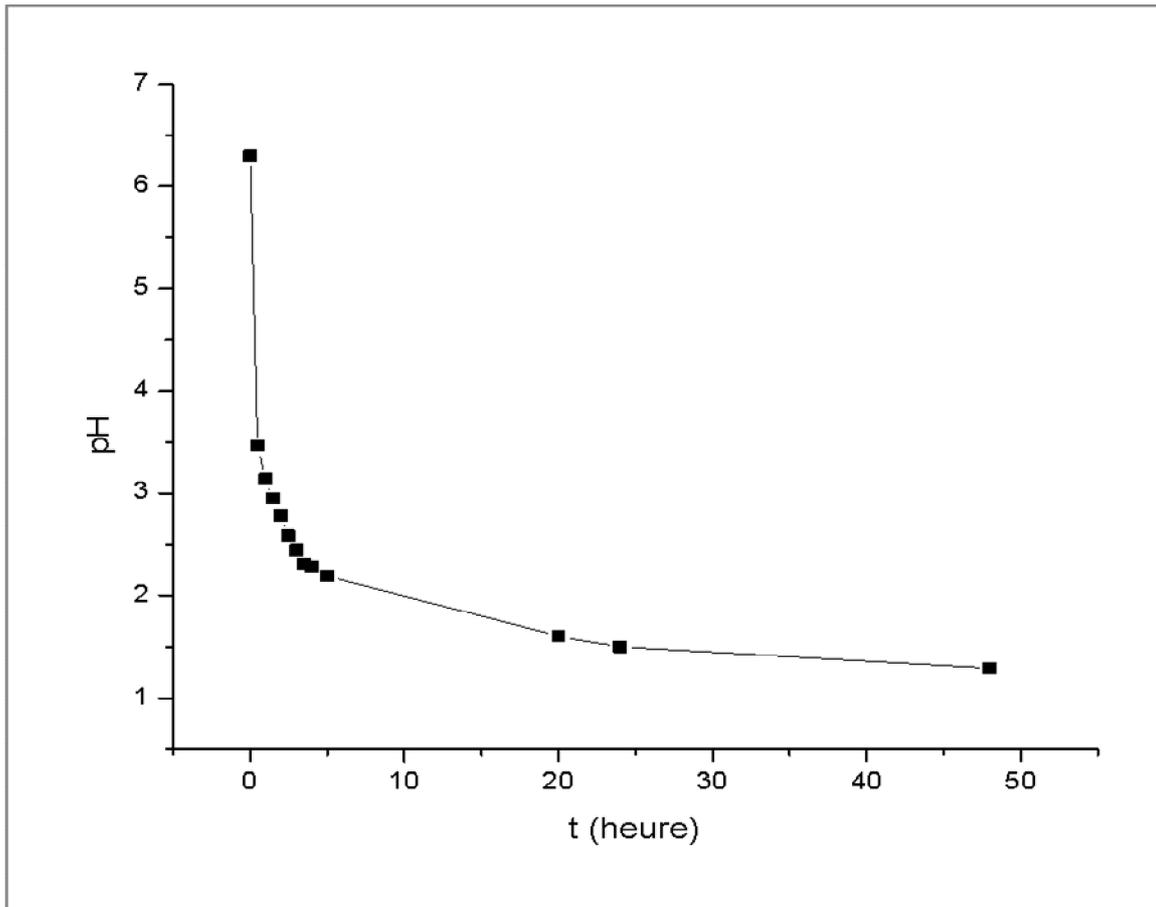


Figure (IV.12) : l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO_3 dans le système $\text{HNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Tableau (IV.12) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de HNO_3 dans le système $\text{HNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | $[\text{HNO}_3]_{\text{récupéré}} \text{ (M)}$ | Rendement |
|--------------|---------------|------|--|--------------|
| 1 | 0 | 0.94 | 0.074 | 44.6% |
| | 48 | 1.12 | | |
| 2 | 0 | 6.3 | | |
| | 48 | 1.29 | | |

IV.3.2.7. Dialyse d'acide chlorhydrique :

Essai 11 : Système : $(\text{HCl} + \text{FeCl}_3)$ – membrane anionique – eau distillée.

| | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------------------------|--------------------------|
| HCl FeCl ₃ pH=0.52 | H ₂ O pH=6.02 | 48 heures | HCl FeCl ₃ pH=0.73 | HCl 0.089M pH=0.91 |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------------------------|--------------------------|

La figure (IV.13) représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HCl dans le système HCl/FeCl_3 .

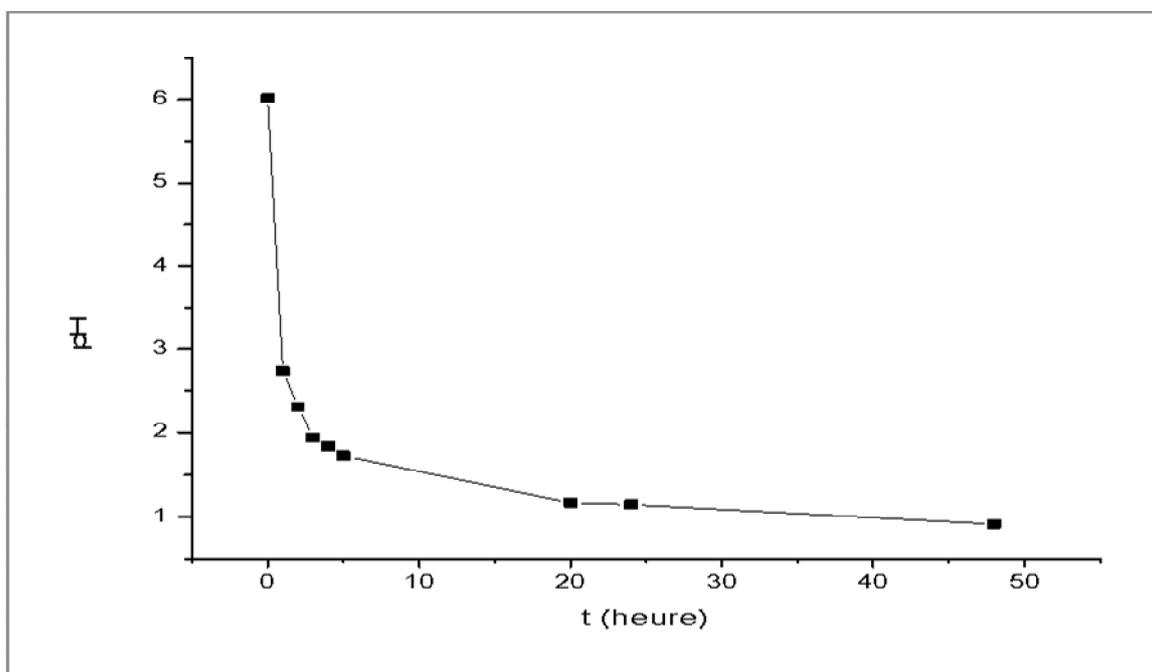


Figure (IV.13) : l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HCl dans le système HCl/FeCl_3 .

Tableau (IV.13) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de HCl dans le système HCl/FeCl₃.

| Compartiment | Temps (heure) | pH | [Zn ²⁺] (mg/l) | [HCl] _{recupéré} (M) | Rendement |
|--------------|---------------|------|----------------------------|-------------------------------|--------------|
| 1 | 0 | 0.52 | 507.86 | 0.202 | 44.6% |
| | 48 | 0.73 | | | |
| 2 | 0 | 6.02 | 0 | | |
| | 48 | 0.91 | 54.38 | | |

Résultats et discussions :

De même que pour l'acide sulfurique, on peut récupérer l'excès de HNO₃ et HCl (44.6%) par une membrane échangeuse d'anions de type AMX. Suk Jung Oh [27] a récupéré environ 90% de HCl et HNO₃ et environ 70% de H₂SO₄ par utilisation d'une membrane de type AFN.

IV.4. Conclusion :

Ces études nous ont permis d'examiner les possibilités de récupération de l'excès d'acide lors de l'étape de lixiviation des boues métalliques.

Dans nos conditions, on peut récupérer les pourcentages suivants :

- 43.65 % d'acide sulfurique sans agitation après 48 heures
- 42.05 % par dialyse successive sans agitation après 14 heures.
- 90.21 % avec agitation après 48 heures.
- 85.42 % par dialyse successive avec agitation après 14 heures
- 44.6 % de l'acide nitrique et 44.6 % d'acide chlorhydrique après 48 heures.

Cette opération nous permet de recycler l'excès d'acide donc, de diminuer le coût de traitement des boues et éviter l'étape de neutralisation par une base.

CHAPITRE V

VALORISATION HYDROMETALLURGIQUE DES BOUES

PARTIE I :

GENERALITES ET THEORIE

V.1. GENERALITES SUR L'HYDROMETALLURGIE

V.1.1. Introduction :

La métallurgie extractive est divisée en deux parties : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie.

La pyrométallurgie est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée dès l'antiquité. L'hydrométallurgie n'est utilisée qu'à partir du XIX^e siècle. Par rapport à la pyrométallurgie, elle est moins coûteuse en énergie car les différentes opérations sont effectuées à la température ambiante. Dans ce chapitre on va présenter les différentes étapes et méthodes métallurgiques. Nous avons utilisé certaines de ces méthodes pour valoriser les boues d'hydroxydes métalliques.

V.1.2. Principe de l'hydrométallurgie :

L'hydrométallurgie consiste en différentes opérations chimiques successives caractérisées par la mise en solution d'un métal et sa purification à partir de cette solution. Elle comprend principalement les étapes suivantes qui sont séparées par des opérations d'extraction solide/liquide :

- Lixiviation : mise en solution du métal.
- Purification de la solution des impuretés autre que le métal désiré.
- Raffinage du métal : élimination des dernières traces d'impuretés.

Dans la plupart des cas, on ajoute des opérations de prétraitement pour conditionner le métal sous une forme lixiviable ou pour le concentrer.

V.1.3 Prétraitement :

Cette opération a pour but de conditionner le métal à extraire sous une forme plus facilement lixiviable. Deux types de traitement peuvent être effectués :

V.1.3.1. Séparation physique :

Dans ce type de prétraitement la nature de l'espèce minérale reste inchangée. Cette étape est nécessaire car les procédés hydrométallurgiques sont souvent appliqués à des minerais pauvres. Une concentration physique de l'espèce minérale contenant l'élément à traiter permet :

- de diminuer les frais de transport de la mine à l'installation de lixiviation.
- de réduire la taille de cette installation, donc les investissements et les frais d'exploitation.
- de réduire la consommation de réactifs lors de la lixiviation par élimination des stériles.

Les séparations physiques utilisées en hydrométallurgie comprennent :

- le tri mécanique associé à une évolution de la teneur de l'élément recherché.
- la séparation par densité, appliquée en particulier aux sables aurifères.
- la flottation basée sur la différence de mouillabilité des minéraux.
- la séparation magnétique, applicable aux matériaux ferromagnétiques et paramagnétiques, et utilisant le champ d'un aimant.
- la séparation électrostatique.

V.1.3.2. Prétraitements chimiques :

Au contraire de la séparation physique, les prétraitements chimiques permettent d'obtenir une nouvelle espèce plus soluble. Ils sont, en général, constitués par des grillages en absence ou en présence d'air ou d'autres réactifs selon les cas. Ils servent à :

- décomposer un sel (FeAsS).
- oxyder certains sels (par exemple, les sulfures en oxydes ou en sulfates plus faciles à lixivier).
- réduire certains oxydes (MnO_2 en MnO plus soluble dans l'acide sulfurique).
- transformer en sels solubles des composés réfractaires comme dans le traitement chlorurant des cendres de pyrite.
- permettre une lixiviation plus aisée par accroissement de la porosité du minerai.

V.1.4. lixiviation :

Cette opération a pour but de mettre en solution, sous forme ionique ou d'espèces solubles, le ou les métaux à traiter. Il faut déterminer le type de lixiviation optimal en termes de consommation et de coût de réactifs, de solubilisation minimale d'impuretés et d'entretien du métal. Selon la nature du réactif utilisé, on distingue les lixiviations suivantes :

- A l'eau
- Acide
- Alcaline
- Complexante
- Oxydante
- bactérienne.

V.1.4.1. lixiviation à l'eau :

L'eau est utilisée pour solubiliser les sulfates (ZnSO_4) ou les chlorures formés à la suite des opérations de grillage. Yan Wang et Chun Shan Zhou [34] ont utilisé ce type de lixiviation pour dissoudre CoSO_4 dans une étape de séparation entre le cobalt et le zinc.

V.1.4.2. lixiviation acide :

L'acide sulfurique est l'agent de lixiviation acide le plus couramment utilisé à cause de son faible coût et de sa faible corrosivité ; il est efficace vis-à-vis de nombreux minéraux. On peut dissoudre ainsi :

- de nombreux oxydes : CuO , ZnO , Fe_2O_3 , etc. naturels ou obtenus par grillage.
- des composés complexes : CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
- de nombreux hydroxydes et oxydes métallique comme dans notre cas. On va utiliser l'acide sulfurique pour lixivier des boues d'hydroxydes métalliques.

Il présente, par contre, l'inconvénient de réagir avec les carbonates, le fer et la chaux.

L'acide chlorhydrique est peu employé en raison de son caractère corrosif et de son coût. Il intervient :

- dans le traitement de la pyrite ; extraction du cuivre, du nickel, du zinc et du plomb.
- dans la lixiviation de minerais d'étain, de bismuth pour l'extraction de ces métaux.

L'eau régale (mélange de HCl et HNO₃) est employée pour lixivier les minerais de platine à l'état natif.

Miskufova. A et Havlik.T [35] ont utilisé l'acide sulfurique (0.01 – 0.5M) pour dissoudre une boue de cuivre, zinc et chrome à une température de 18 à 20° C. F. Veglio et R. Quaresima [36] ont aussi utilisé l'acide sulfurique, avec une concentration de 0.05 – 0.15M et à des températures comprises entre 30 et 90° C, pour lixivier un mélange de cuivre et nickel.

B. Ramachandra Reddy et D. Neela Priya [37] ont utilisé l'acide chlorhydrique HCl pour dissoudre le mélange de Ni, Cd et Co. Ils ont travaillé sous ces conditions : [HCl]=1.5M, T = 85° C et t = 6 h

V.1.4.3. lixiviation alcaline :

Elle permet de lixivier les métaux tels que l'aluminium, le zinc, le plomb, les métaux de transition tels que le chrome, le molybdène, tungstène sous un état d'oxydation plus élevé (exemple $ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$).

Les avantages de ce type de lixiviation sont une corrosion faible et une bonne sélectivité. A titre d'exemple le fer qui se trouve presque dans tous les minerais et les boues métalliques n'est pas lixivié, ce qui nous permet de le séparer.

Dans une publication récente [38], Linyong feng et Xianwan Yang ont utilisé le milieu alcalin pour lixivier la poudre d'oxyde de zinc. Ils ont réussi à lixivier environ 92.2%, 87.3% et 72.9% après une période de solidification de 3, 10 et 45 jours.

V.1.4.4. lixiviation complexante :

Certains métaux sont solubles en milieu complexant par formation des ions complexes solubles. De nombreux milieux composés d'un ou de plusieurs complexants peuvent être utilisés. Parmi ces milieux les principaux sont :

Milieu ammoniacal :

Certains métaux tels que le zinc, le cuivre, le nickel et le cobalt, etc. forment des complexes en milieu ammoniacal. Par exemple, le nickel Ni²⁺ donne avec NH₃ six complexes successifs [Ni(NH₃)²⁺, Ni(NH₃)₂²⁺, ..., Ni(NH₃)₆²⁺] et le cuivre donne quatre complexes successifs [Cu(NH₃)²⁺, ..., Cu(NH₃)₄²⁺].

Milieu carbonate :

Ce milieu est utilisé pour la lixiviation des minerais d'uranium dans le cas où le traitement entraînerait des consommations de quantités d'acide sulfurique inacceptables. A titre d'exemple, le dioxyde d'uranium forme des complexes solubles selon la réaction suivante :



Milieu cyanure :

Le milieu cyanure (cyanure de sodium) est utilisé pour la lixiviation de l'or et l'argent après grillage du minerai.

Cette lixiviation est sélective des deux métaux dans les conditions de température faible et concentration du cyanure de l'ordre de 1 g/l.

La réaction suivante présente la lixiviation de l'or qui s'effectue en milieu alcalin (pH>10) en présence d'oxygène :

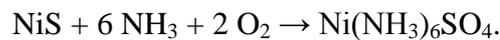
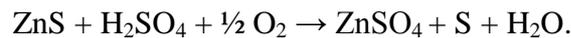


Ramdane Salhi et Kamel Eddine BOUHIDEL [39] ont utilisé le milieu ammoniacal ($[\text{NH}_3] = 2\text{M}$ et à 25°C) pour dissoudre et séparer le cuivre et le nickel à partir d'un mélange qui contient Fe, Cr, Cu et Ni. Cette méthode est caractérisée par sa grande sélectivité et son faible rendement.

La lixiviation complexante est utilisée aussi pour récupérer les métaux à partir des sols pollués. A titre d'exemple, P. K. Andrew Hong et Chelsea Li [40] ont réussi à récupérer environ 74% de zinc et 55% de cuivre par l'utilisation de diéthylentriaminepentaacetate (DTPA) comme agent chélatant.

V.1.4.5. lixiviation oxydante :

De nombreuses réactions de lixiviation se déroulent en présence d'un agent oxydant, d'une manière générale l'oxygène est le plus utilisé. Il permet de transformer le composé métallique en une forme plus soluble ; comme le cas des sulfures de nickel ou de zinc, selon les réactions suivantes :



Ce type de lixiviation est utilisé par Jack Selby et L. G. Twidwell [41]. Ils ont utilisé l'hypochlorite de sodium NaClO comme agent oxydant pour lixivier le mercure Hg et le sulfure de mercure HgS .

