

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie



THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Présenté par :
AMRANE Chahrazad

Thème :

**Analyse et traitement des métaux lourds des rejets
industriels : développement de méthodes chimiques
électrochimiques et membranaires.**

Spécialité : chimie de l'eau et l'environnement : dessalement et environnement.

Soutenue le 03 /05/ 2018

Devant le jury :

Président :	BENFARHI Said	Pr.	Université de Batna 1
Rapporteur :	BOUHIDEL Kamel Eddine	Pr.	Université de Batna 1
Examineurs :	FARHATI Azzedine	Pr.	Université de Batna 1
	SAIDANI Boualem	Pr.	Université de Bejaia
	MAKHLOUFI Laid	Pr.	Université de Bejaia
	BOUHELASSA Mohamed	Pr.	Université de Constantine

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A mon cher mari, dont l'appui et la compréhension m'ont permis de finir ce travail. Il a été une source constante d'encouragement, de soutien et de joie.
A mes très chers enfants, Sana et Souhaib, pour donner du goût et du sens à
ma vie.*

A mon père qui n'a jamais cessé de croire en moi.

A ma mère, source d'affection et de tendresse

*A ma belle mère et mon beau père, Merci de m'avoir accueilli à bras ouverts
dans votre famille.*

A mes frères, surtout Fouad, pour leurs encouragements et leur soutien.

A mes beaux frères, merci pour le respect infini.

A ma seule sœur et ses enfants, Pour sa présence et son soutien.

*A mes belles sœurs, pour l'amour, le respect et le soutien continue. Je remercie
spécialement Hafsa qui m'a donné la chance d'avancer dans ce travail, je
n'oublierai jamais ces efforts.*

A toute ma famille et belle famille.

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

Remerciements

Je tiens à remercier, en premier lieu, *Allah* qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au laboratoire de chimie et Chimie de l'Environnement (LCCE) au sein de l'équipe « Chimie de l'Eau, du Dessalement et de l'Environnement », à l'Université HADJ LAKHDAR de BATNA 1, sous la direction de Monsieur le Professeur Kamel-Eddine BOUHIDEL. Homme de grande compétence et d'expérience, toujours prêt à partager son savoir et ses qualités de scientifique. Un grand Merci pour ses précieux conseils, pour sa gentillesse et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier tout particulièrement le recteur de l'université de Batna-1, le Professeur Abdeslam DIF ; pour m'avoir accueillie et écoutée, et d'avoir pris le temps d'étudier ma requête, mais surtout d'avoir aidé à résoudre ma situation par ses louables actions.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Said BENFARHI, Professeur à l'Université de Batna 1, 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 le recteur Boualem SAIDANI et Monsieur Laid MAKHLOUFI, Professeurs à l'université UAMB de BEJAIA, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse, et j'en suis pour cela très honorée.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Mohammed BOUHELASSA professeur à l'Université de CONSTANTINE 3, pour sa participation au jury. C'est un grand honneur qu'il me fait.

Je remercie également Monsieur Azzedine FERHATI Professeur à l'Université de BATNA 1 pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail, et de participer à ce jury.

Comme Je tiens aussi à présenter ma profonde gratitude et ma reconnaissance à Monsieur Kacem El KACEMI, professeur à l'université Mohamed V de Rabat, au Maroc, de m'avoir accueillie dans son laboratoire pour deux stages de courte durée.

Je remercie vivement Monsieur Smail MEHENNAOUI, professeur à l'université de Batna1, pour nous avoir permis d'analyser les métaux par la spectroscopie d'absorption atomique de son laboratoire.

J'adresse, pareillement, mes remerciements à tous les membres du laboratoire (enseignants, thésards, techniciens), surtout Mr. Abdessalem SOLTANE, Mme Louiza, Lalmi Afaf, Khettaf Sami et Benmahdi Fatiha auprès desquels j'ai trouvé encouragements et aide, et de s'être montrés très gentils.

Je remercie, de façon particulière, ma meilleure amie, Tamersit Sabrina pour m'avoir accompagnée lors de cette interminable période de préparation de cette thèse et Mr Nacer Kora pour son service continu qu'il m'a offert tout le long de ma recherche.

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

Je remercie enfin les responsables des programmes PNR de la DGRSDT et CNEPRU du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, pour leurs soutiens financiers.

Merci a tous.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau (I.1)	Propriétés physiques de quelques métaux.	7
Tableau (I.2)	Quelques valeurs de produits de solubilité des sulfures, carbonates, hydroxydes et phosphates métalliques.	9
Tableau (I.3)	Domaines d'utilisation de quelques métaux lourds.	9
Tableau (I.4)	Effets des métaux sur la santé humaine.	12
Tableau (I.5)	Effets des métaux sur l'environnement.	13

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau (II.1)	Comparaison de diverses méthodes électrochimiques.	17
Tableau (II.1)	développement de l'AVS au cours des années.	19
Tableau (II.3)	les équations des courbes d'étalonnages.	40