V.1.4.6. lixiviation bactérienne :

L'emploi de bactéries est adapté aux minerais pauvres ou complexes. Ces micro-organismes catalysent certaines réactions chimiques, thermodynamiquement possibles, mais extrêmement lentes à température ambiante.

Ce type de traitement est appliqué dans l'hydrométallurgie du cuivre, du nickel et de l'uranium. Cette lixiviation est peu coûteuse, la consommation en réactifs est faible. En revanche elle est relativement lente et doit se dérouler dans les domaines d'activité des micro-organismes. Par exemple, pour le thiobacillus ferrooxidans, la température optimale est 35°C , les températures limites étant 0 et 45°C , le pH doit être maintenu entre 1.5 et 5.

Cette lixiviation est appliquée par Nanwen Zhu et Lehua Zhang [42]. Ils ont lixivié le nickel et le cadmium par l'utilisation de la thiobacilli qui peut produire l'acide sulfurique par l'oxydation des sulfures. S. Picher et P. Drogui [43] ont utilisé l'Acidithiobacillus ferrooxydans pour dissoudre les sulfites de certains métaux (Zn, Fe et Cu). Cette bactérie permet de transformer les sulfites insolubles en sulfates solubles (les conditions de ce travail : le pH est ajusté à 2.5 par H_2SO_4 2N et $T = 30^\circ \text{C}$).

V.1.5. Purification :

En général, la lixiviation n'est pas assez sélective de l'élément recherché, la solution contient des impuretés qui peuvent gêner l'élaboration du métal désiré ou influent sur sa pureté. Une opération de séparation de ces composés est nécessaire. Elle consiste à transférer les impuretés de la solution aqueuse à une autre phase. Différentes méthodes peuvent être utilisées : cémentation, précipitation, raffinage électrolytique, échange d'ion, extraction par solvants,...

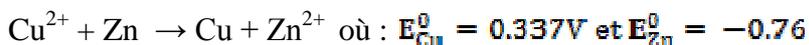
V.1.5.1. Cémentation:

La cémentation est l'opération la plus couramment effectuée ; elle consiste en la précipitation d'un métal à partir d'une solution aqueuse d'un de ses sels par un autre métal. C'est une réaction d'oxydo – réduction où un métal déplace un autre métal moins électronégatif présent sous la forme d'un sel.

Cette procédure donne des rendements d'extraction élevés. Elle est employée particulièrement dans l'hydrométallurgie du zinc et du cuivre.

Les métaux réducteurs utilisés sont le fer et le zinc. Le fer sous forme de billes où de limailles est couramment utilisé pour cémenter le cuivre ou pour réduire le chrome (VI) à l'état de chrome (III). Par exemple, Miskufova. A et Havlik. T [35] ont réussi à récupérer plus que 87% de cuivre à partir d'un mélange de zinc, cuivre et chrome utilisant la cémentation par une plaque de fer à la température ambiante.

Le zinc est largement utilisé pour cémenter le cuivre suivant la réaction :



Le zinc est utilisé pour cémenter les autres métaux. A. Dib et L. Makhloufi [44] ont utilisé ce métal pour cémenter le cobalt et le nickel. Ils ont trouvé que le rendement augmente avec la surface de l'électrode de zinc utilisée.

La cémentation peut aussi être obtenue par l'addition de réactifs chimiques : cémentation de l'or par Fe^{++} ou l'acide oxalique dans les solutions chlorhydriques.

V.1.5.2. Cristallisation :

Cette méthode d'extraction est basée sur la différence de solubilité des sels en fonction de la température. Comme cette solubilité croît en général avec la température, le refroidissement d'une solution concentrée conduit à la formation de cristaux qui peuvent être facilement séparés de la solution.

La cristallisation fractionnée a été longtemps employée pour la séparation d'éléments de propriétés très voisines. Cette opération doit être répétée jusqu'à l'obtention de composés purs, ce qui augmente le coût, pour ces raisons la cristallisation fractionnée a été remplacée par d'autres opérations plus efficaces et de mise en œuvre industrielle plus aisée (échange d'ion et surtout l'extraction par solvant).

La cristallisation fractionnée a été appliquée par GASTON RIVERIN [45] pour purifier l'aluminium à partir d'un mélange de départ de pureté commerciale. Ces résultats expérimentaux montrent que la pureté du métal passe de 99,7% à 99,92%. Il a trouvé que les meilleures efficacités de purification ont été obtenues à une vitesse d'agitation élevée (225 RPM) à un débit d'air de 5650 L/min, un débit d'eau de 0,4 kg/min.

V.1.5.3. Précipitation :

La précipitation peut être obtenue en faisant varier le pH ou la température ou par ajout de réactifs. La précipitation a donc pour but de créer, au sein de la solution aqueuse, une espèce insoluble contenant soit le métal à séparer, soit les impuretés qui l'accompagnent.

Pour être efficace, ce procédé doit assurer :

- une bonne sélectivité.
- une séparation aisée solide – liquide, liée aux caractéristiques physiques du précipité.
- une récupération quantitative du métal.

Il existe trois catégories principales de précipitation : hydroxydes, sels insolubles et métaux.

V.1.5.3.1. précipitation des hydroxydes :

La précipitation sélective en milieu basique est largement utilisée en hydrométallurgie. Elle permet de séparer des cations de valence élevée, tels que Fe^{3+} , Th^{4+} qui précipitent à pH faible tandis que restent en solution des cations métalliques tels que Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.

Cependant, les hydroxydes de métaux tels le fer et l'aluminium ont un aspect gélatineux et colloïdal. Ils sont donc difficiles à filtrer.

V.1.5.3.2. précipitation de sels insolubles :

Cette méthode, basée sur le ΔpK_s est appliquée pour créer des sels peu solubles qui permettent une séparation physique par filtration. Bien que les possibilités d'obtenir ces sels soient nombreuses, les impératifs économiques limitent l'application de cette méthode de purification.

La précipitation par l'ion oxalate a été utilisée dans le traitement des solutions sulfuriques de lixiviation de monazite [(Ce, La, Nd, Th) PO_4]. L'ajout d'oxalate de sodium permet de précipiter le thorium et lanthanides tandis que l'uranium reste soluble.

J. Jandova et K. Lisa [46] ont séparé sélectivement le cuivre et le nickel – cobalt à partir d'une solution de manganèse. Ils ont utilisé $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pour précipiter CuS à pH = 1 et $\text{NiS} - \text{CoS}$ à pH = 3. Ils ont pu récupérer environ 98% de ces métaux. La même méthode a été appliquée par T. FUKUTA [47] pour séparer sélectivement le cuivre, le zinc et le nickel à différentes valeurs de pH. Il a utilisé Na_2S , Na_2S_2 et Na_2S_4 pour précipiter CuS à pH = 1.4 - 1.5, ZnS à pH = 2.4 – 2.5 et NiS à pH = 5.5 – 6.

V.1.5.3.3. précipitation du métal :

Cette précipitation est généralement obtenue par cémentation (déjà vue). Le ciment peut être choisi en considérant la table des potentiels normaux d'oxydoréduction des métaux courants. Plus le potentiel est élevé, plus le métal est noble et plus sa réduction par un métal plus électro-négatif sera facile.

Dans certains cas, la réduction à l'état métallique peut être obtenue autrement que par cémentation, par l'action de réactifs chimiques principalement dans le cas des métaux nobles. A titre exemple, le platine et le palladium sont précipités à l'état métallique par l'ion formiate, ce qui permet de les séparer de l'or ou bien la fabrication des miroirs où Ag^+ est déposé par un réducteur (thiosulfate,...).

V.1.5.4. Adsorption :

Dans l'opération d'adsorption, la solution est mise en présence d'un composé solide en poudre de grande surface spécifique tel que le charbon actif ($400 \text{ m}^2/\text{g}$ et plus). Certaines espèces métalliques s'adsorbent sur cette poudre et peuvent donc être séparées ; elles sont ensuite désorbées.

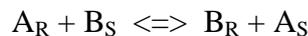
La principale application de cette technique est le traitement de l'or et de l'argent à partir d'une solution de cyanure.

B. K. Biswas et H. P. Singha [48] ont utilisé le Cyanex 272 nommé aussi BTMPPA (acide bis-2, 4,4 – triméthylpentylphosphinique H_2A_2) pour adsorber le fer (III) en milieu sulfurique suivant la réaction suivante : $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2^+ + \text{H}_2\text{A}_2 \rightarrow \text{FeHSO}_4.\text{A}_2 + \text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+$. Cette méthode est applicable sous les conditions suivantes : $[\text{Fe}^{3+}] = 1.29 - 100 \text{ mM}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 1.25 - 2.25$ et $[\text{BTMPPA}] = 0.025 - 0.2 \text{ M}$.

V.1.5.5. Fixation sur résines échangeuses d'ions :

Les échangeurs d'ions sont constitués de résines qui se présentent sous la forme de billes ou sous forme de poudre. Ces résines sont insolubles dans l'eau et possèdent des groupements actifs, greffés sur la matrice, capables de réaliser des échanges avec des ions de même signe contenus dans les solutions avec lesquelles elles sont mises en contact.

Il existe deux catégories d'échangeurs d'ions : les échangeurs de cations dans lesquels l'ion échangeable A est chargé positivement et les échangeurs d'anions dans lesquels A est chargé négativement. Si on considère la réaction réversible entre deux ions A et B suivant la réaction suivante :



Où : A_R , B_R les concentrations des ions dans la résine et A_S , B_S les concentrations des ions dans la solution.

Les résines échangeuses d'ions sont mises en œuvre dans des colonnes. La percolation à travers le lit de la solution contenant l'espèce à fixer permet de saturer petit à petit les différentes couches rencontrées par la solution.

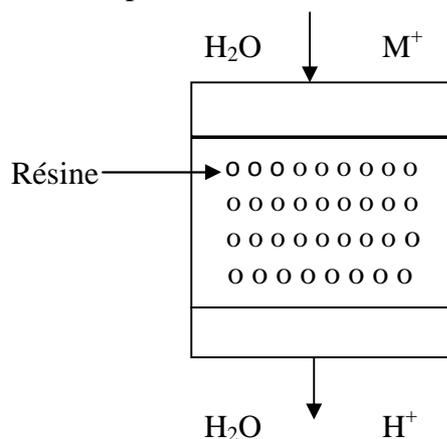


Figure (V.1) : principe d'échanges d'ions

Le fonctionnement des résines échangeuses d'ions est un procédé discontinu composé de 4 étapes :

- fixation de l'espèce désirée par percolation de la solution.
- lavage de la résine pour éliminer les traces de solution.
- élution par passage d'une solution permettant d'extraire l'espèce fixée.
- régénération de la résine par une solution régénérante injectée à contre – courant.

Les résines échangeuses d'ions offrent de nombreux avantages :

- les types de résines (anioniques, cationiques,...) sont nombreux et présentent une sélectivité importante. Le choix du type de résine dépend de la nature de l'espèce à extraire, de la nature de la solution et des impuretés présentes.
- elles permettent de travailler avec des solutions très diluées et d'obtenir un concentré après élution.

V.1.5.6. Extraction par solvant :

Le principe de cette opération est de transférer dans une phase organique non miscible le métal ou le composé présent en phase aqueuse et que l'on veut séparer. Cette méthode est basée sur la différence de solubilité d'un composé (soluté) dans les deux phases non miscible.

Les types de solvants sont nombreux. Un certain nombre de critères sont à prendre en considération pour le choix du solvant le plus adapté :

- la sélectivité.
- la capacité d'extraction caractérisée par son coefficient de distribution.
- les caractéristiques physico – chimiques. Le solvant doit être non miscible dans la solution de lixiviation tout en permettant un mélange efficace. Ces étapes de séparation des deux phases doivent être faciles.
- la stabilité chimique vis-à-vis des différentes solutions avec lesquelles il est mis en contact.
- la protection de l'environnement par le choix de solvants moins polluants.

Les solvants peuvent être classés en quatre catégories :

Extractants de cations : ces solvants extraient des composés cationiques en libérant des protons. A titre d'exemple, l'extractant cationique PC 88A est utilisé par Kyung Ho Park [49] pour extraire le cobalt à partir d'un mélange qui contient le nickel et le cobalt suivant la réaction : $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{NaA}_{(\text{org})} + 2(\text{HA})_{2(\text{org})} \rightarrow \text{CoA}_2 \cdot 3\text{HA}_{(\text{org})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$. Le pH d'équilibre et compris entre 3.2 à 6.5 et le rendement est de 96%. On peut aussi prendre l'exemple de l'acide dialkyldithiophosphorique (HL) qui est utilisé par Karamatollah Razaei et Hashem Nadjate [50] pour séparer le nickel du zinc suivant la réaction suivante :

$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{HL}_{(\text{org})} \rightarrow \text{NiL}_{2(\text{org})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$. Le nickel est totalement complexé sous forme NiL_2 .

Extractants d'anions : ces solvants extraient les anions des acides oxygénés et des complexes métallo – anioniques.

Agents chélatants : ces agents sont des composés contenant des groupes fonctionnels hydroxyle et oxime, ils forment des ions complexes par chélation. Anna Grzeszczyk et Magdalena Regel – Rosocka [51] ont récupéré le zinc à partir d'un mélange de zinc (II), Fer (II) et Fer (III) dans un milieu chlorure par l'utilisation de dibutylbutylphosphonate (DBBP). Le DBBP forme un complexe avec le zinc (II) ce qui permet de le séparer. Ils ont réussi à récupérer environ 90% dans le cas où le rapport entre la phase organique et la phase aqueuse est égal à 1 et environ 100% si le rapport entre les deux phases est égale à 5.

Agents solvatants : l'extraction s'effectue par solvation non stœchiométrique d'espèces organiques électriquement neutres. On trouve comme agents solvatants : les alcools, éthers, cétones et esters, phosphates, phosphonates, phosphinates et oxyde de phosphine. Par exemple l'organo – phosphonique Cyanex272 a été utilisé par P. E. Tsakiridis et S. Agatzini – Leonardou [52]. Ils ont séparé l'aluminium en présence de cobalt, nickel et magnésium. Ils ont récupéré 99.5% d'aluminium en une seule étape d'extraction à $\text{pH} = 3$ et $T = 40^\circ\text{C}$.

V.1.5.7. Electrodeposition :

L'électrodeposition consiste à effectuer le dépôt d'un métal sur une électrode. Cette technique comporte deux opérations simultanées :

- la dissolution du métal ou du composé métallique utilisé comme anode.
- le dépôt du métal à la cathode constituée souvent d'une feuille mère du même métal.

A l'anode, seuls le métal à raffiner et les métaux plus électropositifs passent en solution. Les métaux plus nobles ne sont pas oxydés et se retrouvent sous forme de boue dans le compartiment anodique.

A la cathode, le métal à raffiner est déposé, les métaux plus électropositifs restent en solution.

Si la solution cathodique contient des métaux plus nobles que le métal à raffiner, il faut les éliminer par d'autres moyens (cimentation, précipitation, etc.) avant d'effectuer le dépôt électrolytique.

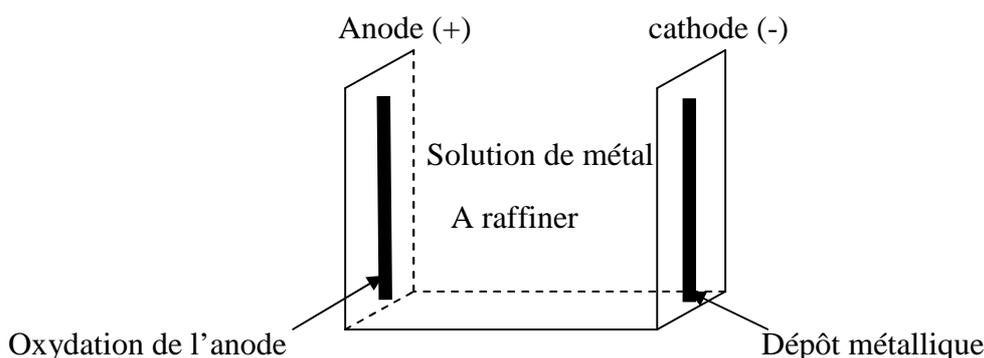


Figure (V.2) : principe de l'électrodeposition

L'électrodeposition peut être effectuée par le passage du courant à travers une électrode inerte. A titre d'exemple, F. Veglio et R. Quaresima [36] ont récupéré le cuivre et le nickel (à partir des boues qui proviennent de l'industrie électronique et galvanique) utilisant une électrode de platine. Ils ont déposé le cuivre dans un milieu acide ($\text{pH} = 2 - 2.2$) puis le nickel dans un milieu basique ($\text{pH} = 10.5$). Ils ont séparé sélectivement environ 95 – 100% de Cu et Ni.

V.1.6. Raffinage du métal :

Une fois le métal extrait, un raffinage est généralement nécessaire afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés.

Différentes techniques sont mises en œuvre ; les principales sont :

- la distillation qui sépare le métal des impuretés moins volatiles (cette technique est employée surtout pour le zinc).
- la voie électrolytique (électrodéposition).

V.2. Théorie cinétique et thermodynamique de la lixiviation acido – basique

Dans cette partie, on va faire une étude théorique de cinétique et thermodynamique de la lixiviation acido – basique. Cette étude a pour but de bien comprendre les différents aspects de la lixiviation que nous avons utilisés pour séparer les métaux.

V.2.1. aspect cinétique :

La vitesse de la réaction chimique est définie comme le nombre de moles transformées par unité de temps et de volume. Dans le cas d'une réaction faisant intervenir un solide, la réaction se produit à la surface du solide, donc la vitesse sera définie par unité de surface du solide. Cette vitesse est liée à la concentration et à la diffusion de la matière. L'agitation et l'état de surface jouent un rôle important.

La lixiviation est liée aussi à la surface spécifique, la vitesse spécifique de lixiviation, la différence entre la concentration de la solution saturée (C_s) et la concentration au moment t (C). L'équation qui décrit l'opération de lixiviation est :

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot A(C_s - C) \dots \dots \dots (1).$$

Où :

C_s : la concentration de la solution saturée (mol/lit).

C : la concentration de la solution en ion métallique au moment t (mol/lit).

A : la surface spécifique (cm^2).

K : coefficient de transport massique (vitesse spécifique de lixiviation).

t : temps de lixiviation (min).

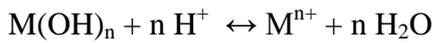
Dans le cas de petites molécules, on considère que la surface spécifique est constante, donc si on intègre l'équation N° (1), on trouve :

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C_s - C} = KA \int_0^t dt$$

$$\frac{C_s - C_0}{C_s - C} = e^{KAt} \dots \dots \dots (2).$$

C_0 : la concentration initiale de solvant.

Et on a la réaction de lixiviation :



Donc, la lixiviation de C mol/lit de M^{n+} nécessite la consommation de n C mol/lit de H^+ c'est-à-dire :

$$[H^+]_{con} = n (C - C_0) \dots \dots \dots (3).$$

La quantité de H^+ qui reste dans la solution au moment t est :

$$[H^+] = [H^+]_0 - n(C - C_0) + (CK_a)^{0.5} \dots \dots \dots (4).$$

Où : K_a : constante de dissociation d'acide ($M^{n+}/M(OH)_n$).

On a pu écrire l'équation N°(4) parce que on considère que, au moment t, la solution est composée d'un mélange d'acide fort de concentration est $[H^+] = [H^+]_0 - n(C - C_0)$ et un acide faible MX_n de concentration C donnée par $[H^+] = (CK_a)^{0.5}$.

On a la concentration de la solution saturée $C_s = \frac{[H^+]_0}{n}$. Si on remplace la valeur de C_s dans l'équation N° (2), on détermine une relation de la variation de la concentration de l'ion métallique dissout en fonction du temps :

$$C = \frac{[H^+]_0}{n} (1 - e^{-KA t}) + C_0 \cdot e^{-KA t} \dots \dots \dots (5).$$

Si on remplace la valeur de C à partir de l'équation N° (4) dans l'équation N° (3) on trouve la variation de pH en fonction de temps :

$$[H^+] = [H^+]_0 - n \left[\frac{[H^+]_0}{n} (1 - e^{-KA t}) + C_0 e^{-KA t} \right] + nC_0 + \left[K_a \left[\frac{[H^+]_0}{n} (1 - e^{-KA t}) + C_0 e^{-KA t} \right] \right]^{1/2} \dots (6)$$

Donc :

$$pH = -\log \left([H^+]_0 - n \left[\frac{[H^+]_0}{n} (1 - e^{-KA t}) + C_0 e^{-KA t} \right] + nC_0 + \left[K_a \left[\frac{[H^+]_0}{n} (1 - e^{-KA t}) + C_0 e^{-KA t} \right] \right]^{1/2} \right) \dots \dots (7)$$

Si la surface spécifique A est connue, on peut déterminer la constante K par la relation suivante :

$$K \cdot A = \frac{1}{t} \ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C}$$

$$\ln (C_s - C) = \ln (C_s - C_0) - K \cdot A \cdot t \dots \dots \dots (8)$$

Si on traçait la courbe $\ln (C_s - C) = f(t)$, on peut déterminer la constante KA à partir de la tangente à la courbe.

On peut aussi déterminer la constante en fonction du pH si on mesure la variation de pH au lieu de la variation de concentration comme suit :

On remplace $C_s = \frac{[H^+]_0}{n}$ dans l'équation N°(8) on trouve :

$$\ln [[H^+]_0 - nC] = \ln [[H^+]_0 - nC_0] - KA t \dots \dots \dots (9).$$

Si $C_0 = 0$, donc l'équation N°(9) devient :

$$\ln [[H^+]_0 - nC] = \ln [[H^+]_0] - KAt \dots \dots \dots (10).$$

On a de l'équation N°(4) :

$$C = \left[\frac{\frac{\sqrt{K_a}}{n} + \sqrt{\frac{K_a}{n^2} - \frac{4([H^+] - [H^+]_0 - nC_0)}{n}}}{2} \right]^2$$

On remplace la valeur de C dans l'équation N°(9) :

$$\ln \left[[H^+]_0 - n \left[\frac{\frac{\sqrt{K_a}}{n} + \sqrt{\frac{K_a}{n^2} - \frac{4([H^+] - [H^+]_0 - nC_0)}{n}}}{2} \right]^2 \right] = \ln [[H^+]_0 - nC_0] - KAt \dots \dots (11).$$

La majorité des constantes des acides $M^{n+}/M(OH)_n$ sont dans l'ordre de 10^{-6} , donc on peut les négliger dans l'équation N°(9), on trouve :

$$\ln [[H^+] - nC_0] = \ln [[H^+]_0 - nC_0] - KAt \dots \dots \dots (12).$$

On transforme le log népérien en log décimal on trouve :

$$\text{Log} [[H^+] - nC_0] = \text{Log} [[H^+]_0 - nC_0] - KAt/2.303 \dots \dots \dots (13)$$

En plus, si $C_0 = 0$ on aura :

$$pH = pH_0 - \frac{KAt}{2.303} \dots \dots \dots (14).$$

donc on peut déterminer la valeur de K, soit par le tracé de la courbe de l'équation N°(12) : $\ln[H^+]=f(t)$, soit par la courbe de l'équation N°(14) : $pH=f(t)$.

A partir de cette étude théorique, on conclut que pour dissoudre m g d'un hydroxyde qui contient N mole d'hydroxyle $[OH^-]$, on a besoin de N mole des ions $[H^+]$. Si on utilisait 1 litre d'une solution acide de concentration $[H^+]_0$ où $([H^+] < [H^+]_0)$ on obtient une solution saturée de concentration : $C_s = N/n$ (mol/lit), et sa valeur de pH égale à :

$$pH = 1/2(pH_0 - pK_a + \text{Log}n).$$

La vitesse augmente avec l'augmentation de la quantité de $[H^+]_0$

V.2.2. aspect thermodynamique :

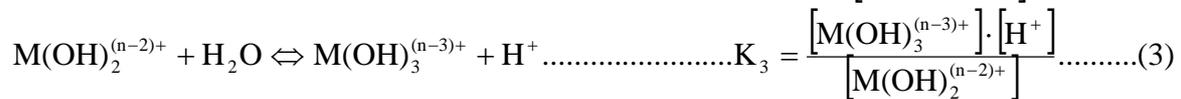
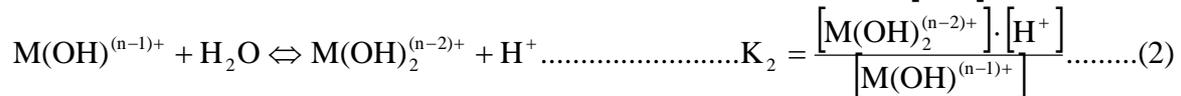
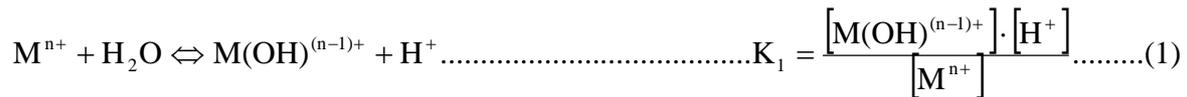
En tenant compte uniquement des formes complexes hydroxyde, la solubilité S_M est exprimée par:

$$S_M = ([M] + \sum [M(OH)_i])_{sat} = [M]_{sat} \cdot \alpha M(OH)$$

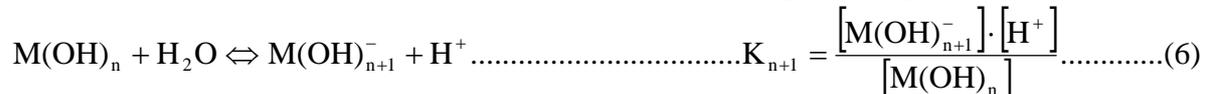
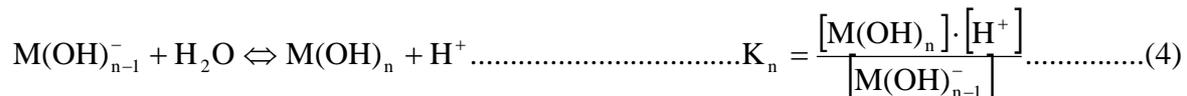
$$\Rightarrow \log S_M = 14z - pK_s - zpH + \log \alpha M(OH)$$

L'addition de $\log \alpha M(OH)$, variable en fonction du pH, à la droite exprimant la variation de $\log [M]_{\text{sat}}$ permet de tracer le diagramme de variation de $\log S_M$ en fonction du pH (diagramme de solubilité conditionnelle).

La plupart des réactions de dissolution se font dans le milieu acide par l'utilisation des acides forts : (HCl, HNO₃, H₂SO₄) ou un mélange de ces acides. Le choix dépend du type et de la composition du précipité. Cette méthode est applicable surtout sur les hydroxydes métalliques, les minerais métalliques et aussi les boues industrielles. D'après la définition de "LEWIS" des acides et des bases il y a une extraction de l'ion métallique du composé par le proton dans le milieu acide et une fixation d'OH⁻ ou O²⁻ pour donner un complexe aqueux dans un milieu basique selon les réactions suivantes :



.....



Avec l'application de la loi de conservation de la matière on obtient :

$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}]_L + [M(OH)^{(n-1)+}] + [M(OH)_2^{(n-2)+}] + \dots + [M(OH)_n] + [M(OH)_{n+1}] + \dots + [M(OH)_L^{(n-L)}]$$

$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}]_L \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n \dots K_L}{[H^+]^L} \right] \dots\dots\dots (9)$$

$$[M^{n+}]_L = [H^+]^n \cdot \frac{K_s}{10^{-npK_e}} \dots\dots\dots (10)$$

En substituant la valeur de $[M^{n+}]_L$ de l'équation (10) dans l'équation (9) on trouve:

$$[M^{n+}]_T = [H^+]^n \cdot \frac{K_s}{10^{-npK_e}} \cdot \alpha_{M(OH)} \dots \dots \dots (11)$$

ou

$$\alpha_{M(OH)} = \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n \dots K_L}{[H^+]^L} \right]$$

$$\alpha_{M(OH)} = \left[1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2} + 10^{npH-pK_1-pK_2-\dots-pK_n} + 10^{LpH-pK_1-pK_2-\dots-pK_n-\dots-pK_L} \right]$$

Dans ce qui suit les valeurs des constantes dans le cas des hydroxydes :

Ni(OH)₂: n=2, L=3, pK_s=17.

$$[Ni^{2+}]_T = 10^{11-2pH} \cdot \alpha_{Ni(OH)}$$

Fe (OH)₃: n=3, L=3, pK_s=37.9.

$$[Fe^{3+}]_T = 10^{46.1-3pH} \cdot \alpha_{Fe(OH)}$$

Co (OH)₂: n=2, L=4, pK_s=14.4

$$[Co^{2+}]_T = 10^{13.6-2pH} \cdot \alpha_{Co(OH)}$$

Le tableau (1) représente les valeurs des log $\alpha_{M(OH)}$ pour les métaux en fonction de pH :

Tableau (1) : les valeurs des log $\alpha_{M(OH)}$ pour métaux en fonction de pH :

| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------------------------|---|---|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| Log $\alpha_{Co^{2+}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0.4 | 1.1 | 2.2 | 4.2 | 7.2 | 10.2 |
| Log $\alpha_{Ni^{2+}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0.7 | 1.6 | | | |
| Log $\alpha_{Fe^{3+}}$ | 0 | 0 | 0 | 0.4 | 1.8 | 3.7 | 5.7 | 7.7 | 9.7 | 11.7 | 13.7 | 15.7 | 17.7 | 19.7 | 21.7 |

On peut facilement calculer log $[M^{n+}]_T$ en fonction du pH, les valeurs sont représentées dans le tableau (2):

Tableau N°(2) : log $[M^{n+}]_T$ en fonction du pH

| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Log $[Ni^{2+}]$ | 11 | 9 | 7 | 5 | 3 | 1 | -1 | -3 | -5 | -6.6 | -8.3 | -9.4 | | | |
| Log $[Co^{2+}]$ | 13.6 | 11.6 | 9.6 | 7.6 | 5.6 | 3.6 | 1.6 | -0.4 | -2.3 | -4 | -5.3 | -6.2 | -6.2 | -5.2 | -4 |
| Log $[Fe^{3+}]$ | -9.9 | -12.9 | -15.9 | -18.5 | -20.1 | -21.2 | -22.2 | -23.2 | -24.2 | -25.5 | -26.2 | -27.2 | -28.2 | -29.2 | -30.2 |

Ces résultats sont représentés dans le diagramme suivant :

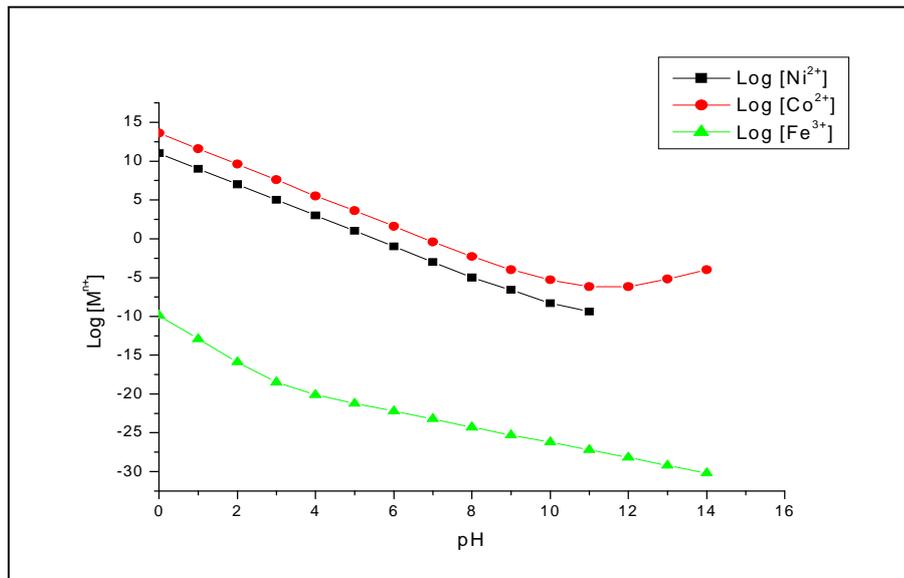


Figure (V.3) : diagramme Log S en fonction de pH pour le fer, le cobalt et le nickel.

A partir de ces diagrammes, on remarque qu'on peut éliminer le fer sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ par augmentation du pH jusqu'à 4 en agitant pour oxyder le fer (II) au fer(III). On peut, aussi, séparer le Co^{2+} et Ni^{2+} en milieu basique sachant que le cobalt se redissout par formation des hydro complexes tandis que le nickel ne se redissout pas.

Rappelons que les hydroxydes de zinc et d'aluminium se redissolvent aussi en milieu alcalin.

V.3. HYDRA MEDUSA : étude et exploitation :

V.3.1. HYDRA MEDUSA :

HYDRA MEDUSA (**M**ake **E**quilibrium **D**iagrams **U**sing **S**ophisticated **A**lgorithms) est un logiciel libre disponible sur Internet qui trace les diagrammes de différents équilibres chimiques en solution (acide-base, redox, précipitation et complexation). Il est basé sur les valeurs des constantes d'équilibres de formation, les coefficients stœchiométriques des réactions correspondantes et la concentration totale d'élément à étudier.

HYDRA est un programme qui crée les fichiers de données. Il utilise les données de base des constantes d'équilibre. Ces fichiers de données sont utilisés par MEDUSA pour tracer le diagramme d'équilibre correspondant.

V.3.2. Les différents équilibres et diagrammes d'HYDRA MEDUSA :

On peut tracer avec ce logiciel différents types de diagrammes : fraction, logarithmique, de solubilité et de prédominance des espèces.

Ces diagrammes sont basés sur les équilibres suivants :

- Acido – basique (pH).
- Oxydo – réduction (ΔE , ϵ).
- Complexation (ML_n).
- Solubilité (Log S)
- Distribution des espèces en fonction du pH (de 0% à 100%).

Les sources des constantes d'équilibres et les auteurs de HYDRA MEDUSA sont représentés dans l'annexe

PARTIE II :
PARTIE EXPERIMENTALE

V.4. Partie expérimentale :

V.4.1. aspect cinétique :

Dans cette partie on va comparer la solubilité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en fonction du temps avec celle de CuO . On met une masse de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou CuO dans 100 ml de H_2SO_4 et on mesure l'évolution du pH et de la masse solubilisée en fonction du temps.

V.4.1.1. Matériels et produits :

- Acide sulfurique Cheminova H_2SO_4 96 % d = 1.84.
- des hydroxydes synthétiques de nickel et de cuivre préparés dans le laboratoire (la méthode de préparation se trouve dans l'annexe).
- pH – mètre modèle : PHM240 pH/IONMETRE. Radiometer analytical.
- Spectrophotomètre UV – Visible modèle : PERKIN – ELMER lambda 1.
- Un agitateur magnétique modèle : KMO2 électronique. JANKE&KUNKEL IKA – WERK. La vitesse est de 750 tour/min.