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau (III.1)	Concentration d'acide dans quelques bains de décapage.	52
Tableau (III.2)	Données bibliographiques des conditions de lixiviation de boues métalliques	53
Tableau (III.3)	Caractéristiques des membranes AFN et AMX	61
Tableau (III.4)	Quelques procédés de traitement de surfaces avec les solutions utilisées.	63
Tableau (III.5)	Récapitulatif des performances du procédé de récupération d'acide sulfurique chez « Allied Signal Aerospace »	64
Tableau (III.6)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ (0.1M) dans le système H ₂ SO ₄ // H ₂ O distillée	72
Tableau (III.7)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ (0.2M) dans le système H ₂ SO ₄ // H ₂ O distillée.	72
Tableau (III.8)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ (0.3M) dans le système H ₂ SO ₄ // H ₂ O distillée.	72
Tableau (III.9)	Coefficient de perméabilité d'acide sulfurique. T = 48 heures. L = 0.15 mm	73
Tableau (III.10)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ // NiSO ₄ .	74
Tableau (III.11)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ // ZnSO ₄ .	75
Tableau (III.12)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ //NiSO ₄ avec agitation	77
Tableau (III.13)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de HNO ₃ dans le système HNO ₃ //Zn(NO ₃) Cu(NO ₃).	78
Tableau (III.14)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de laiton avec agitation.	79
Tableau (III.15)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ (boue)//H ₂ O distillée	70
Tableau (III.16)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de HNO ₃ dans le système HNO ₃ (boue)//H ₂ O distillée.	82
Tableau (III.17)	Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ (boue)/ H ₂ O distillée /H ₂ O distillée.	83

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau (IV.1)	Récapitulatif des différents types de rinçage.	89
Tableau (IV.2)	Les industries utilisant le laiton (fabrication ou décapage) en Algérie.	92
Tableau (IV.3)	La composition chimique de bain de décapage du laiton.	93
Tableau (IV.4)	Les principales caractéristiques des différents procédés membranaires de filtration.	97
Tableau (IV.5)	La composition de la boue de BCR.	105
Tableau (IV.6)	Les valeurs de $\log \alpha_{M(OH)}$ des métaux (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+}) en fonction de pH	108
Tableau (IV.7)	Les valeurs des constantes de solubilités des métaux avec les phosphates	109
Tableau (IV.8)	Les valeurs de $\log S$ en fonction de pH pour Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+}	109
Tableau (IV.9)	Les couleurs des précipités des métaux avec les phosphates.	110
Tableau (IV.10)	Résultats des rendements de récupération des métaux lourds dans la boue de BCR.	111
Tableau (IV.11)	Quelques domaines d'application les phosphates métalliques.	112
Tableau (IV.12)	La composition du laiton ($m = 1.5484g$).	112
Tableau (IV.13)	Pourcentage de la récupération des métaux dans le bain de décapage du laiton par la précipitation sélective par les phosphates.	114
Tableau (IV.14)	Pourcentage de la récupération du cuivre dans le bain de décapage en laiton par la cémentation.	116
Tableau (IV.15)	Influence de la concentration de l'électrolyte support H_2SO_4 sur les rendements de récupération par électrolyse des métaux des déchets de laiton.	119
Tableau (IV.16)	résultats de l'influence du courant sur l'électrolyse.	120

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau (V.1)	Méthodes d'extraction séquentielles communément utilisées.	141
Tableau (V.2)	Schéma d'extraction séquentielle du bureau communautaire de référence.	142
Tableau (V.3)	Concentrations (en mg/l) des métaux dans les différentes eaux du barrage de Timgad.	152

Liste des figures

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Figure (II.1)	Les étapes de l'analyse par ASV (anodique inverse).	21
Figure (II.2)	courbe intensité-potentiel des ions Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} par l'ASV.	22
Figure (II.3)	Le dispositif expérimental Autolab (PGZSTAT 30) utilisé dans les expériences.	25
Figure (II.4)	Les étapes suivies pour tracer la courbe $I = f(E)$.	26
Figure (II.5)	Variation du courant en fonction du potentiel de l'électrolyte support	29
Figure (II.6)	Le potentiel d'apparition de pic (E_p) pour chaque métal.	31
Figure (II.7)	Vérification de la reproductibilité des résultats.	32
Figure (II.8)	Influence de la vitesse de balayage sur la forme et l'intensité du pic en AVS.	33
Figure (II.9)	Influence du temps d'électrolyse du métal à analyser (Pb) sur la forme et l'intensité du pic en AVS.	34
Figure (II.10)	Influence du temps d'électrolyse du mélange de métaux (Cu, Cd et Pb) à analyser sur la forme et l'intensité du pic en AVS.	35
Figure (II.11)	Influence de la concentration de Zn sur l'intensité du courant.	36
Figure (II.12)	Intensité du pic de courant I_p en fonction de la concentration de Zn.	36
Figure (II.13)	Influence de la concentration de Cd sur l'intensité du courant.	36
Figure (II.14)	Intensité du pic de courant I_p en fonction de la concentration de Cd.	36
Figure (II.15)	Influence de la concentration de Pb sur l'intensité du courant.	37
Figure (II.16)	Intensité du pic de courant I_p en fonction de la concentration de Pb.	37
Figure (II.17)	Influence de la concentration de Cu sur l'intensité du courant.	37
Figure (II.18)	Intensité du pic de courant I_p en fonction de la concentration de Cu.	37
Figure (II.19)	des pics de chaque métal seul avec les pics du mélange Zn, Cu, Pb et Cd.	38
Figure (II.20)	la courbe d'étalonnage du Zn ($I_p=f(C)$)	39
Figure (II.21)	la courbe d'étalonnage du Cd ($I_p=f(C)$)	39
Figure (II.22)	la courbe d'étalonnage du Pb ($I_p=f(C)$)	39
Figure (II.23)	la courbe d'étalonnage du Cu ($I_p=f(C)$)	39
Figure (II.24)	Schéma de principe de la méthode en ajouts dosés.	40
Figure (II.25)	Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel après les ajouts mixtes du mélange Zn, Cd et Pb.	41
Figure (II.26)	Courbe d'étalonnage de Zn par la méthode des ajouts dosés ($I_p=f(C)$).	41
Figure (II.27)	Courbe d'étalonnage de Cd par la méthode des ajouts dosés ($I_p=f(C)$).	41
Figure (II.28)	Courbe d'étalonnage de Pb par la méthode des ajouts dosés ($I_p=f(C)$)	42
Figure (II.29)	variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel après les ajouts dosés de cuivre	42
Figure (II.30)	Courbe d'étalonnage de Cu par la méthode des ajouts dosés ($I_p=f(C)$)	42
Figure (II.31)	Analyse du cuivre à la surface du barrage.	44
Figure (II.32)	La courbe $I=f(C)$ après les ajouts dosés de Cu de l'eau de surface de barrage	44
Figure (II.33)	La courbe $I=f(E)$ après les ajouts dosés de Cu de l'eau de surface de barrage	44
Figure (II.34)	La courbe $I=f(E)$ après les ajouts dosés de Cu à profondeur 5m du barrage.	45
Figure (II.35)	La courbe $I=f(C)$ après les ajouts dosés de Cu à la profondeur 5m du barrage.	45
Figure (II.36)	analyse du cuivre à 15m de profondeur du barrage.	46
Figure (II.37)	analyse du zinc à 15m de profondeur du barrage.	46
Figure (II.38)	La courbe $I=f(E)$ après les ajouts dosés de Cu à profondeur 15m du barrage.	46
Figure (II.39)	La courbe $I=f(C)$ après les ajouts dosés de Cu à profondeur 15m du barrage.	46