V.4.1.2. Procédure :

On met m g d'hydroxyde dans 100 ml d'acide sulfurique de pH = 1.08 [0.5 ml d'acide de H_2SO_4 concentré et l'eau distillée jusqu'à 100 ml]. La vitesse d'agitation est constante (750 rot/min.). On mesure le pH et la quantité d'hydroxyde dissoute en fonction du temps. Les résultats sont représentés sur les figures (V.4, V.5, V.6 et V.7) :

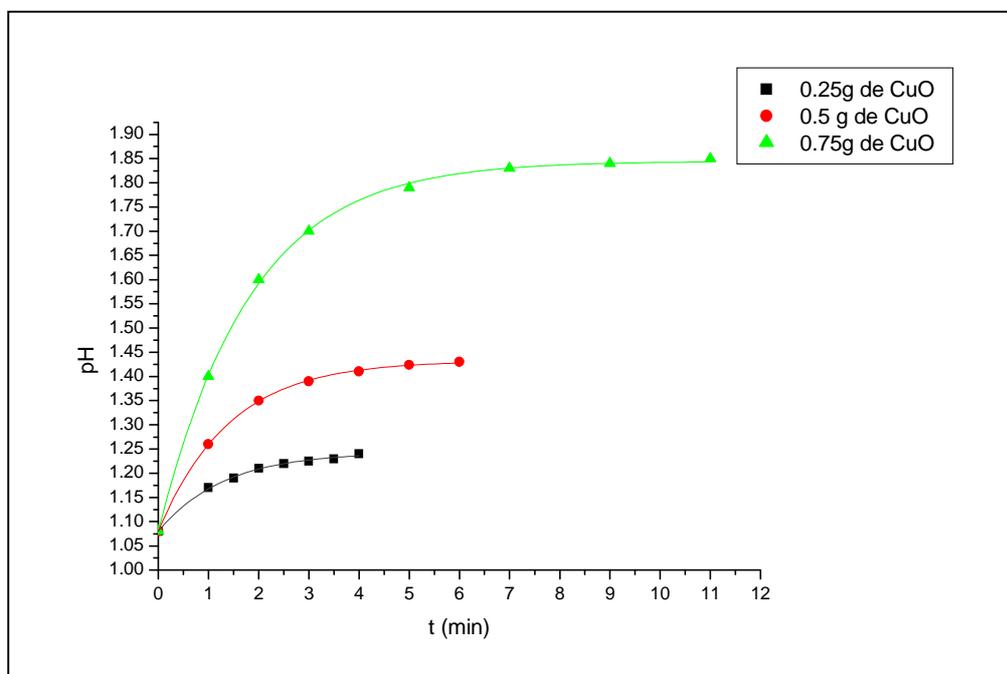


Figure (V.4) : variation de pH en fonction du temps lors de la lixiviation du cuivre dans H_2SO_4 pH = 1.08 (m=0.25, 0.5 et 0.75g de CuO).

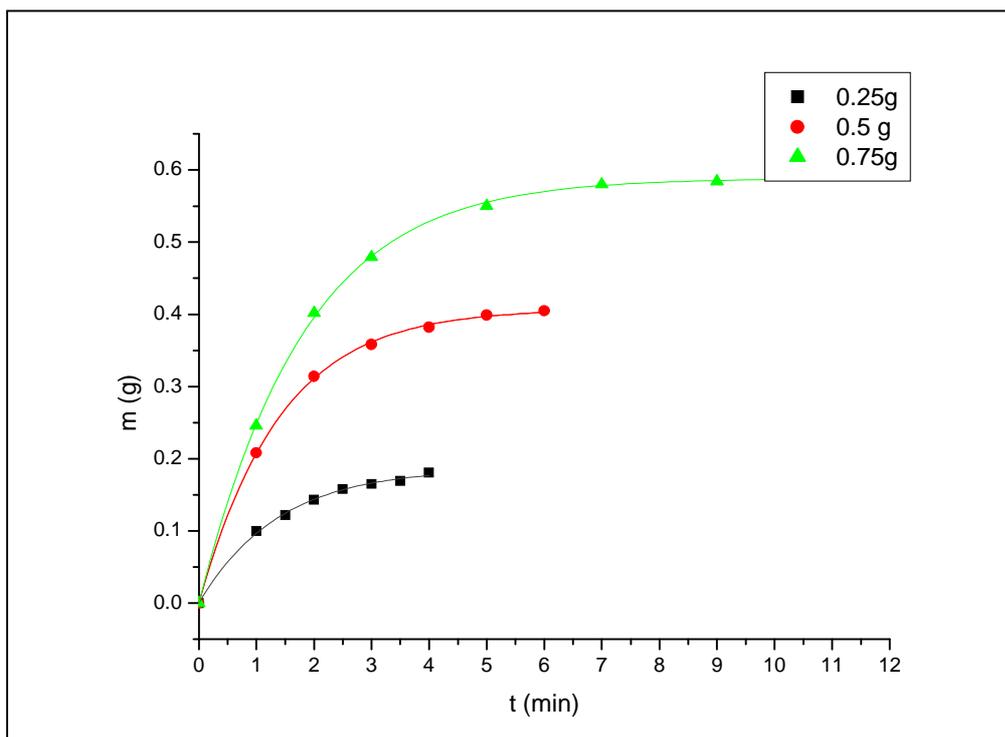


Figure (V.5) : variation de la masse de cuivre lors de la lixiviation de cuivre dans H_2SO_4 pH = 1.08 ($m=0.25, 0.5$ et $0.75g$ de CuO).

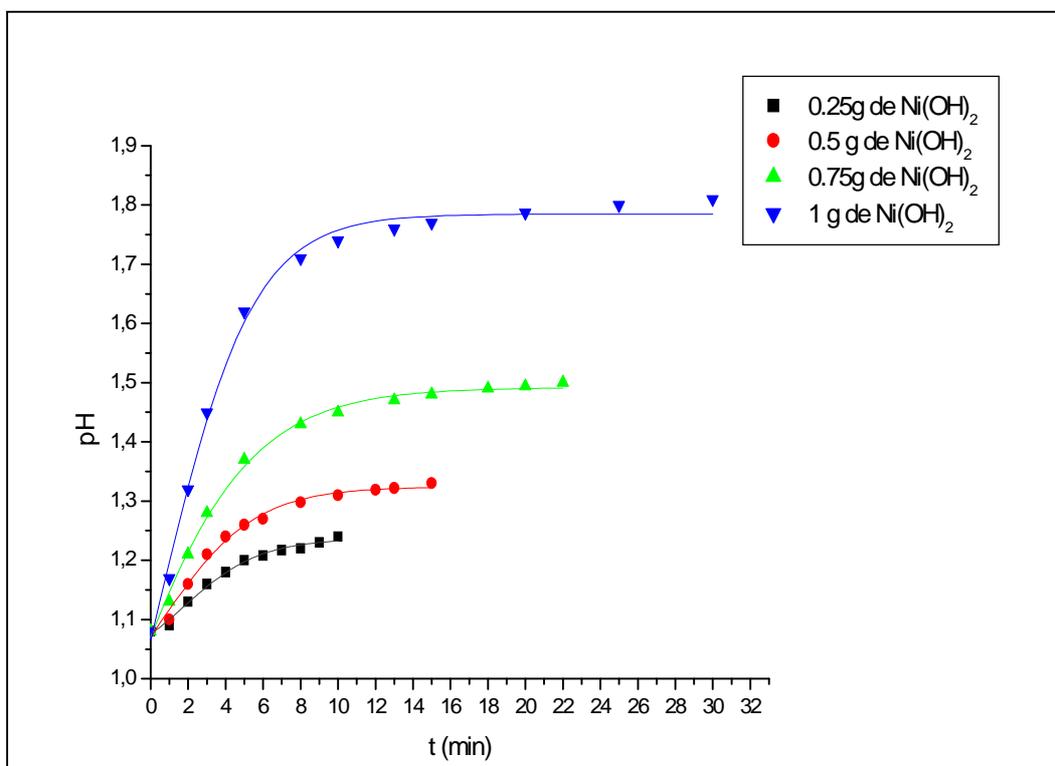


Figure (V.6) : variation de pH en fonction du temps lors de la lixiviation du nickel dans H_2SO_4 pH = 1.08 ($m=0.25, 0.5, 0.75$ et $1g$ de $Ni(OH)_2$).

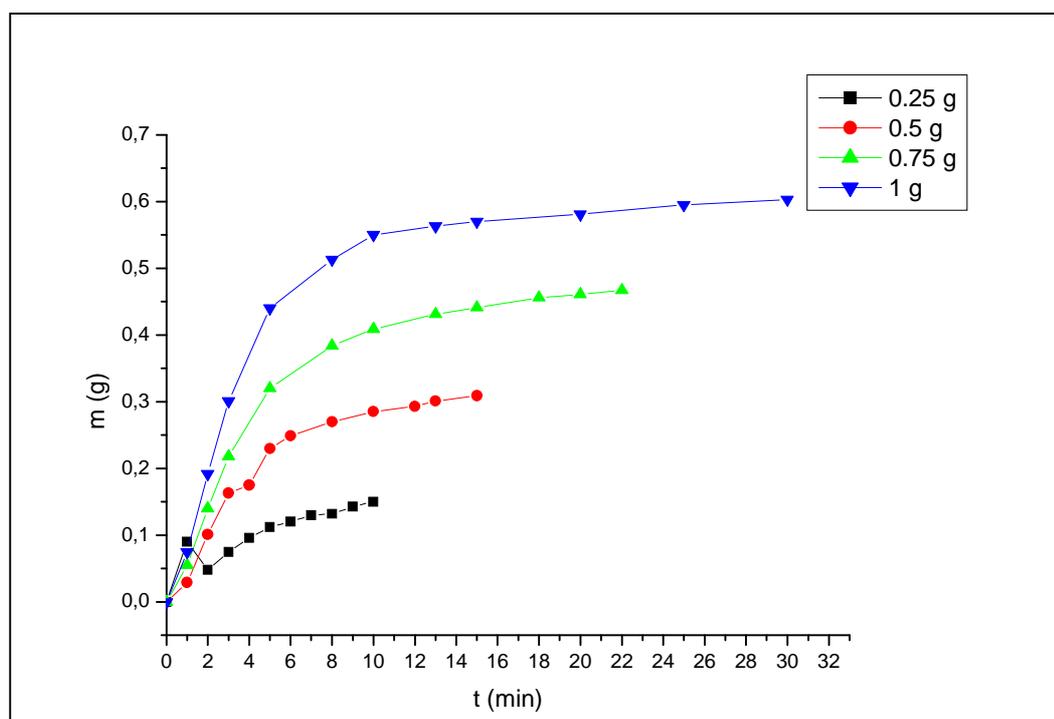


Figure (V.7) : variation de la masse de nickel lors de la lixiviation de nickel dans H_2SO_4 pH = 1.08 ($m=0.25, 0.5, 0.75$ et 1 g de $Ni(OH)_2$).

V.4.1.3. Résultats et discussions :

A partir de ces courbes on constate que la vitesse de solubilisation de l'oxyde de cuivre est plus grande que celle de l'hydroxyde de nickel malgré que CuO est plus soluble que $Ni(OH)_2$ ($pK_{sNi(OH)_2} = 17$, $pK_{sCuO} = 19.9$) et la basicité de CuO est faible par rapport à celle du nickel [$pK_a(Ni^{2+}/Ni(OH)_2) = 8.9$; $pK_a(Cu^{2+}/CuO) = 6.85$]. Cette différence est due à la différence des structures de ces hydroxydes. La structure de l'hydroxyde de nickel est cristalline par contre celle du cuivre est colloïdale. Ce résultat a été déjà démontré dans le travail de R. Salhi [53].

Cette différence entre les vitesses de solubilisation de ces 2 hydroxydes nous permet de séparer ces métaux.

V.4.2. Séparation du Cobalt, du nickel et du fer :

Dans cette partie, on va utiliser la précipitation et la redissolution sélective pour séparer les métaux suivants : cobalt, nickel et fer. On utilise aussi la dialyse par membrane cationique pour récupérer l'excès de $NaOH$ qui provient de la redissolution dans le milieu basique.

V.4.2.1. Matériels et produits :

- Acide sulfurique Cheminova H_2SO_4 96 % $d = 1.84$.
- Hydroxyde de sodium Merck $NaOH$ 98 %.
- Echantillon d'une boue métallique synthétique composé de 35 % de cobalt, 25 % de nickel et 40 % de fer (la méthode de préparation est représentée dans l'annexe).
- pH – mètre modèle : PHM240 pH/IONMETRE. Radiometer analytical.
- Spectrophotomètre UV – Visible modèle : PERKIN – ELMER lambda 1.

- Un agitateur magnétique modèle : KMO2 électronique. JANKE&KUNKEL IKA – WERK. La vitesse est de 750 rotation/min.

- La cellule de dialyse (voir chapitre dialyse).

V.4.2.2. Mode Opérateur :

On met 0.5 g de la boue $[\text{Co}(\text{OH})_2\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_3]$ dans 100 ml d'acide sulfurique (pH = 0.5) et on agite pendant 1 heure et 30 minutes puis on filtre. Une grande quantité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ se transforme en hydroxyde cobaltique $\text{Co}(\text{OH})_3$ qui est insoluble dans H_2SO_4 , donc on peut éliminer le $\text{Co}(\text{OH})_3$ par filtration, puis le fer par augmentation de pH par NaOH jusqu'à 3 – 4 sous forme d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ il nous reste donc que Ni^{2+} et Co^{2+} .

Pour séparer Ni^{2+} et Co^{2+} on se base sur la précipitation et la redissolution sélectives en milieu basique. On augmente le pH jusqu'à 7-8 pour assurer la précipitation totale de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_2$. Si on continue d'ajouter NaOH jusqu'à pH = 12 l'hydroxyde de cobalt est redissout sous forme d'hydrocomplexes $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ (bleu) par contre l'hydroxyde de nickel reste solide donc on le sépare du cobalt par filtration.

Après la séparation de Ni^{2+} et Co^{2+} on peut appliquer la dialyse par membrane cationique pour récupérer l'excès de NaOH. On mesure la variation de pH en fonction du temps dans les deux compartiments.

On a suivi les différentes étapes par la spectrophotométrie. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

| Le métal | Fe^{3+} | Ni^{2+} | Co^{2+} |
|---|------------------|------------------|------------------|
| La quantité dissoute dans l'acide (g/l) | 1.27 | 0.828 | 0.158 |
| La quantité qui ne se dissout pas | 0.00125 | ≈ 0 | / |
| Quantité dissoute dans l'excès de NaOH | / | / | 0.142 |

V.4.2.3. Dialyse de NaOH :

On peut aussi utiliser la dialyse par membrane échangeuse de cations pour récupérer l'excès de NaOH. Les ions Na^+ vont traverser la membrane cationique suivi par le transport des ions OH^- (fuite d'ions OH^-).

Compartiment N° 1 : solution de cobalt avec un excès de NaOH de pH = 11.70

Compartiment N° 2 : eau distillée pH = 6.7.

On mesure la variation de pH en fonction du temps dans les deux compartiments. Les résultats sont représentés sur la figure N°(V.8). T = 30°C.

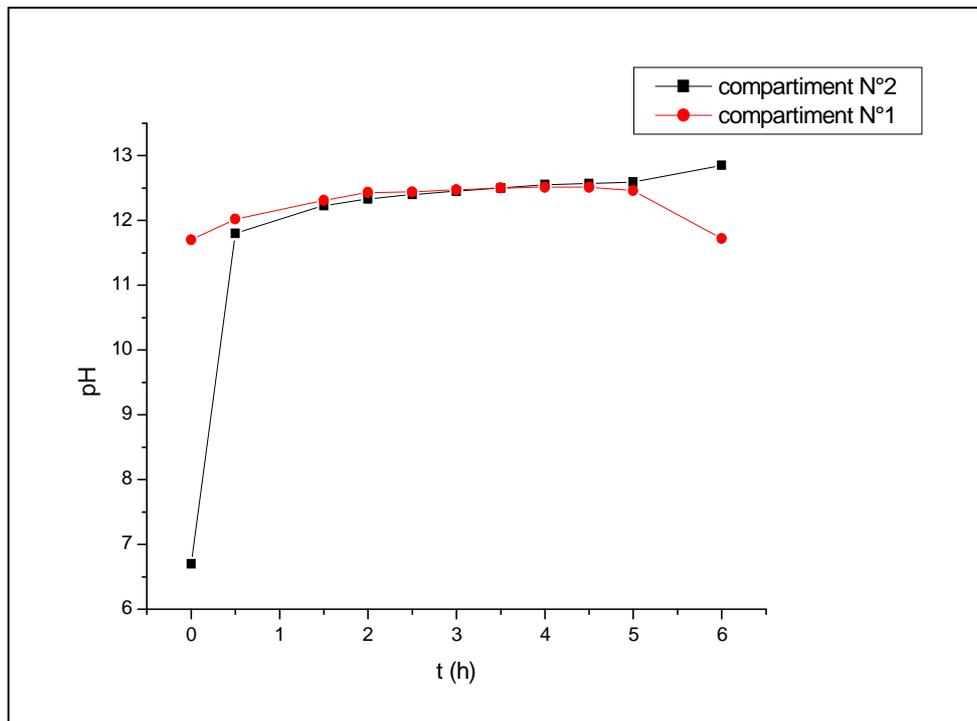


Figure (V.8) : l'évolution de pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de NaOH dans le système NaOH/Co(OH)₃⁻.

V.4.2.4. Résultats et discussions :

Dans nos conditions, on peut séparer le mélange Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺ et Fe³⁺ par précipitation et redissolution sélectives. Premièrement, on élimine le Co³⁺ par filtration puis le fer (III) par précipitation à pH 3-4, et finalement le nickel par précipitation à pH ≈ 7 et la partie non précipitée du cobalt (bivalent) par redissolution en milieu basique à pH ≈ 12.

La figure (N°V.9) représente la solubilité de Co(OH)₃ en fonction du pH. On remarque que l'hydroxyde cobaltique Co(OH)₃ est très peu soluble (<10^{-3.3} M) même à des valeurs de pH très basses.

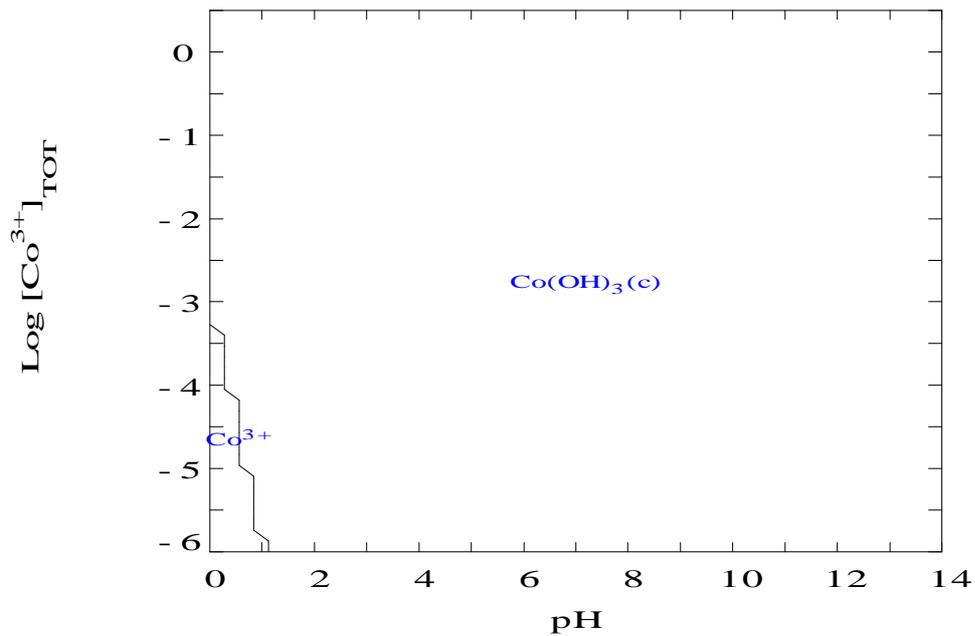


Figure (V.9) : diagramme de solubilité de Co(OH)_3 en fonction du pH

La figure N°(V.10) présente la prédominance des espèces du nickel en fonction du pH. Ce diagramme montre que, dans notre cas $[\text{Ni}^{2+}] = 0.014\text{M}$, le nickel précipite sous forme d'hydroxyde à pH environ 6.5 et ne se redissout pas en milieu basique (ne forme pas d'hydrocomplexes).

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 14.00 \text{ mM}$$

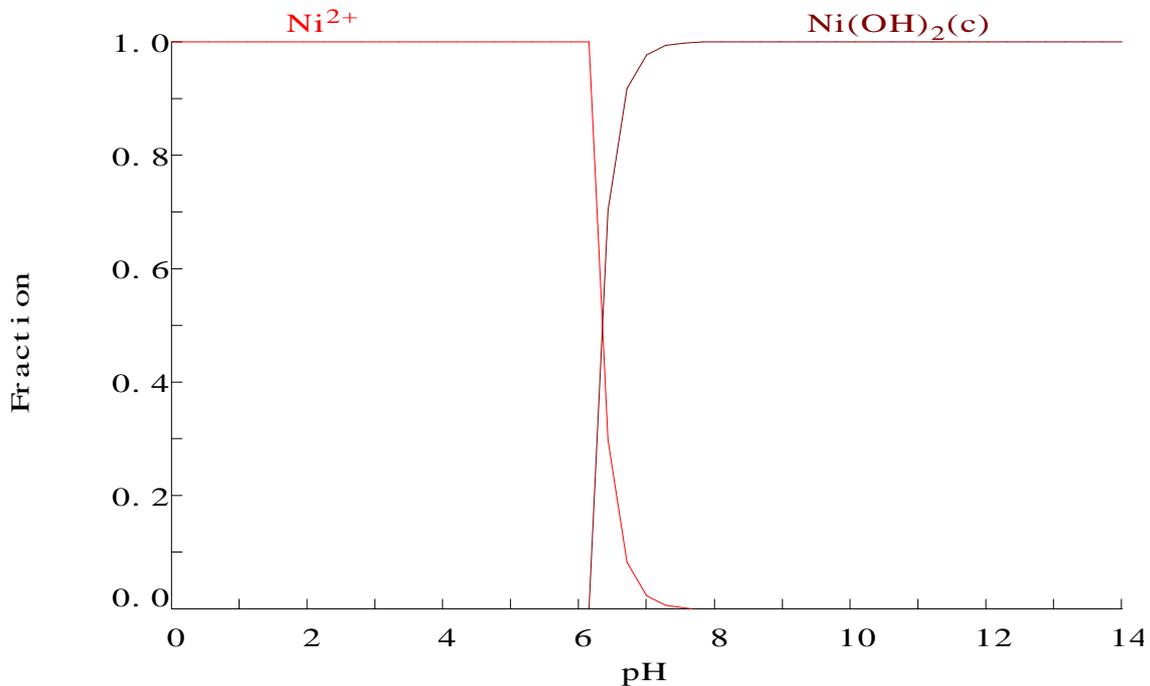


Figure (V.10) : la prédominance des espèces du nickel en fonction du pH

L'étape de la dialyse par membrane cationique nous permet de récupérer l'excès d'hydroxyde de sodium NaOH. Au cours de la dialyse on remarque un changement de couleur de la solution de cobalt du bleu au jaune – brun. Ce changement de couleur est dû à la transformation de Co(OH)_2 (bleu) en hydroxyde cobaltique Co(OH)_3 (jaune – brun) sous l'effet de l'agitation en présence de l'air suivant la réaction :



La figure N°(V.11) (le diagramme E – pH) représente les différentes espèces du cobalt. On peut remarquer que Co(OH)_2 est transformé en Co(OH)_3

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.68 \text{ mM}$$

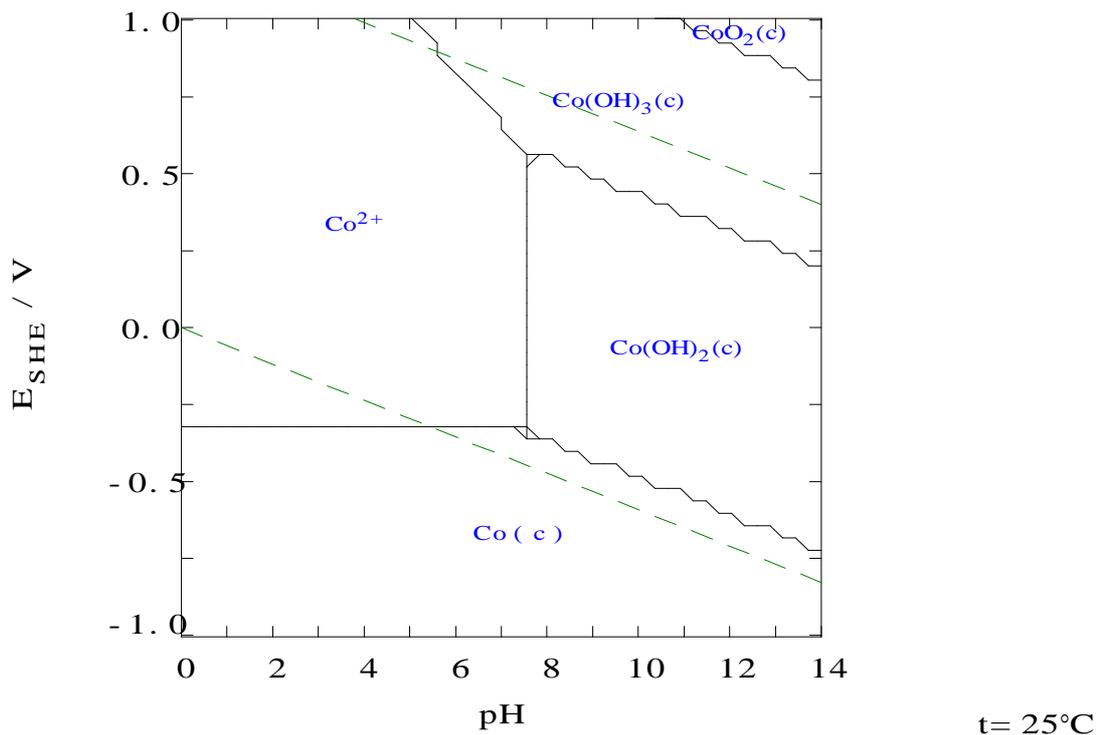


Figure (V.11) : diagramme E – pH de cobalt.

L'hydroxyde cobaltique Co(OH)_3 ne forme pas d'hydrocomplexes, ce qui explique l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du temps dans le compartiment N°(1). Les hydrocomplexes du cobalt (II) libèrent les OH^- pendant la formation de Co(OH)_3 donc le pH va augmenter un certain moment puis il diminue à cause de la diffusion de NaOH à travers la membrane cationique. En résumé le cobalt bivalent, sous forme d'hydrocomplexes, est oxydé par l'oxygène de l'air (suite à l'agitation) en cobalt trivalent aisément précipitable. La libération et la diffusion de 2 OH^- expliquent les variations du pH dans les 2 compartiments.

Cette procédure est schématisée dans la figure (V.12) :

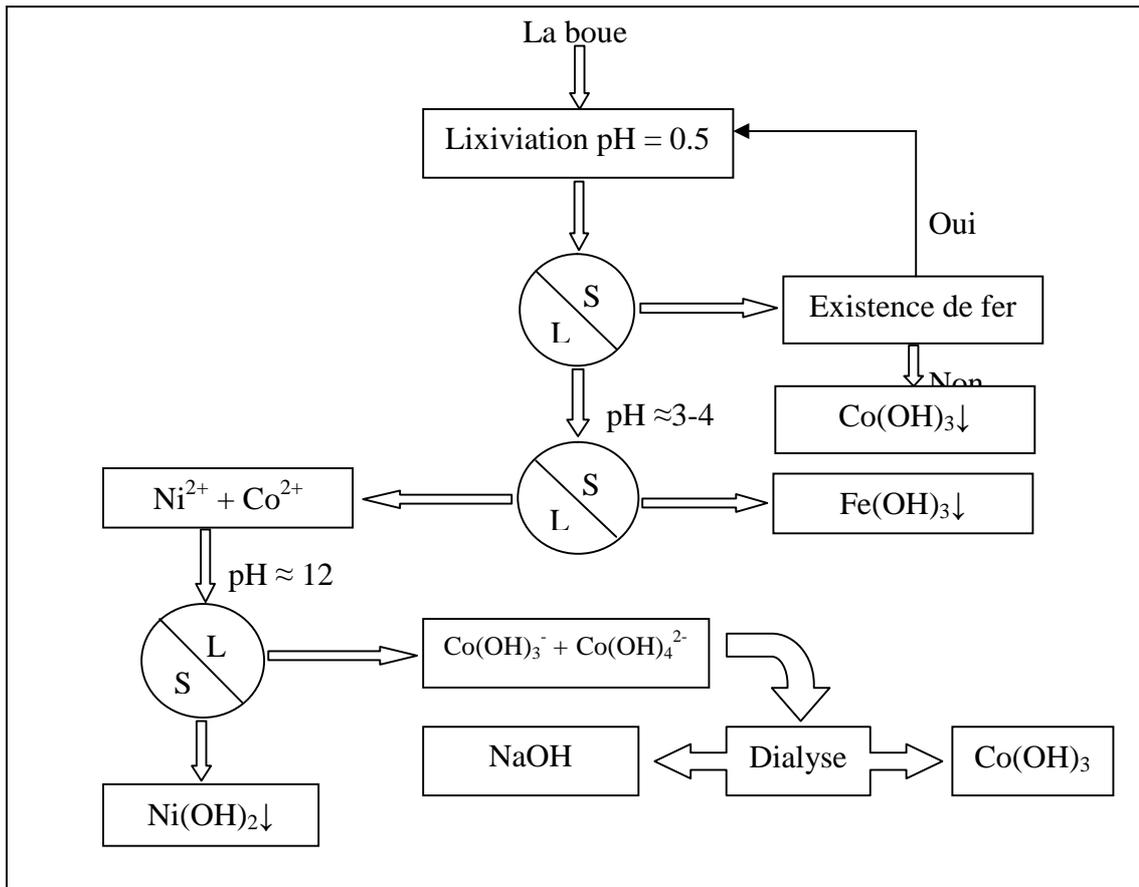


Figure (V.12) les différentes étapes de la procédure de séparation de Fe, Ni et Co

V.4.3. Séparation du fer, du cuivre, du cobalt et du zinc :

Dans cette partie, on va utiliser certains procédés de l'hydrométallurgie (précipitation, cémentation par le zinc et échange d'ions sur résines) ainsi que la complexation des ions zinc en milieu chlorure; pour séparer le mélange des métaux suivants : cobalt, cuivre, zinc et fer.

En ce qui concerne la complexation par les chlorures, on a utilisé le logiciel (HYDRA - MEDUSA) pour déterminer les conditions optimales de la séparation.

V.4.3.1. Matériels et produits :

- L'acide sulfurique Cheminova H_2SO_4 96%, $d=1.84$.
- L'hydroxyde de sodium Merck NaOH.
- Chlorure de sodium NaCl Panreac.
- Boue synthétique 30% fer, 25% zinc, 25% cobalt et 20% cuivre $[Co(OH)_2Fe(OH)_3CuOZn(OH)_2]$.
- une plaque de zinc.
- Un agitateur magnétique modèle : KMO2 électronique. JANKE&KUNKEL IKA – WERK. La vitesse est de 750 tours/min.
- Spectrophotomètre UV – Visible modèle : PERKIN – ELMER lambda 1.
- pH – mètre modèle : PHM240 pH/IONMETRE. Radiometer analytical.
- Résine anionique (échangeuse d'anions faiblement basique) de type : MERCK de capacité 5 m éqg/L.

V.4.3.2. Mode Opérateur :

- On met 1.6 g de la boue (0.3g de fer, 0.25 g de zinc, 0.25 g de cobalt et 0.2 g de cuivre) dans 100 ml d'acide sulfurique de $\text{pH} = 0.3$ pendant 1 heure et 30 minutes.
- On filtre pour éliminer $\text{Co}(\text{OH})_3$ qui est insoluble dans l'acide sulfurique. Après la filtration la solution est verte (le fer est jaune, le zinc est transparent, le cobalt et le cuivre sont bleus).
- On applique la dialyse acide pour récupérer l'excès d'acide sulfurique.
- On augmente le pH de la solution par NaOH 2N jusqu'à environ 4 pour éliminer le fer sous forme d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Après la filtration la solution est bleue (le zinc est transparent, le cobalt et le cuivre sont bleus).
- Pour séparer le cuivre du mélange, on utilise la cémentation par un morceau de zinc. On immerge une plaque de zinc (la masse de zinc doit être en excès). Après quelques minutes on remarque la déposition du cuivre (rouge). On enlève le morceau de zinc qui reste puis Cu par filtration. Après la filtration la solution est bleue clair (le zinc est transparent, le cobalt est bleu).
- On ajuste le pH de la solution à environ 3-4. On ajoute 6 g de NaCl pour complexer le zinc et on agite quelques minutes.
- la dernière étape est la séparation du zinc par résines anioniques. Les différentes étapes de cette séparation sont :
 - la régénération de la résine par NaOH 5% (100 ml).
 - rinçage par H_2O jusqu'à la disparition totale de NaOH.
 - On met la solution en contact avec la résine qui se trouve dans une colonne pendant quelques minutes.
 - la régénération de cette résine par NaOH 5%, nous permet de récupérer le zinc fixé sur la résine.

V.4.3.3. Résultats et discussion :

Après ces différentes étapes, on peut résumer les résultats obtenus dans le tableau suivant :

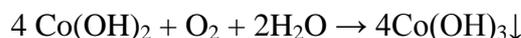
| L'étape | Espèce récupérée | Quantité initiale (g) | Quantité finale (g) | Pourcentage de récupération(%) |
|---|-------------------------|---|-----------------------|--------------------------------|
| Lixiviation+filtration | Co^{3+} | 0.25 | 0.16 | 64 |
| Dialyse acide | H_2SO_4 | $\text{pH} \sim 0.45$ | $\text{pH} \sim 0.69$ | 65 |
| Précipitation à $\text{pH} \sim 4$ +filtration | Fe^{3+} | 0.3 | 0.212 | 70.66 |
| Cémentation par Zn+filtration | Cu^{2+} | 0.2 | 0.179 | 89.5 |
| Milieu chlorure+résine anionique | Co^{2+} | 0.09 | 0.063 | 70 |
| Régénération de la résine | Zn^{2+} | 0.25+0.19g provient de la cémentation | 0.264 | 60 |

On va discuter ces résultats étape par étape :

1) Lixiviation acide de la boue :

La première étape de ce procédé est la lixiviation acide de la boue. Les différents hydroxydes : $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et l'oxyde CuO sont solubilisés dans l'acide sulfurique.

Au cours du temps, l'hydroxyde de cobalt se transforme en hydroxyde cobaltique $\text{Co}(\text{OH})_3$ suivant la réaction suivante :



Le précipité $\text{Co}(\text{OH})_3$ est insoluble dans l'acide sulfurique (voir le diagramme N°1) mais il est dissout dans un mélange de cet acide et H_2O_2 ou NaNO_2 (réduction de Co^{3+} en Co^{2+}). Donc dans cette étape on peut éliminer $\text{Co}(\text{OH})_3$ par filtration. 64% du cobalt est éliminé sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_3$ et le reste reste dissout dans l'acide sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

2) Dialyse acide :

Après la lixiviation des hydroxydes métalliques, un excès de H_2SO_4 reste en solution. L'utilisation de la dialyse à travers une membrane anionique nous permet de récupérer une grande quantité de cet excès 65% (voir chapitre dialyse).

3) Précipitation du fer :

La précipitation sélective est utilisée surtout pour séparer les espèces cationiques de valence élevée telles que Fe^{3+} .

Le tableau suivant compare les solubilités des différents métaux du mélange (Co, Zn, Cu et Fe) ce qui nous permet de prévoir les conditions de la séparation

| Métal | Réaction | PKs | pH de début de précipitation (10^2 M) | pH de fin de précipitation (10^2 M) |
|-------|--|-------------------|---|---|
| Fe | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ | 38 | 2.5 | 4.5 |
| Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ | 17.4 | 6.4 | 8.9 |
| Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ | 18.8 à 19.9 (CuO) | 5.2 | 8.5 |
| Co | $\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow$ | 14.4 | 7.7 | 9.5 |

On constate que le fer (III) peut être séparé sous forme d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ si on ajustait le pH à environ 4 (voir la figure N°1). Si la boue contient le fer(II), on peut le transformer en fer (III) par agitation en présence d'air.