Liste des figures

Figure (II.40)	Variation de la concentration de Cu en fonction de la profondeur du barrage	47
-----------------------	---	----

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Figure (III.1)	Profil de concentration de la dialyse.	55
Figure (III.2)	Principe de dialyse de Donnan.	57
Figure (III.3)	Illustration du principe de dialyse diffusionnelle de HCl (dialyse acide).	58
Figure (III.4)	Illustration du principe de dialyse diffusionnelle de NaOH (dialyse basique).	59
Figure (III.5)	Représentation schématique d'un échangeur de cations	60
Figure (III.6)	la cellule de dialyse à deux compartiments.	68
Figure (III.7)	la cellule de dialyse à trois compartiments.	69
Figure (III.8)	Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ (0.1, 0.2 et 0.3M) dans le système H ₂ SO ₄ // H ₂ O distillée.	71
Figure (III.9)	Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ // NiSO ₄ .	74
Figure (III.10)	Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ // NiSO ₄ et H ₂ SO ₄ // ZnSO ₄ .	75
Figure(III.11)	l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ //NiSO ₄ avec et sans agitation.	77
Figure (III.12)	l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO ₃ dans le système HNO ₃ //Zn(NO ₃) Cu(NO ₃).	78
Figure (III.13)	l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO ₃ dans le système HNO ₃ //laiton//H ₂ O distillée.	79
Figure (III.14)	Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ dans le système H ₂ SO ₄ (boue)//H ₂ O distillée.	80
Figure (III.15)	Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de HNO ₃ dans le système HNO ₃ (boue)//H ₂ O distillée.	81
Figure (III.16)	Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H ₂ SO ₄ (5M) dans le système H ₂ SO ₄ (boue)/ H ₂ O distillée /H ₂ O distillée.	82

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Figure (IV.1)	Le montage de l'électrolyse du laiton.	103
Figure (IV.2)	Diagramme log S en fonction de pH en milieu phosphate des métaux (Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ et Ni ²⁺).	109
Figure (IV.3)	Diagramme log S en fonction de pH pour le cuivre, le zinc et le plomb.	114
Figure (IV.4)	montage de la récupération des métaux à partir des rejets de laiton.	117
Figure (IV.5)	Courbe I = f (E) de l'électrolyse du laiton et déposition du cuivre sur une cathode de cuivre.	118
Figure (IV.6)	photo des deux pièces (laiton et cuivre) avant et après l'électrolyse pour un courant I = 0.55 A (essai N°3).	120
Figure (IV.7)	photo des deux pièces (laiton et cuivre) avant et après l'électrolyse pour un courant I = 0.82 A (essai N°6).	120
Figure (IV.8)	La pièce d'Aluminium avant et après la déposition de zinc de la solution de récupération des déchets de laiton.	122
Figure (IV.9)	Précipité de sulfate plomb dans une solution de décapage de laiton.	123
Figure (IV.10)	Tube de robinet en laiton.	123
Figure (IV.11)	Les pièces de laiton avant et après l'électrolyse.	124

Liste des figures

Figure (IV.12)	Cathodes en cuivre avant et après déposition du cuivre lors de l'électrolyse de la pièce anodique en laiton.	124
Figure (IV.13)	Les pièces de cuivre avant et après la déposition de cuivre restant dans la solution de lixiviation du laiton.	125