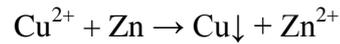
Yan Wang et Chun Shan Zhou [34] ont utilisé la précipitation pour séparer le fer (III) mais par ajout de carbonate de sodium à pH = 3.5 et T = 95°C. Ils ont pu séparer le fer du zinc, du cuivre et du cadmium.

4) Cimentation du cuivre :

La cimentation par Zn est employée pour précipiter, sous forme métallique, certains éléments plus électronégatifs que le zinc comme le cuivre. On a les réactions suivantes :



On remarque que ΔE^0 est élevé (1.1V) donc la réaction entre Zn et Cu^{2+} est spontanée et complète :



5) Résine échangeuse d'ions :

Après la précipitation du fer et la cimentation du cuivre, il nous reste que Co^{2+} et Zn^{2+} à séparer. Pour séparer ces deux cations, on utilise un milieu chlorure pour former les complexes ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} et CoCl^+ . Les conditions de complexation (pH, $[\text{Cl}^-]$) sont déterminées par le logiciel HYDRA MEDUSA.

Utilisant HYDRA MEDUSA, on trace les diagrammes suivants :

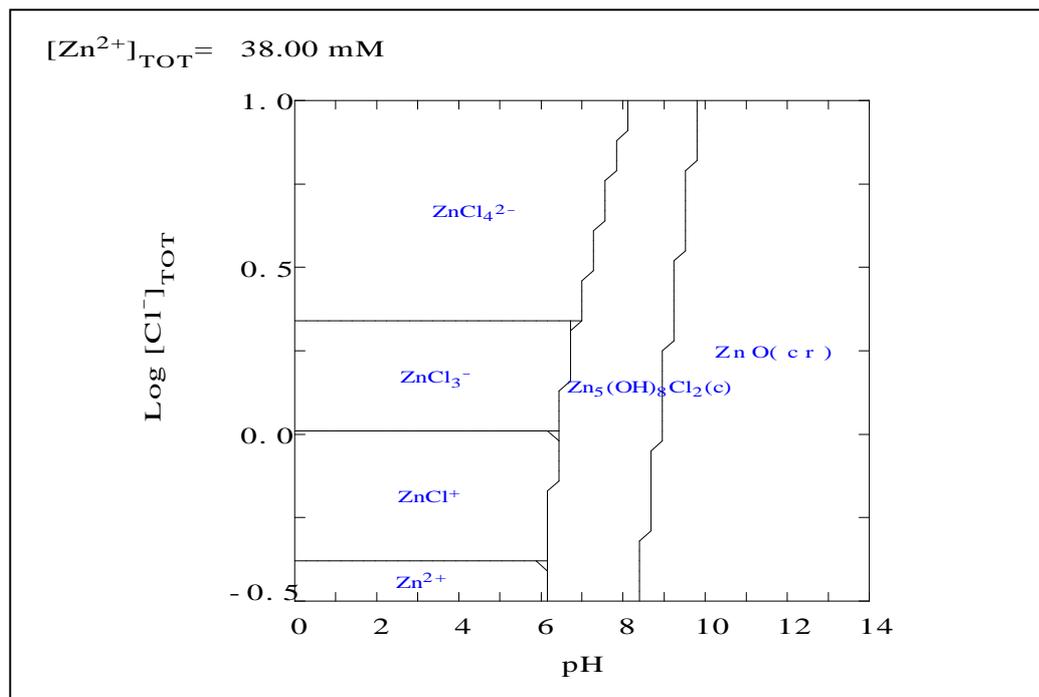


Figure (V.13) : diagramme de distribution des espèces du zinc dans un milieu chlorure.

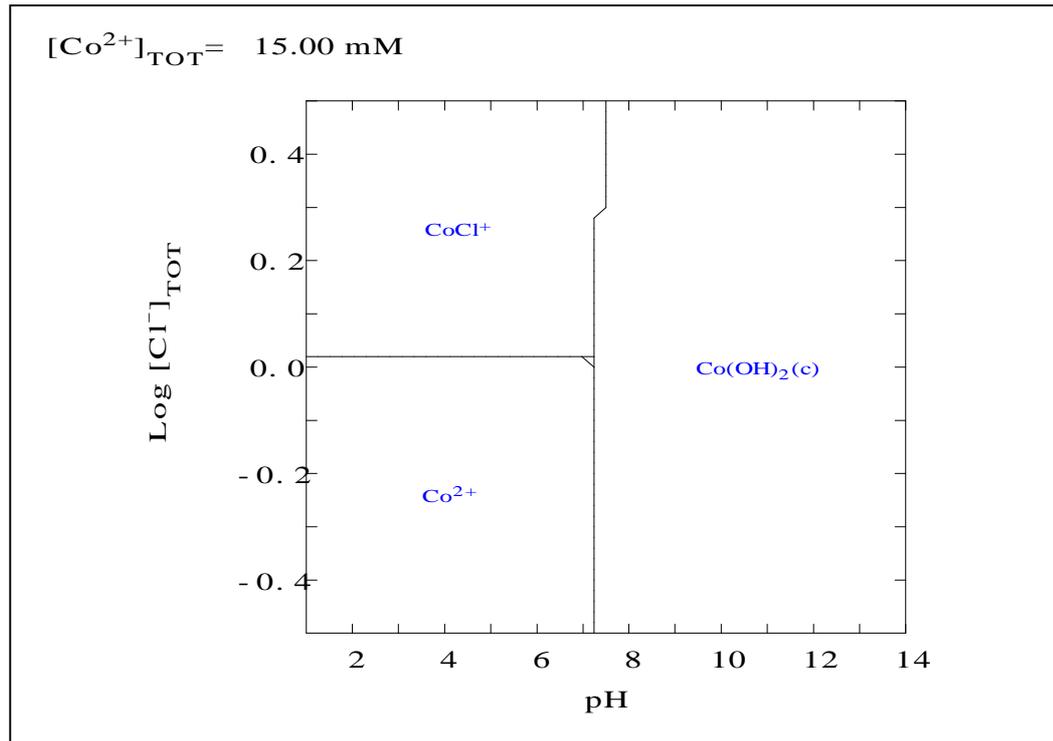


Figure (V.14) : diagramme de distribution des espèces de cobalt dans un milieu chlorure.

A partir de ces diagrammes, on constate qu'en milieu acide/chloruré ($[\text{Cl}^-] > 2.3 \text{ M}$) les complexes formés ont des charges différentes ($\text{ZnCl}_3^- + \text{ZnCl}_4^{2-}$ et CoCl^+). Donc on peut les séparer par différentes méthodes : électrodialyse, résines échangeuses d'ions, etc. Les réactions de complexation de ces ions sont les suivantes :



Les charges différentes des complexes formés dans le milieu chlorure, nous permettent de séparer le zinc par utilisation d'une résine échangeuse d'anions. Donc les complexes du zinc négativement chargés sont fixés sur la résine, par contre le cobalt sort de la colonne. Puis on peut récupérer le zinc par régénération de la résine par l'hydroxyde de sodium.



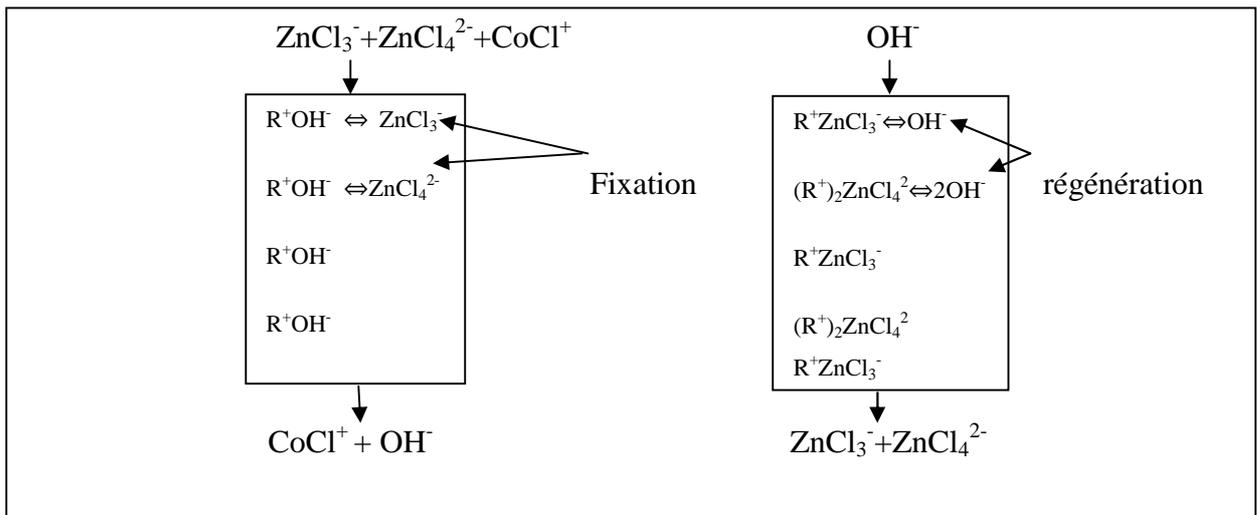


Figure (V.15) : fixation des complexes du zinc et régénération de la résine anionique pendant la séparation de zinc.

Cette procédure est largement utilisée en hydrométallurgie. A titre d'exemple : Yan Wang, Chunshan Zhou [54] ont utilisé les résines anioniques pour séparer le zinc du cobalt dans les conditions de $pH = 4$ et $[Cl^-] = 2 \text{ mol/l}$; ils ont réussi à récupérer environ 94 %. J.S Liu, X.Y. Chen, Z.L. Guo, Y.C. Hu, C.P. Liu, Y.Z. Sun [55] ont utilisé les résines pour séparer le mélange d'In (III), Ga (III) et Zn (II) à différents pH (2 et 3).

Dans une publication récente, Alenjendro. R Alonso [56] a utilisé l'HYDRA MEDUSA pour tracer les courbes de prédominance des espèces de Ag et Cu dans un milieu ammoniacal – thiosulfate afin de préciser les conditions de séparation de ces deux métaux.

La figure (V.16) présente les différentes étapes de la procédure de séparation

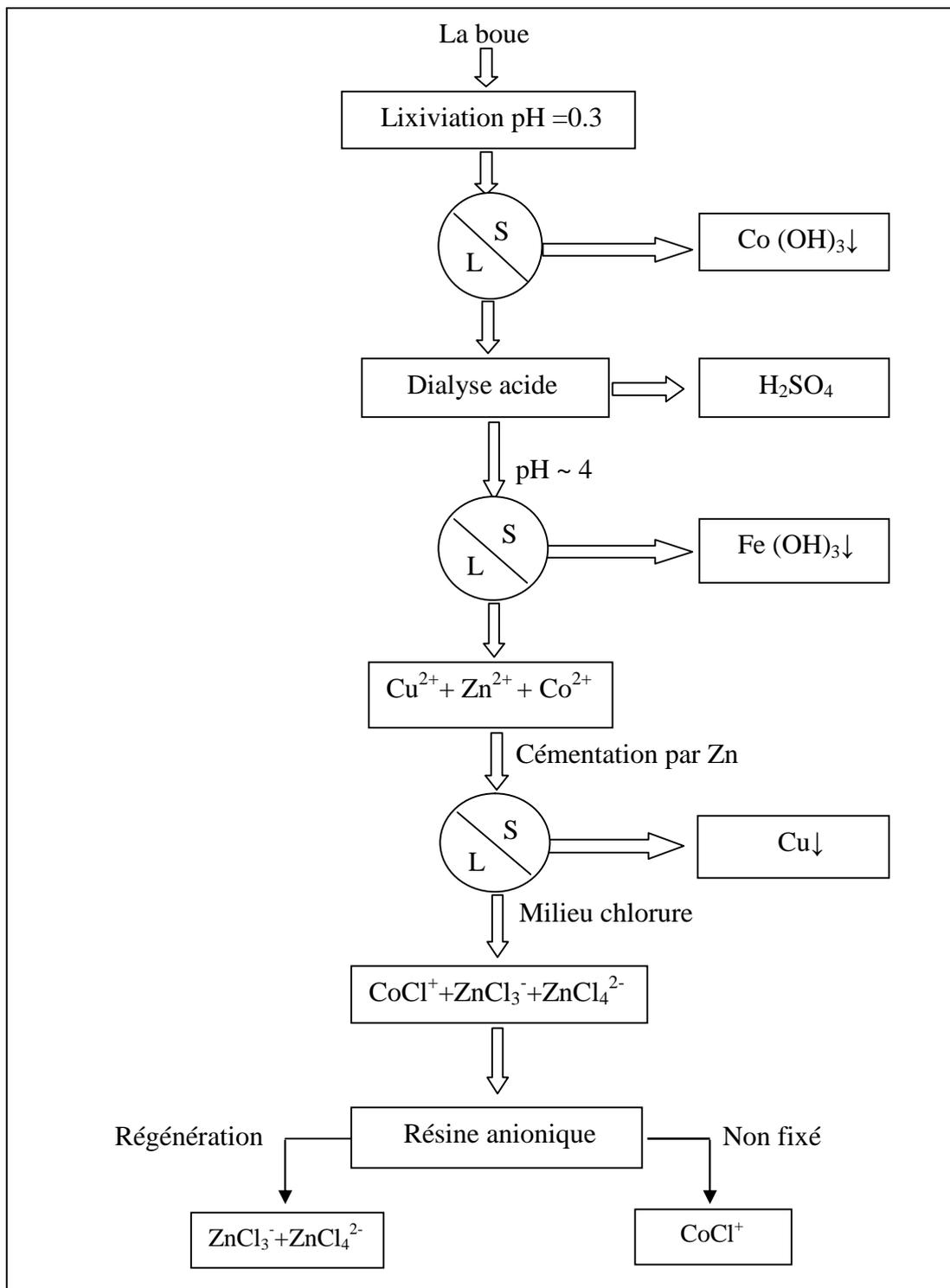


Figure (V.16) : les différentes étapes de la procédure de séparation de Fe, Cu, Zn et Co.

V.5. Conclusion :

La valorisation des métaux nécessite une étape de lixiviation utilisant un excès de l'agent lixiviant. La récupération de cet excès (la dialyse dans notre cas) est fortement souhaitable.

Pour l'étape de séparation des métaux, on a utilisé plusieurs méthodes analytiques. Dans la première partie, on a séparé Fe, Ni et Co par lixiviation et précipitation sélective des hydroxydes métalliques. Dans la deuxième partie on a utilisé : la lixiviation, la précipitation, la cémentation, la complexation et les résines échangeuses d'anions pour séparer Fe, Cu, Zn et Co. Les méthodes utilisées sont très simples, facile à appliquer et peu onéreuses.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a porté sur la valorisation des boues d'hydroxydes métalliques issues des industries de traitements de surfaces (nickelage, cuivrage, ...).

Nous avons particulièrement étudié les thématiques suivantes :

- l'analyse de la composition des boues par spectrophotométrie.
- la lixiviation, acide ou basique des boues, et la récupération de l'excès de lixiviant par dialyse diffusionnelle.
- l'étude théorique des équilibres en solution et l'application d'un logiciel, HYDRA-MEDUSA, pour prévoir et optimiser les séparations des métaux.
- l'application de techniques hydrométallurgiques confirmées (complexation par les chlorures , échange d'ions , cémentation ,...) pour valoriser les métaux .

Les principaux résultats de cette recherche sont :

- les boues d'hydroxydes métalliques s'accumulent dans beaucoup d'usines algériennes. Mal gérées, mal stockées, elles constituent un danger réel pour l'environnement.
- La spectrophotométrie dans le visible a permis de caractériser la boue de manière simple et efficace. On peut prévoir les interférences possibles métal-métal.

-La dialyse diffusionnelle a donné d'excellents rendements de récupération des acides et des bases de lixiviation qui peuvent être aisément recyclés. Dans nos conditions, on peut récupérer les pourcentages suivants :

- 43.65 % d'acide sulfurique sans agitation après 48 heures
- 42.05 % par dialyse successive sans agitation après 14 heures.
- 90.21 % avec agitation après 48 heures.
- 85.42 % par dialyse successive avec agitation après 14 heures

Cette opération nous permet de recycler l'excès d'acide donc, de diminuer le coût de traitement des boues et éviter l'étape de neutralisation par une base.

-La complexation de Zn^{++} par les chlorures a permis de récupérer ce métal sélectivement par échange ionique.

-Une étude théorique préalable des équilibres (diagrammes de répartition,...) et l'utilisation du logiciel HYDRA-MEDUSA ont permis de prévoir les conditions optimales de la séparation. Ils permettent aussi des économies importantes en essais de laboratoires inutiles .A titre d'exemple la complexation par les chlorures est clairement visualisée : les complexes du zinc sont négatifs et ceux du cobalt sont positifs permettant ainsi de choisir l'échange ionique pour la séparation des 2 métaux.

-Une application directe et efficace des techniques classiques : cémentation de Cu par Zn.

Nous espérons que ce travail sera un jalon dans le domaine de la récupération des boues métalliques dans les industries métallurgiques.

En perspectives nous prévoyons l'application de la dialyse sur des lixivants plus sélectifs et plus coûteux (H_3PO_4 , ...).

REFERENCES :

- [1] : SALHI Ramdhane, "analyse et récupération des métaux des boues de traitement de surface ", Thèse De Magister, université de Constantine, Algérie (1995).
- [2] : Jean RIGAUD, Louis – Marie GIRARD, « Traitement de surfaces : Epuration des eaux », Agence de l'Eau Rhône – Méditerranée – Corse, 1998.
- [3] : James W. Moore ; «Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities. », Springer – Verlag, New York.1991.
- [4] : Bill Mc Cutcheon ; «Nikel » ; Division des matériaux métalliques, Secteur des minéraux et des métaux. Canada. Décembre 2004.
- [5] : Gunnar Nordberg ; « les metaux : proprietes chimiques et toxicite. » ; encyclopedie de securite et de sante d.u travail.
- [6] : Valérie DESJARDIN ; « Réduction du chrome (VI) par la souche *sterptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué. », thèse de doctorat, Ecole doctorale de chimie de lyon.2002.
- [7] : ZYGMUNT MARCZENKO, «Spectrophotometric determination of elements» Lelles Horwood, Chichester, UK, (1986).
- [8] : Francis Rouessac, Annick Rouessac, « Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes», 6^e édition, Dunod, Paris (2004).
- [9] : SKOOG, WEST, HOLLER, « Chimie analytique», traduction et révision scientifique de la 7^e édition américaine par Claudine Buess – Herman, Josette Dauchot – Weymeers et Freddy Dumont,(1997) .
- [10] : Gaston CHARLOT, « Les réactions chimiques en solution aqueuses et caractérisations des ions», Masson (1983).
- [11] : M.Di Benedetto, «Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation», Dossier SAM 1997 « Les métaux lourds. ».Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint Etienne.
- [12] : J.RODIER, «L'Analyse De l'eau : Eaux Naturelles, Eaux Résiduairees, Eau De Mer » 6^e édition, Bordas, Paris (1978).
- [13] : V.Alexéev. «Analyse Quantitative» ,4^e édition revue, éditions MIR.MOSCOU (1980).
- [14] : A. Walsh, « atomic absorption spectroscopy and its applications old and new. » CSIRO, Division of chemical physics, P, O, Box 160, Clayton, Victoria, Australia, 1997.
- [15] : C.Smith – Heifje, « Atomic spectroscopy : Atomic Absorption, Atomic Emission and related optical technic. », Geochemical Analysis of Enviromental Materiels, Spring 2004.
- [16] : DECHELETTE Micael, PALVADEAU Sylvain, »mise en place d'une campagne de prelevement projet ecodyn », universite de Toulon,du Var, Faculté des sciences et techniques,Maîtrise de chimie, 2003/2004.
- [17] : Dr.Thomas G.Chasteen, «Atomic Absorption Spectroscopy. », Departement of chemistry, Sam Houston State University, Huntsville, Texas 77341.copyright 2000.

- [18] : William T, Jerry Winberry, Jr, «determination of metals in ambient particulate matter using atomic absorption (aa) spectroscopy. » Center Of Environmental Research Information, Office Of Research and Development, U.S.Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268. June 1999.
- [19] : K.H, «Simultaneous multielement atomic absorption spectroscopy. », Iowa State University, Ames, IA, 50001.
- [20] : CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, Détermination des métaux assimilables : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante ou plasma d'argon, MA.200 – Mét. Ass.1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2005.
- [21] : Axe. «Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint – Etienne, »Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : fluorescence X
- [22] : Jean PASTOR, Anne – Marie PAULI, «Dialyse », université d'Aix Marseille.II, Technique de l'ingénieur.
- [23] : Z.Palaty, A. Zakova, «Séparation of H_2SO_4 + $ZnSO_4$ mixture by diffusion dialyse. », Desalination 169(2004)277 – 285.
- [24] : Z.Palaty, A. Zakova, «Séparation of H_2SO_4 + $CuSO_4$ mixture by diffusion dialyse. », Desalination B114(2004)69 – 74.
- [25] : Azzedine ELMIDAOU, Ahmed Toufik Cherif, Jean Molenat, Claude Gavach, «Transfer of H_2SO_4 , $NaSO_4$ and $ZnSO_4$ by dialysis through an anion exchange membrane. », Desalination 101(1995)39 – 46.
- [26] : Jinki Jeong, Min – Seuk Kim, Byung – Sukim, Soo – Kyung Kim, Won – baek Kim, Jea – chum lee, « Recovery of H_2SO_4 from waste acid solution by a diffusion dialysis method . «Journal of Hazardous Materials B124(2005)230 – 235.
- [27] : Suk Jung Oh, Seung – Hyeon Moon, Thomas Davis, « Effects of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acids. », Journal of Membrane Science 169(2000)95 – 105.
- [28] : Marcel Mulder, «Basic Principles of Membrane Technology», Kluwer Academic Publishers, London, 1998.
- [29] : Azzedine ELMIDAOU, «nouvelles membranes a permeation ionique pour la recuperation des acides miniraux “, these de coctorat, universite de mohamed v, MAROC, 1991.
- [30] : Zdenek Palaty, Alena Zakova, «Apparent diffusivity of some inorganic acids in anion – exchange membrane.» Journal of Membrane science 173(2000) 211_223.
- [31] : Douglas R. Olsen, Charles D.Blumen Schein, «New approach for acid recovery. », Green Technology Group ,1999.
- [32] : Belala Yahia, « la dissociation de l'eau en electrodialyse. », thèse de Magister, université de Batna.
- [33] : TANG Jian – Jun, ZHOU Kang – gen, ZHANG Qi – xiu, « sulfurique acide recovery from rare earth sulphate solution by diffusion. », Trans. Nonferrous Met.Soc.China 16(2006)951 – 955.
- [34] : Yan Wang, Chun Shan Zhou ; «Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. » ; Hydrometallurgy 63 (2002) 225 – 234.

- [35] : Miskufova. A, Havlik. T, Lambertova. M, Ukasik. M ; «Hydrometallurgical route for copper, zinc and chromium recovery from galvanic sludge. », Acta Metallurgica Slovaca, 12, 2006, (293 – 302).
- [36] : F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini ; «Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowining. » Waste Management 23 (2003) 245 – 252.
- [37] : B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, S. Venkates Wara Rao, P. Radhika ; «Solvent extraction and séparation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni – Cd batteries using commercial organo – phosphorus extractants. » ; Hydrometallurgy 77 (2005) 253 – 261.
- [38] : Linyong Feng, Xianwan Yang, Qing Fung Shen, Mingli Xu, Bingjie Jin ; «Pelletizing alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores. » ; Hydrometallurgy, volume 89, Issues 3 – 4, Decembre 2007.
- [39] : RAMDANE Salhi, Kamel Eddine BOUHIDEL ; «A Rigorous Calculation Method for Determining Potentiel – pH Diagrams in Metal – ammonia – water systems. » ;Asian Journal of Chemistry, Vol 17, Nos. 1 (2005) 245 – 258.
- [40] : P.K. Andrew Hong, Chelsea Li, Shankla K. Banerji, Yangmei Wang ; «Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability. » ; Journal of Hazardous Materials B94 (2002) 253 – 272.
- [41] : Jack Selby, L. G. Twidwell ; «Th Recovery and Recycle of Mercury from chloro – alkali plant waste water sludge. » ; Universal Dynamics Ltd, Decembre 2006.
- [42] : Nanwen Zhu, Lehua Zhang, Chunjie Li, Chunguang Cai ; «Recycling of spent nickel – cadmium batteries based on bioleaching process. » ; Waste Management 23 (2003) 703 – 708.
- [43] : S. Picher, P. Drogui, R. Guay, J.F. Blais ; «Waste water sludge and pig manure used as culture media for bioleaching of metal sulphides. » ; Hydrometallurgy 65 (2002) 177 – 186.
- [44] : A. Dib, L. Makhoulf ; «Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cadmium from sulfate industrial solution containing copper : Part I : Onto rotating zinc electrode disc. » Chemical Engineering Journal, Volume 130, Issue 1, 15 May 2007.
- [45] : GASTON RIVERIN ; « Purification de l'aluminium par cristallisation fractionnée. » ; Mémoire présenté à l'université du QUÉBEC, juin 1993.
- [46] : J. Jandova, K. Lisa, H. Vu, F. Vranka ; «Separation of copper and cobalt – nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules. »Hydrometallurgy 77 (2005) 75 – 79.
- [47] : T. FUKUTA, H. MATSUDA, F. SETO, K. YAGISHITA ; «sulfuration treatment of Electroplating Waste water for Selective Recovery of copper, zinc et nickel Resource. » ; Global Nest Journal, Vol 8, No 2,2006.
- [48] : R. K. Biswaw, H. P. Singha ; « purified Cyanex 272 : Its interfacial adsorption and extraction characteristics towards iron (III). » ; Hydrometallurgy xx (2006) xxx – xxx.
- [49] : Kyung Ho Park, B. Ramachandra Reddy, Sun Hee Jung, D. Mohapatra ; «Transfer of cobalt and nickel from sulphate solutions to spent electrolyte through solvent extraction and stripping. » ; Separation and Purification Technology xxx (2006) xxx – xxx.

- [50] : Karamatollah Rezaei, Hushem Nedjate ; « Diluent effect on the distribution ratio and separation factor of Ni(II) in the liquid – liquid extraction from aqueous acidic solutions using dibutyldithiophosphoric acid. » ; Hydrométallurgy 68 (2003) 11 – 21.
- [51] : Anna Grzeszczyk et Magdalena Regel – Rosocka ; « Extraction of Zinc(II), iron(II) and iron(III) from chloride media with dibutylbutylphosphonate. » ; Hydrometallurgy 86 (2007) 72 – 79.
- [52] : P. E. Tsakiridis et S. Agatzini – Leonardou ; « Solvant extraction of aluminium in the presence of cobalt, nickel and manganese from sulphate solutions by Cyanex 272. » Hydrometallurgy 80 (2005) 90 – 97.
- [53] : SALHI Ramdhane, « analyse et récupération des métaux des boues de traitement de surface », Thèse De Magister, université de Constantine, Algérie (1995).
- [54] : Yan Wang, Chunshan Zhou ; « Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. » ; Hydrometallurgy 63 (2002) 225-234.
- [55] : J.S Liu, X.Y. Chen, Z.L. Guo, Y.C. Hu, C.P. Liu, Y.Z. Sun ; « Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin » ; Hydrometallurgy xx(2006) xxx-xxx.
- [56] : Alejandro R. Alonso, Gretchen T. Lapidus, Ignacio Gonzalez, « A strategy to determine the potential for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate solutions. » ; hydrometallurgy 85 (2007) 144 – 153.
- [57] : André CHESNE, Dominique PAREAU, « métallurgie extractive : hydrometallurgie », m2 235, Technique De L'ingénieur 7 – 1988.
- [58] : Laurent RIZET, Pierre – Emmanuel CHARPENTIER, « Métallurgie extractive : hydrométallurgie. », M2 235, TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, Traité Matériaux Métalliques.
- [59] : V. Alexéev. « Analyse Quantitative », 4^e édition revue, éditions MIR. MOSCOU (1980).
- [60] : François Aulas, Michel Rumeau, Bernard Tyburce ; « Techniques d'hydrométallurgie appliquées à la récupération des métaux dans les effluents. » ; centre universitaire de Savoie, 1980.
- [61] : E. Radha Krishnan, Philip W. Utrecht, Avi N. Patkar, Jeffrey S. Davis, Steve G. Pour, Mary E. Foerst ; « recovery of metals from sludges and wastewaters. ». noyes data corporation. USA 1993.
- [62] : B. TREMILLON, « Electrochimie, analytique et réaction en solution. » MASSON, 1993.

Annexe

I. Dosage du fer :

I-1 : Les réactifs :

- hydroxylamine hydrochlorure $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 10%
- solution tampon $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$
40g d'acétate d'ammonium dans 50 ml d'acide acétique concentré et on complète le volume jusqu'à 100 ml par l'eau distillée.
- solution 1-10 phenanthroline : 0.5g de chlorure 1-10 phenanthroline hydraté dans 100 ml d'eau distillée.
- solution standard du fer (100 mg/l)
0.5g de chlorure de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à dissoudre dans 1l d'eau distillée.
- solution fille de fer 2mg/l ; dilution de la solution mère.

I-2 : La procédure :

Dans 9 fioles jaugées de 100 ml on met (0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50ml) de solution standard de fer (2mg/l) puis on ajoute (50, 49, 48, 45, 40, 35, 30, 25,0ml) d'eau distillée successivement et 2ml du solution tampon dans chaque fiole et aussi 1ml de $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 10% et 2ml de 1-10 phenanthroline, et on laisse les fioles 15 min à l'obscurité avant la lecture.

I-4 : La détermination de λ_{max} :

On prend trois solutions à différentes concentrations (0.4, 0.8, 2mg/l) et on mesure la variation de l'absorbance on fonction du la longueur d'onde, les résultats sont cités dans le tableau N° (1).

Tableau (1) : l'absorbance de 3 différentes solutions de complexe de 1,10 phenanthroline de fer (II) en fonction de la longueur d'onde.

| λ (nm) | 470 | 480 | 490 | 500 | 505 | 510 | 515 | 520 | 525 | 530 | 540 | 550 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.4mg/l | 0.106 | 0.106 | 0.105 | 0.108 | 0.108 | 0.109 | 0.101 | 0.099 | 0.094 | 0.086 | 0.069 | 0.055 |
| 0.8mg/l | 0.210 | 0.213 | 0.215 | 0.219 | 0.220 | 0.227 | 0.220 | 0.211 | 0.196 | 0.180 | 0.131 | 0.094 |
| 2mg/l | 0.483 | 0.500 | 0.503 | 0.518 | 0.529 | 0.536 | 0.530 | 0.502 | 0.462 | 0.409 | 0.287 | 0.188 |

I-4 : la courbe d'étalonnage :

On mesure l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$; les résultats sont cités dans le tableau N° (2)

Tableau N° (2) : l'absorbance de différentes solutions de complexe de 1,10 phenanthroline de fer (II) à $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$

| | | | | | | | | | |
|---------------------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N° de fiole | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Solution du fer 2mg/l (ml) | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 50 |
| L'eau distillée (ml) | 50 | 49 | 48 | 45 | 40 | 35 | 30 | 25 | 0 |
| Solution tampon (ml) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NH ₂ OH HCl 10% (ml) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1,10 phenanthroline (ml) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Concentration de fer (mg/l) | 0 | 0.04 | 0.08 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1 | 2 |
| L'absorbance | 0 | 0.016 | 0.020 | 0.044 | 0.104 | 0.159 | 0.215 | 0.265 | 0.520 |

II- Dosage de cuivre :

II-1 : Les réactifs :

- Solution d'acide citrique 50%
- Ammoniaque concentré (d=0.9)
- Solution d'acétaldéhyde 40%
- Solution d'oxalyldihydrazida 0.25%
- Solution standard de cuivre 1g/l
Dissoudre 1.4g de chlorure de cuivre CuCl₂.2H₂O dans 1l d'eau distillée
- Solution fille de cuivre 10 mg/l

II-2 : la procédure :

Dans 6 fioles jaugées de 50 ml on met (0,1, 2, 3, 4, 5ml) de solution du cuivre 10mg/l puis on ajoute dans chaque fiole 20 ml d'eau distillée et 1.25 ml de l'acide citrique et 4 ml d'ammoniaque concentré et 5 ml d'acétaldéhyde 40% et 5 ml d'oxalyldihydrazide 0.25% et on complète par l'eau distillée jusqu'à 50ml, on attend 15 min avant la lecture.

II-3 : Détermination du λ_{\max} :

On prend trois solutions à différentes concentrations (0.4, 0.6, 0.8mg/l) et on mesure la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, les résultats sont cités dans le tableau N° (3).

Tableau N° (3) : l'absorbance de 3 différentes solutions de complexe l'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde de cuivre (II) en fonction de la longueur d'onde.

| | | | | | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ (nm) | 520 | 525 | 530 | 535 | 540 | 545 | 550 | 555 | 560 | 565 |
| 0.4mg/l | 0.102 | 0.122 | 0.134 | 0.150 | 0.160 | 0.159 | 0.157 | 0.148 | 0.132 | 0.116 |
| 0.6mg/l | 0.170 | 0.192 | 0.231 | 0.251 | 0.267 | 0.266 | 0.262 | 0.248 | 0.229 | 0.199 |
| 0.8mg/l | 0.230 | 0.266 | 0.298 | 0.326 | 0.356 | 0.355 | 0.348 | 0.331 | 0.307 | 0.273 |

II-4 : la courbe l'étalonnage :

On fait les mesures à $\lambda_{\max} = 540$ nm, les résultats sont portés dans le tableau N° (4).

Tableau N° (4) : l'absorbance de différentes solutions de complexe l'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde de cuivre (II) a $\lambda_{\max} = 540$ nm

| | | | | | | |
|-----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N° de fiole | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Solution de cuivre 10mg/l (ml) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Eau distillée (ml) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Acide citrique (ml) | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 |
| Ammoniaque (ml) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Acétaldéhyde (ml) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Oxalyldihydrazide (ml) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Eau distillée jusqu'à | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Concentration du cuivre (mg/l) | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1 |
| L'absorbance | 0 | 0.087 | 0.157 | 0.266 | 0.352 | 0.422 |

III- Dosage du nickel :

III-1 : Les réactifs :

- Diméthylglyoxime (DMG) 1% dans l'éthanol
- Persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) 4%
- Solution standard du nickel 1g/l
Dissoudre 4.13 g de chlorure du nickel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dans 1l d'eau distillée
- Solution fille du nickel 10mg/l

III-2 : La procédure :

Dans 7 fioles de 50 ml on met (0, 1, 2, 4, 6, 8, 10ml) de solution de nickel 10 mg/l et 1 ml de DMG 1% dans chaque fiole, et 2 ml de $K_2S_2O_8$ 4% et on ajoute 5 ml de NH_3 concentré puis on complète avec l'eau distillée jusqu'à 50 ml. Attendre 30 min avant les mesures.

III-3 : Détermination de λ_{\max} :

On prend trois solutions à différentes concentrations (0.8, 1.2, 1.6ml) et on mesure la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ; les résultats sont cités dans le tableau N° (5).