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Figure (V.1)	Les différents constituants du milieu naturel.	131
Figure (V.2)	Principales interactions d'un métal M avec les constituants particuliers, organiques et inorganiques et les organismes vivants du milieu aquatique.	132
Figure (V.3)	Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments.	134
Figure (V.4)	Populations bactériennes intervenant dans la réduction du soufre et de ses formes oxydées dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques	135
Figure (V.5)	Interactions microorganismes-métaux	138
Figure (V.6)	Fraction des carbonates en fonction du pH.	142
Figure (V.7)	Variation de log S des sulfures métalliques en fonction du pH.	143
Figure (V.8)	Diagramme E – pH du fer tracé par Hydra MEDUSA.	143
Figure (V.9)	Diagramme E – pH de soufre tracé par Hydra MEDUSA.	144
Figure (V.10)	Localisation du barrage de Timgad (sous bassin de l'Oued Reboa à Koudiat Medouar)	148
Figure (V.11)	Concentration totale des métaux dans les sédiments des 4sites échantillonnés du barrage.	153
Figure (V.12)	les fractions du cuivre présentes dans les sédiments du barrage.	154
Figure (V.13)	les fractions du chrome présentes dans les sédiments du barrage.	154
Figure (V.14)	les fractions du fer présentes dans les sédiments du barrage.	155
Figure (V.15)	les fractions du nickel présentes dans les sédiments du barrage.	155
Figure (V.16)	les fractions du plomb présentes dans les sédiments du barrage.	156
Figure (V.17)	les fractions du zinc présentes dans les sédiments du barrage.	156
Figure (V.18)	Concentration totale mensuelle des métaux dans la boue du décanteur	157
Figure (V.19)	concentration mensuelle du cadmium dans les boues du décanteur	157
Figure (V.20)	concentration mensuelle du chrome dans les boues de décanteur	158
Figure (V.21)	concentration mensuelle du cuivre dans les boues du décanteur	158
Figure (V.22)	concentration mensuelle du fer dans les boues de décanteur.	158
Figure (V.23)	concentration mensuelle du nickel dans les boues de décanteur.	159
Figure (V.24)	concentration mensuelle du plomb dans les boues du décanteur.	159
Figure (V.25)	concentration mensuelle du zinc dans les boues de décanteur.	159
Figure (V.26)	spéciation du chrome dans les boues du décanteur.	160
Figure (V.27)	spéciation du cuivre dans les boues du décanteur.	160
Figure (V.28)	spéciation du fer dans les boues du décanteur.	161
Figure(V.29)	spéciation du nickel dans les boues du décanteur.	161
Figure (V.30)	spéciation du plomb dans les boues de décanteur.	162
Figure (V.31)	spéciation du zinc dans les boues du décanteur.	162
Figure (V.32)	la concentration des métaux dans la boue du fond du barrage te la boue de lavage des filtres.	163
Figure (V.33)	Distribution des espèces du plomb en milieu carbonate en fonction du pH.	164
Figure (V.34)	Diagramme E – pH du fer tracé par Hydra MEDUSA	164

Liste des figures

Figure (V.35)	Diagramme E – pH du nickel tracé par Hydra MEDUSA	165
Figure (V.36)	Variation de $\log [M^{n+}]_T$ des hydroxydes métalliques en fonction du pH	165
Figure (V.37)	Distribution des espèces du zinc en milieu sulfure en fonction du pH et du potentiel.	166

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Généralités Sur Les Métaux Lourds</i>	
I.1. Introduction.....	6
I.2. Définition des métaux.....	6
I.3. Propriétés des métaux.....	6
I.3.1. Propriétés physiques.....	6
I.3.2. Propriétés chimiques.....	8
I.4. Domaines d'utilisation des métaux lourds.....	9
I.5. Devenir des métaux lourds dans l'environnement.....	10
I.5.1. Dans l'environnement aquatique.....	10
I.5.2. Dans les sols.....	10
I.5.3. Dans l'air.....	11
I.6. Effets des métaux sur l'environnement.....	11
Références.....	14
<i>Chapitre II : Analyse Des Métaux Par Voltamétrie Anodique Inverse.</i>	
Partie 1 : Bibliographie, généralités et théories	15
II.1.1. Introduction.....	16
II.1.2. Les méthodes électrochimiques d'analyse.....	16
II.1.3. La voltamétrie anodique inverse.....	18
II.1.3.1. Principe.....	19
II.1.3.2. Avantages et inconvénients.....	22
Partie 2 : Matériels et Méthodes	23
II.2.1. Matériels et produits.....	24
II.2.1.1. Produits.....	24
II.2.1.2. Appareils.....	24
II.2.2. Montage.....	24
II.2.3. Mode opératoire.....	25
II.2.3.1. Préparation de la cellule voltampérométrique.....	25
II.2.3.2. Préparation des électrodes.....	25
II.2.3.3. Analyse.....	26