Tableau N° (5) : l'absorbance de 3 différentes solutions de complexe diméthylglyoxime de nickel (IV) en fonction de la longueur d'onde.

| λ (nm) | 430 | 435 | 440 | 445 | 450 | 455 | 460 | 465 | 470 | 475 | 480 | 485 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.8 mg/l | 0.154 | 0.168 | 0.183 | 0.201 | 0.207 | 0.210 | 0.214 | 0.212 | 0.212 | 0.214 | 0.210 | 0.186 |
| 1.2 mg/l | 0.218 | 0.237 | 0.256 | 0.268 | 0.265 | 0.269 | 0.289 | 0.275 | 0.274 | 0.274 | 0.273 | 0.270 |
| 1.6 mg/l | 0.280 | 0.307 | 0.329 | 0.340 | 0.356 | 0.362 | 0.368 | 0.361 | 0.361 | 0.362 | 0.358 | 0.357 |

III-4 : la courbe d'étalonnage :

On fait les lectures à $\lambda_{\max} = 460$ nm, les résultats sont cités dans le tableau N° (6).

Tableau N° (6) : l'absorbance de différentes solutions de complexe diméthylglyoxime de nickel (IV) à $\lambda_{\max} = 460$ nm

| | | | | | | | |
|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N° de fiole | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Solution de nickel 10 mg/l (ml) | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| DMG (ml) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| K ₂ S ₂ O ₈ 4% (ml) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| NH ₃ (ml) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Eau jusqu'à (ml) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Concentration de nickel (mg/l) | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2 |
| L'absorbance | 0.00 | 0.050 | 0.073 | 0.210 | 0.290 | 0.375 | 0.480 |

IV- Dosage du cobalt :

IV-1 : réactifs :

- Solution de thiocyanate de potassium 50%.
- Acétone
- Acide chlorhydrique à 0.5 M.
- Solution standard du cobalt 1mg/l
Dissoudre 4.12 g de chlorure de cobalt dans 1l d'eau distillée.
- solution fille du cobalt 10 mg/l par dilution de la solution mère 1 mg/l.

IV-2 : la procédure :

Dans 7 fioles jaugées de 50 ml on met (0, 5, 6, 7, 8, 9,10ml) de la solution du cobalt 10 mg/l et on ajoute dans chaque fiole 2 ml du HCl concentré et 10 ml du thiocyanate de potassium KSCN et aussi 25 ml d'acétone et on complète jusqu'à 50 ml ; on laisse les fioles 15 min à l'obscurité puis on fait les lectures.

IV-3 : détermination de λ_{\max} :

On prend trois solutions à différentes concentrations (1.6, 1.8, 2mg/l) et on mesure la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, les résultats sont cités dans le tableau N° (7).

Tableau N° (7) : l'absorbance de 3 différentes solutions de complexe thiocyanate de cobalt (II) en fonction de la longueur d'onde.

| λ (nm) | 600 | 605 | 610 | 615 | 620 | 625 | 630 | 635 | 640 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2 mg/l | 0.066 | 0.073 | 0.078 | 0.081 | 0.091 | 0.088 | 0.082 | 0.074 | 0.063 |
| 1.8mg/l | 0.061 | 0.068 | 0.071 | 0.074 | 0.078 | 0.076 | 0.075 | 0.069 | 0.062 |
| 1.6mg/l | 0.060 | 0.065 | 0.069 | 0.072 | 0.074 | 0.073 | 0.072 | 0.068 | 0.060 |

IV-4 : la courbe d'étalonnage :

On fait les lectures à $\lambda_{\max} = 620$ nm ; les résultats sont cités dans le tableau N° (8).

Tableau N° (8) : l'absorbance de différentes solutions de complexe thiocyanate de cobalt (II) à $\lambda_{\max} = 620$ nm

| | | | | | | | |
|--------------------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N° de fiole | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Solution du cobalt 10mg/l (ml) | 0 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| HCl (ml) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| KSCN 50% (ml) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Acetone (ml) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| L'eau distillée jusqu'à (ml) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Concentration du cobalt (mg/l) | 0 | 1 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2 |
| L'absorbance | 0 | 0.042 | 0.055 | 0.062 | 0.072 | 0.082 | 0.092 |

V- Dosage du zinc :

V-1 : Les réactifs :

- Solution tampon $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$

40 g d'acétate d'ammonium dans 50 ml d'acide acétique concentré et on complète le volume jusqu'à 100 ml par l'eau distillée.

- solution mère de zinc à 1g/l

On dissout 2.1 g de chlorure de zinc ZnCl_2 dans 1l d'eau distillée.

-solution fille de zinc à 10 mg/l obtenue par la dilution de la solution mère 100 fois.

- Solution de dithizone à 0.002%

Pour préparer une solution de dithizone 0.01% il faut dissoudre 50 mg de dithizone active dans 100 ml de CCl_4 puis filtrer la solution dans une ampoule à décanter et ajouter 100 ml de solution d'ammoniaque (1+50) ; secouer le mélange ; séparer la phase organique brune puis acidifier la phase aqueuse orange avec l'acide chlorhydrique 1M, en ajoutant 200 ml de CCl_4 et en agitant jusqu'à la décoloration de la phase aqueuse. On sépare les deux phases et on dilue la phase organique verte jusqu'à 500 ml avec le solvant et on la conserve dans une bouteille ambre sous une couche d'acide sulfurique.

V- 2 : La procédure :

Dans 6 ampoules à décanter on met (0, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 ml) de la solution de zinc 10 mg/l et (25, 24.75, 24.5, 24, 23.5, 23 ml) d'eau distillée puis on ajoute 5 ml de la solution tampon et 8ml de la solution de dithizone dans chaque ampoule et on agite jusqu'au changement de couleur de la phase organique de verte au rose. Pour éliminer l'excès de la dithizone on lave la phase organique par une solution d'ammoniaque diluée (1 goutte de NH_3 concentré dans 25 ml d'eau distillée). Finalement on verse la phase organique rose de chaque ampoule dans une fiole de 50 ml et on ajout CCl_4 jusqu'à le trait de jauge.

V-3 : détermination de λ_{max} :

On prend trois solutions à différentes concentrations (0.4, 0.6, 0.8mg/l) et on mesure la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ; les résultats sont cités dans le tableau N° (9).

Tableau N° (9) : l'absorbance de 3 différentes solutions de complexe dithizonate de zinc (II) en fonction de la longueur d'onde.

| λ (nm) | 520 | 525 | 530 | 535 | 540 | 545 | 550 | 555 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.8 mg/l | 0.161 | 0.173 | 0.200 | 0.207 | 0.173 | 0.200 | 0.187 | 0.173 |
| 0.6 mg/l | 0.130 | 0.136 | 0.142 | 0.154 | 0.148 | 0.142 | 0.142 | 0.138 |
| 0.4 mg/l | 0.096 | 0.113 | 0.119 | 0.130 | 0.119 | 0.113 | 0.119 | 0.114 |

V- 4-la courbe d'étalonnage : On fait les lectures à $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$; les résultats sont cités dans le tableau N° (10).

Tableau N° (10) : l'absorbance de différentes solutions de complexe dithizonate de zinc (II) à $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$

| N° de fiole | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Solution de zinc 10mg/l (ml) | 0 | 0.25 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 |
| Eau distillée (ml) | 25 | 24.75 | 24.5 | 24 | 23.5 | 23 |
| Solution tampon (ml) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| H_2DZ (ml) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Correspond à mg/l de zinc | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
| absorbance | 0 | 0.032 | 0.065 | 0.125 | 0.160 | 0.250 |

VI- dosage de chrome :

VI -1 : Les réactifs :

- solution de diphénylcarbazine à 0.25 % dans l'acétone.

Dissoudre 0.25 g de réactif dans 100 ml d'acétone contient 4 ml d'acide sulfurique (1+9).

- solution mère de chrome (VI) 1 mg/ml : dissoudre 2.83 g de $K_2Cr_2O_7$ dans l'eau distillée, on chauffe jusqu'à 140°C puis on dilue jusqu'à 1 litre par l'eau distillée.

- solution mère de chrome (VI) 1 mg/l obtenue par la dilution de la solution mère 1000 fois.

VI- 2 : La procédure :

Dans 7 fioles jaugées de 50 ml on met successivement (0, 0.5, 1, 2.5, 5, 7.5, 10 ml) de solution de chrome 1 mg/l on ajoute 2.5 ml de solution de diphénylcarbazine dans chaque fiole et on complète le volume jusqu'à 50 ml par l'eau distillée. On laisse les fioles 15 minutes à l'obscurité puis on effectue les lectures.

VI-3 : détermination de λ_{max} :

On prend trois solutions à différentes concentrations (0.1, 0.15, 0.2mg/l) et on mesure la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ; les résultats sont cités dans le tableau N° (11).

Tableau N° (11) : l'absorbance de 3 différentes solutions de complexe diphénylcarbazine-chrome (VI) en fonction de la longueur d'onde.

| λ (nm) | 520 | 525 | 530 | 535 | 540 | 545 | 550 | 555 | 560 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.2 mg/l | 0.157 | 0.177 | 0.180 | 0.180 | 0.187 | 0.181 | 0.181 | 0.171 | 0.166 |
| 0.15 mg/l | 0.113 | 0.120 | 0.127 | 0.127 | 0.136 | 0.129 | 0.128 | 0.121 | 0.115 |
| 0.1 mg/l | 0.095 | 0.102 | 0.106 | 0.109 | 0.111 | 0.104 | 0.103 | 0.100 | 0.093 |

VI- 4-la courbe d'étalonnage : On fait les lectures à $\lambda_{max} = 540$ nm ; les résultats sont cités dans le tableau N° (12).

Tableau N° (12) : l'absorbance de différentes solutions de complexe diphénylcarbazine-chrome (VI) à $\lambda_{max} = 540$ nm

| N° de fiole | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cr (VI) 1mg/l (ml) | 0 | 0.5 | 1 | 2.5 | 5 | 7.5 | 10 |
| D.ph.c 0.25% (ml) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| Eau distillée jusqu'à | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Correspond à mg/l de zinc | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 |
| Absorbance | 0 | 0.002 | 0.029 | 0.036 | 0.111 | 0.137 | 0.188 |

VII- dosage d'aluminium :

VII -1 : Les réactifs :

- solution tampon a pH ~ 9 (NH₄Cl/ NH₃).
- Solution d'oxine à 1% dans le chloroforme.
- Solution mère d'aluminium à 1mg/ml.

Dissoudre 9.12 g de chlorure d'aluminium AlCl₃.6H₂O dans 1 litre d'eau distillée.

-solution fille d'aluminium à 1 mg/l obtenue par la dilution de la solution mère 100 fois

VI- 2 : La procédure :

Dans 6 ampoules à décanter on met successivement (0, 1, 2, 3, 4, 6ml) de la solution fille d'aluminium et 5ml de la solution tampon dans chaque ampoule. On procède à 3 extractions sur chaque solution avec chaque fois 15 ml de solution d'oxine. On met la phase organique de chaque ampoule dans une fiole de 50 ml et on complète jusqu'au trait de jauge par la solution d'oxine.

VII-3 : détermination de λ_{\max} :

On prend trois solutions à différentes concentrations (0.6, 0.8 et 1.2mg/l) et on mesure la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ; les résultats sont cités dans le tableau N° (13).

Tableau N° (13) : l'absorbance de 3 différentes solutions de complexe oxinate d'aluminium en fonction de la longueur d'onde.

| λ (nm) | 400 | 405 | 410 | 415 | 420 | 425 | 430 | 435 | 440 | 445 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.6 mg/l | 0.078 | 0.113 | 0.119 | 0.142 | 0.148 | 0.139 | 0.142 | 0.139 | 0.130 | 0.119 |
| 0.8 mg/l | 0.124 | 0.170 | 0.177 | 0.187 | 0.236 | 0.193 | 0.200 | 0.193 | 0.180 | 0.167 |
| 1.2 mg/l | 0.229 | 0.279 | 0.318 | 0.341 | 0.356 | 0.351 | 0.351 | 0.337 | 0.318 | 0.283 |

VII- 4-la courbe d'étalonnage : On fait les lectures à $\lambda_{\max} = 420$ nm ; les résultats sont cités dans le tableau N° (14).

Tableau N° (14) : l'absorbance de différentes solutions de complexe d'oxinate d'aluminium à $\lambda_{\max} = 420$ nm.

| | | | | | | |
|---|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| N° de fiole | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| (Al ³⁺) 1mg/l (ml) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 |
| Solution tampon (ml) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Solution d'oxine pour chaque extraction | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| solution d'oxine jusqu'à (ml) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Correspond à mg/l d'Al ³⁺ | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.2 |
| Absorbance | 0 | 0.065 | 0.119 | 0.148 | 0.236 | 0.356 |

VII. Préparation des hydroxydes métalliques :

On a préparé les hydroxydes métalliques à partir de leurs sels de chlorures : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. On a dissout de 50 à 60 g de ces sels dans 1 litre d'eau distillée et on ajoute NaOH 1 N jusqu'à la précipitation totale de l'hydroxyde. Après la filtration, on sèche l'hydroxyde dans l'étuve à 120° C.

Pour préparer la boue (Co^{2+} 25%, Fe^{3+} 40%, Ni^{2+} 35%) on met 19.33 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 14.17 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 10.1 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 1 litre d'eau distillée et on ajoute NaOH 1N jusqu'à la précipitation totale. Puis on filtre et on sèche à 120° C.

Les sources des constantes d'équilibres de HYDRA MEDUSA:

Les constantes d'équilibres dépendent de la température, la pression et la force ionique. Ces constantes peuvent être déterminées à partir de :

- Cinétique expérimentale (concentration/temps)
- Mesure d'équilibre (emf, spectrophotométrie.etc)
- Calculs thermodynamiques ($\Delta G = -RT \ln K$).

Parmi les références qui sont utilisées pour l'établissement du logiciel HYDRA MEDUSA on trouve :

Tables of chemical data: <http://www.chem.ualberta.ca/courses/plambeck/p101/p0040x.htm>

The IUPAC Stability Constants Database: <http://www.acadsoft.co.uk/>

NIST Critical Stability Constants: <http://www.nist.gov/srd/critstab.htm>

USGS software (with databases): <http://water.usgs.gov/software/>

MINEQL+ chemical equilibrium software (with database):
<http://www.agate.net/~ersoftwr/mineql.html>

MINTEQA chemical equilibrium software (with database):
<http://www.agate.net/~ersoftwr/mineql.html>

EQ3/6 software (with database): <http://www-ep.es.llnl.gov/www-ep/esd/geochem/eq36.html> and
http://www.llnl.gov/IPandC/opportunities93/03-ENVIRONMENT/EQ_3_6.shtml

Sillén, L.G., Martell, A.E., Stability constants of metal-ion complexes, Special Publ. No.17, Chemical Society, London, 1964

Sillén, L.G., Martell, A.E., Stability constants of metal-ion complexes, Suppl. No.1, Special Publ. No.25, London: The Chemical Society, 1971

Perrin, D.D., Stability constants of metal-ion complexes, Part B: Organic ligands, IUPAC Chemical Data Series No.22, Pergamon Press, 1979

Högfeltdt, E., Stability constants of metal-ion complexes. Part A: Inorganic ligands. IUPAC Chemical Data Series, No.21. Pergamon Press, 1982

Charlot, G., Collumeau, A., Marchon, M.J.C., Selected constants. Oxidation-reduction potentials of inorganic substances in aqueous solution, IUPAC, London: Butterworths, 1971

Anderegg, G., Critical survey of stability constants of EDTA complexes, IUPAC Chemical Data Series 14, Oxford: Pergamon Press, 1977

Bond, A.M., Hefter, G.T., Critical survey of stability constants and related thermodynamic data of fluoride complexes in aqueous solution, IUPAC Chemical Data Series 27, Oxford: Pergamon Press, 1980

Perrin, D.D., Ionisation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution, 2nd ed., IUPAC Chemical Data Series 29, Oxford: Pergamon Press, 1982

Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J. (eds.) Standard Potentials in Aqueous Solution, IUPAC, Marcel Dekker, New York, 1985

Martell, A.E., Smith, R.M., Critical stability constants, New York: Plenum Press

Vol.1: Amino Acids, 1974

Vol.2: Amines, 1975

Vol.3: Other Organic Ligands, 1977

Vol.4: Inorganic complexes, 1976

Vol.5: First supplement, 1982

Vol.6: Second supplement, 1989

Fuger, J., Khodakovskiy, I.L., Sergeyeva, E.I., Medvedev, V.A., Navratil, J.D., The chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds: Part 12. The Actinide Aqueous Inorganic Complexes, Vienna: IAEA, 1992

Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., Chemical thermodynamics of uranium (Wanner, H., Forest, I., eds.), OECD-NEA, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1992

Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H., Puigdomenech, I., Chemical thermodynamics of americium, OECD-NEA, Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1995

Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F., Parkhurst, D.L., Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations, in: Chemical modeling of aqueous systems II (Melchior, D.C., Bassett, R.L., eds.), A.C.S. Symp. Ser. No.416, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1990, pp.398-413

Morel, F.M.M., Hering, J.G., Principles and applications of aquatic chemistry, New York: John Wiley & Sons, 1993

Stumm, W., Morgan, J.J., Aquatic Chemistry, 3rd ed., New York, John Wiley & Sons, 1996.

Les auteurs de HYDRA MEDUSA:

HYDRA MEDUSA a été développé avec Visual – basic par : Ignasi Puigdomenech ; chimie inorganique ; institut royal de technologie (KTH) ; SE -100 44 ; Stockholm ; Suède.

Il a rapporté comme suit:

I.Puigdomenech (1983) "INPUT, SED, and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams", Technical report TRITA-OKK-3010 (ISSN 0348-825X), 12 pp., Royal Institute of Technology, Dept. Inorg. Chemistry, S-100 44 Stockholm.

Puigdomenech I. (2000) "Windows software for the graphical presentation of chemical speciation", in: 219th ACS National Meeting. Abstracts of Papers, Vol.1. American Chemical Society, San Francisco, CA, March 26-30, 2000. Abstract I&EC-248