Sommaire

Partie 3 : Résultats et discussions	28
II.3.1. Optimisation des conditions.....	29
II.3.1.1. Détermination de la zone électro - inactive de solvant.....	29
II.3.1.2. Détermination de potentiel d'apparition du pic de chaque métal (Ep)...	30
II.3.1.3. La reproductibilité.....	32
II.3.1.4. L'optimisation de la vitesse de balayage.....	32
II.3.1.5. L'optimisation du temps d'électrolyse.....	34
II.3.1.6. La limite de détection.....	35
II.3.1.7. Les interférences.....	38
II.3.2. Etalonnage.....	39
II.3.2.1. L'étalonnage classique.....	39
II.3.2.2. Etalonnage par les ajouts dosés	40
II.3.3. Analyse des échantillons réels	43
II.3.3.1.1. Prélèvement de l'échantillon.....	44
II.3.3.1.2. L'analyse.....	44
II.4. Conclusion	48
Références	49

Chapitre III : Récupération De L'excès D'acide De Lixiviation Et De Bain De Décapage Par Dialyse Acide

Partie 1 : Bibliographie, généralités et théories	51
III.1.1. Introduction.....	52
III.1.2. Principe de la dialyse.....	55
III.1.3. Les types de dialyses	56
III.1.3.1. Dialyse de Donnan ou dialyse ionique croisée	56
III.1.3.2. Dialyse acide et dialyse basique.....	58
III.1.4. Membrane échangeuse d'ions.....	59
III.1.4.1. Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.....	60
III.1.4.2. Les membranes NEOSEPTA.....	60
III.1.5. Application de la dialyse acide.....	61
III.1.6. Avantages et inconvénients.....	60
III.1.6.1. Avantages.....	62

Sommaire

III.1.6.2. Inconvénients.....	62
III.1.7. L'utilisation d'acide dans les industries et les procédés de traitement des surfaces.....	62
III.1.8. Étude de cas.....	63
III.1.8.1. Récupération d'acide sulfurique généré par l'usine des circuits imprimés.....	63
III.1.8.2. Récupération de l'acide mixte (HF/HNO ₃) dans l'industrie de titane.....	64
Partie 2 : Matériel et Méthodes.....	66
III.2.1. Matériels et produits.....	67
III.2.1.1. Les produits.....	67
III.2.1.2. Appareillages de mesure.....	67
III.2.2. Cycle de conditionnement – préparation des membranes.....	67
III.2.2.1. Cycle pour la membrane échangeuse d'anions.....	67
III.2.2.2. Cycle pour la membrane échangeuse de cations.....	68
III.2.3. Dispositif expérimental.....	68
III.2.4. Mode opératoire.....	69
Partie 3 : Résultats et discussions.....	70
III.3.1. Introduction.....	71
III.3.2. Dialyse des solutions synthétiques.....	71
III.3.2.1. Dialyse de H ₂ SO ₄ seul/ influence de la concentration.....	71
III.3.2.2. Dialyse du mélange H ₂ SO ₄ /MSO ₄	73
III.3.2.3. Influence du co – ion sur la dialyse.....	74
III.3.2.5. Influence de l'agitation sur la dialyse.....	76
III.3.2.7. Dialyse d'acide nitrique.....	77
III.3.3. Dialyse des solutions réelles.....	78
III.3.3.1. Dialyse d'acide nitrique du bain usé de décapage du laiton.....	78
III.3.3.2. Dialyse de lixiviat (H ₂ SO ₄) d'une boue de traitement de surface.....	79
III.3.3.3. Dialyse de lixiviat (HNO ₃) de la boue de BCR.....	81
III.3.4. Dialyse à trois compartiments.....	82
III.4. Conclusion.....	83
Références.....	84

Sommaire

Chapitre IV : récupération des métaux à partir rejets de l'industrie de traitement de surface.

Partie 1 : Bibliographie, généralités et théories	86
IV.1.1. Généralités sur l'industrie des traitements de surface.....	87
IV.1.1.1. Définition de traitement de surface.....	87
IV.1.1.2. Les secteurs industriels utilisateurs de traitement des surfaces.....	87
IV.1.1.3. Les étapes de traitement des surfaces.....	87
IV.1.1.3.1. Préparation de l'état de surface.....	87
IV.1.1.3.2. Opération de dépôts métalliques.....	88
IV.1.1.3.3. Opération de rinçage.....	88
IV.1.1.4. Les différents types des déchets de traitements de surfaces.....	89
IV.1.1.4.1. Les déchets liquides.....	89
IV.1.1.4.2. Les boues d'hydroxydes métalliques.....	89
IV.1.1.4.3. Résines échangeuses d'ions.....	90
IV.1.1.5. Gestion des rejets de l'industrie de traitement de surface.....	90
IV.1.2. Généralité sur le laiton.....	91
IV.1.2.1. Définition.....	91
IV.1.2.2. Propriétés du laiton.....	91
IV.1.2.3. Utilisation du laiton.....	91
IV.1.2.4. Industries utilisant le laiton en Algérie.....	92
IV.1.2.5. Le laiton dans l'industrie de traitement de surfaces.....	93
IV.1.2.5.1. Le bain de décapage du laiton.....	93
IV.1.3. Les méthodes de récupération des métaux.....	94
IV.1.3.1. Les techniques chimiques de séparation sélectives.....	94
IV.1.3.1.1. La précipitation chimique.....	94
IV.1.3.1.2. La cémentation.....	95
IV.1.3.2. Les techniques électrolytiques.....	95
IV.1.3.2.1. L'électrolyse ou électrodéposition.....	95
IV.1.3.2.2. L'électrodialyse.....	96
IV.1.3.2.3. L'électro-électrodialyse.....	96
IV.1.3.3. Les techniques membranaires à gradient de pression.....	96

Sommaire

Partie 2 : Matériels et Méthodes	98
IV.2.1. Séparation des métaux d'une boue industrielle réelle (usine de BCR).....	99
IV.2.1.1. Site d'étude : usine de BCR.....	99
IV.2.1.2. Matériels et produits.....	99
IV.2.1.2.1. Les produits.....	99
IV.2.1.2.2. Matériels.....	99
IV.2.1.3. Mode opératoire.....	100
IV.2.1.3.1. La composition de la boue.....	100
IV.2.1.3.2. La récupération de l'excès d'acide de la lixiviation de la boue.....	100
IV.2.1.3.3. La séparation des métaux de la boue, du retentât de la dialyse.....	100
IV.2.2. Traitement de bain de décapage du laiton.....	101
IV.2.2.1. Matériels et produits.....	101
IV.2.2.1.1. Les produits.....	101
IV.2.2.1.2. Matériels.....	101
IV.2.2.2. Mode opératoire.....	101
IV.2.2.2.1. Récupération de l'excès d'acide nitrique dans le bain de décapage.....	101
IV.2.2.2.2. Séparation des métaux par précipitation sélective par les phosphates.....	101
IV.2.2.2.3. Séparation des métaux par précipitation sélective et cémentation.....	102
IV.2.3. Récupération des métaux à partir des déchets du laiton par électrodéposition.....	102
IV.2.3.1. Matériels et produits.....	102
IV.2.3.1.1. Les produits.....	102
IV.2.3.1.2. Matériels.....	102
IV.2.3.2. Mode opératoire.....	102
Partie 3 : Résultats et discussions	104
IV.3.1. Séparation des métaux d'une boue industrielle réelle (usine de BCR).....	105

Sommaire

IV.3.1.1. La composition de la boue.....	105
IV.3.1.2. La récupération de l'excès d'acide utilisé pour la lixiviation de la boue..	106
IV.3.1.3. La séparation des métaux de la boue.....	106
IV.3.1.3.1. Calcul thermodynamique.....	106
IV.3.1.3.2. Séparation des métaux de la boue.....	110
IV.3.2. Traitement de bain de décapage du laiton.....	112
IV.3.2.1. La composition du laiton	112
IV.3.2.2. Récupération de l'excès d'acide nitrique dans le bain de décapage du laiton.....	113
IV.3.2.3. Séparation des métaux de bain de décapage du laiton.....	113
IV.3.2.3.1. Séparation des métaux par précipitation sélective par les phosphates.....	113
IV.3.2.3.2. Séparation des métaux par précipitation sélective et cémentation.....	115
IV.3.3. Récupération des métaux à partir de rejets du laiton par électrodéposition.....	116
IV.3.3.1. Courbe I-V de l'électrolyse	117
IV.3.3.2. Le choix de l'électrolyte support	118
IV.3.3.3. Influence du courant sur l'électrolyse	119
IV.3.3.4. Récupération des métaux à partir des déchets du laiton	121
IV.3.3.2. Récupération des métaux à partir des rejets du laiton.....	126
IV.4. Conclusion.....	126
Références.....	127
<i>Chapitre V : barrage devenir des métaux lourds dans l'environnement: cas de barrage de Timgad</i>	
Partie 1 : Bibliographie, généralités et théories.....	129
V.1.1. Introduction.....	130
V.1.2. Les éléments traces métalliques dans l'environnement aquatique.....	131
V.1.2.1. Origine des ETM dans l'environnement aquatique.....	133
V.1.3. Les ETM dans les sédiments.....	133
V.1.3.1. Généralités sur les sédiments : + interface eau/sédiment.....	133

Sommaire

V.1.3.2. Les bactéries du sédiment.....	134
V.1.4. Les mécanismes de transferts des ETM dans les sédiments.....	135
V.1.4.1. La diffusion interstitielle des ETM.....	136
V.1.4.2. Les échanges solide – liquide.....	136
V.1.5. Facteurs contrôlant la spéciation et la répartition des métaux dans les sédiments.....	136
V.1.5.1. Influence du pH	136
V.1.5.2. L'influence du potentiel redox	137
V.1.5.3. Les (hydr) oxydes métalliques.....	137
V.1.5.4. Influence de la matière organique	137
V.1.6. Rôle des microorganismes dans la mobilité des ETM.....	138
V.1.7. Méthodes d'extraction et de spéciation des ETM dans les sédiments.....	139
V.1.7.1. Attaque totale.....	139
V.1.7.2. Attaque séquentielle.....	139
V.1.7.3. Critique de la technique d'extraction séquentielle.....	144
Partie 2 : Matériels et Méthodes.....	146
V.2.1. Matériels et produits.....	147
V.2.1.1. Produits.....	147
V.2.1.2. Matériels.....	147
V.2.2. Site d'étude : Barrage de Koudiat Medouar (Timgad).....	147
V.2.3. Prélèvement et préparation des échantillons.....	148
V.2.4. Méthode d'extraction.....	149
V.2.4.1. Extraction pseudo totale.....	149
V.2.4.2. Extraction séquentielle.....	149
Partie 3 : Résultats et discussions.....	151
V.3.1. Analyse des eaux.....	152
V.3.2. Analyse des sédiments.....	152
V.3.2.1. Attaque totale des sédiments.....	153
V.3.2.2. Attaque séquentielle des sédiments.....	153
V.3.3. Analyse des boues de décanteur.....	156
V.3.3.1. Attaque totale.....	157

Sommaire

V.3.3.1.1. Composition mensuelle de la boue du décanteur (attaque totale).....	157
V.3.3.1.2. Variation mensuelle de la concentration de chaque métal	157
V.3.3.2. Attaque séquentielle.....	160
V.3.4. Analyses des métaux dans la boue de fond et de lavage des filtres.....	162
V.3.5. Discussion des résultats.....	163
V.4. Conclusion	166
Références	168
<i>Conclusion générale</i>	170
<i>Annexe</i>	173

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse de Doctorat porte sur la chimie des métaux lourds dans les milieux aquatiques industriels (eaux résiduaires) et naturels (barrages), ainsi que dans les boues industrielles et les sédiments de barrage. Le traitement et la purification de ces eaux, ces boues et ces sédiments, et leurs analyses constituent les axes scientifiques majeurs de cette thèse. Plus spécifiquement, cette thèse vise ces objectifs :

- L'application des technologies propres comme moyen de traitement des eaux résiduaires dans l'industrie des traitements de surface et de l'électrodéposition des métaux, en Algérie; la dialyse diffusionnelle à membranes échangeuses d'ions, technologie propre par excellence, et la valorisation des boues métalliques seront particulièrement étudiées.
- Le développement de méthodes analytiques des métaux lourds, spécifiques à ces milieux ;
- L'application de méthodes numériques et de logiciels de la chimie analytique moderne ; cela permet une spéciation très fine et très rigoureuse des métaux étudiés que ce soit à des fins analytiques, de séparation ou de traitement ;
- L'étude de l'impact des métaux lourds sur la qualité de nos eaux de barrages, devenues principales sources d'alimentation en eau potable.
- Une large revue bibliographique et théorique sur les métaux lourds (chimie et impacts sanitaires), les technologies propres, les méthodes d'analyse....

Pourquoi cette thèse? Quelles en sont ses profondes motivations? Elle est intimement liée à la menace que font peser les métaux lourds sur l'environnement et la santé humaine en Algérie. La genèse de ce sérieux problème est expliquée dans ce qui suit. L'industrie des traitements de surface constitue, universellement, l'une des principales sources de pollution par les métaux lourds ; elle est fortement implantée en Algérie, depuis une quarantaine d'années, où de grands complexes continuent à fonctionner à plein régime: BCR / SANIAK (Ain Kébira et Oued Rhieu), ENIEM (Tizi Ouzou), AMC (El Eulma), ENIE (Sidi Belabbes), ex SONACOME (Khroub, Ain Smara, Rouiba), SNS / ARCELOR (EL Hadjar), PROFIMED (Tlemcen)...et des dizaines de petits ateliers publics ou privés. Ces usines traitent leurs eaux selon le système conventionnel suivant: détoxification du chrome hexavalent et des cyanures par oxydo - réduction suivie de la précipitation des cations métalliques, issus de la régénération des résines échangeuses d'ions, sous forme

de boues d'hydroxydes. En bref la pollution métallique est transférée de l'eau résiduaire à l'état de déchet solide, hautement toxique, dont la gestion est très difficile et constitue, à ce jour, un problème environnemental majeur.

Cette thèse ambitionne donc de valoriser cette boue, et d'en réduire la production en traitant l'eau polluée à sa source par une technologie propre. Elle s'insère donc dans une démarche qui s'inspire des tendances modernes de prévention de la pollution.

Par valorisation de cette boue, on entend la séparation sélective des métaux qui s'y trouvent. Par réduction, nous entendons la minimisation de ce volume de boues par le traitement des eaux (bains de décapages concentrés, bains « économiques » et eaux de rinçage) à leur source. Ce sont donc ces deux thèmes qui constitueront les axes majeurs de cette thèse:

- **La valorisation des boues existantes:** Ce sont des milliers de tonnes de boues qui sont stockées dans les usines algériennes de traitement de surface (BCR, ENIEM, AMC, ENIE,...); un récent appel d'offre de l'ENIEM, pour se défaire de ces boues, illustre l'ampleur du problème. Cette thèse s'est donc penchée sur les aspects scientifiques et technologiques de ce problème, qui consistent en :
 - Une revue bibliographique sur les méthodes d'élimination (inertage, stockage sécurisé,...), de valorisation, de réutilisation (ciments,...), ...des boues métalliques;
 - Une étude approfondie sur la lixiviation: la solubilisation, sélective ou non, de la boue métallique est un préalable nécessaire à toute valorisation hydrométallurgique des métaux de la boue. Les aspects cinétiques et thermodynamiques seront étudiés (comparaison d'hydroxydes et d'oxydes synthétiques et de boues réelles). Toute solubilisation rapide et complète exigera un large excès de lixiviant (acide, base, complexant...) qui constituait un gros problème économique et environnemental. Cette thèse présente une solution tout à fait originale, et très élégante, à ce problème spécifique : la dialyse diffusionnelle. Elle précède la valorisation des métaux séparés dans le retentât;
 - La valorisation de l'excès de lixiviant par dialyse à membrane échangeuses d'ions: c'est une technologie bien connue et bien établie; cependant elle n'a

jamais été utilisée à la récupération des excès d'acide ou de base résultant de la solubilisation des boues d'électrodéposition. Ce problème était un sérieux obstacle à la valorisation hydrométallurgique de ces boues; en effet la solution était la neutralisation acido – basique qui exigeait un surcoût pour les réactifs de neutralisation et la génération d'une pollution saline inacceptable. Il a été résolu dans cette thèse. Il est prévu la récupération d'une forte proportion d'acide ou de base par dialyse et l'isolation du mélange de métaux dissous à un pH acceptable;

- Une étude expérimentale hydrométallurgique approfondie sur la récupération des métaux dissous: à la fin de la dialyse il est prévu d'isoler les métaux dissous par lixiviation dans le retentât. L'hypothèse fondamentale de cette séparation a été la méthode des phosphates, introduite par des chercheurs US (Twidell. L.G) de Montana Tech; elle consiste en la précipitation sélective des métaux lourds avec la possibilité de récupérer et de recycler les phosphates.

➤ **La valorisation du bain usé de décapage du laiton et la prévention de la formation des boues:** Pour réduire ou éliminer la production de boues, il est nécessaire d'appliquer les technologies propres à la source de la pollution. Ces technologies s'appuient sur les concepts de « waste minimization », « zero discharge », « pollution prévention »,... Nous présenterons un exemple modèle de l'usine BCR / SANIAK de Ain Kebira (Sétif). Le décapage du laiton s'effectue dans des bains concentrés d'acide nitrique. L'attaque de la surface oxydée solubilise Cu^{++} , Zn^{++} et Pb^{++} . Le bain usé va donc subir une neutralisation, par la chaux, de l'acide nitrique avec une précipitation simultanée des trois hydroxydes métalliques. Les inconvénients majeurs de cette pratique conventionnelle, largement appliquée en Algérie, sont d'ordre environnemental (boues et rejets liquides chargés de nitrates, pollution des ressources en eau, des sols,...) et économiques (réactifs, énergie, bassins, gestion, des boues et pénalités environnementales,...). Comme pour la lixiviation, cette propose aussi une dialyse acide pour récupérer et recycler intégralement l'excès d'acide nitrique, l'isolation et la séparation sélective des trois métaux. Une publication dédiée à ce thème, confirme l'originalité et la pertinence de cette idée.

Outre ces aspects de traitement et d'application des technologies propres, cette thèse s'est aussi penchée sur l'analyse de ces métaux, leur spéciation grâce aux méthodes numériques et informatiques, ainsi que leur impact sur notre environnement; les travaux de ces deux axes sont présentés dans ce qui suit :

- **L'analyse des métaux lourds dans les différents compartiments de l'environnement.** Cette étude s'est penchée sur les aspects suivants:
 - Une revue bibliographique sur les techniques d'analyse des métaux lourds et, surtout, sur l'ASV (Anodic Stripping Voltametry) et les protocoles de préparation des échantillons;
 - Le développement pratique de l'ASV pour l'analyse des très faibles concentrations, vu la disponibilité d'un AutoLab 3000 dans notre laboratoire ;
 - L'analyse complète de la boue métallique par SAA ;
 - L'analyse des sédiments du barrage et celles de la décantation après coagulation floculation et filtration, lors de la potabilisation des eaux du barrage de Timgad ;
- **L'utilisation de méthodes numériques et de logiciel (Hydra Medusa) pour la spéciation** et la prévision du comportement des métaux étudiés en analyse, traitement et séparation;
- **L'analyse dans les milieux récepteurs (barrages) pour confirmer l'impact des rejets industriels:** L'usine étudiée est, certes, celle de BCR Ain Kebira. Le mieux aurait été d'étudier son impact sur l'environnement immédiat de l'usine. Vu l'éloignement du barrage de Ain Zada, notre étude s'est focalisée sur notre barrage, celui de Timgad, proche et facile d'accès. Notre hypothèse initiale était que la plupart des barrages algériens seraient plus ou moins contaminés, directement ou indirectement, par les rejets anarchiques de métaux issus de la pollution « domestique » (piles et batteries usées, emballages métalliques, ...).

Les principaux résultats de ces travaux, les questionnements soulevés dans cette introduction, et les perspectives envisagées seront détaillés dans la conclusion de cette thèse.

Sur le plan méthodologique, Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres:

Le premier chapitre, consacré aux généralités sur les métaux lourds, englobe les définitions, les propriétés physico – chimiques, les domaines d'utilisation, la répartition de ces métaux dans l'environnement.etc.

Pour bien présenter et expliquer notre travail, les quatre autres chapitres sont divisés chacun, en trois parties : bibliographie, matériels et méthodes et résultats et discussions.

Le deuxième chapitre expose le développement d'une méthode électrochimique d'analyse, l'ASV, pour analyser le cuivre, le cadmium, le zinc et le plomb. L'électrode de travail est un film de mercure déposé sur une électrode de carbone vitreux et l'optimisation des différents paramètres a été étudiée (vitesse de balayage, temps de déposition, interférence...).

Dans le troisième chapitre, on applique la dialyse diffusionnelle pour récupérer l'excès d'acide de lixiviation des boues métalliques et celui des bains de décapage (laiton....).

Le chapitre quatre est dédié à la récupération des métaux à partir des rejets de l'industrie de traitement de surface. Différentes méthodes chimiques (précipitation, cémentation) et électrochimiques (électrodéposition) sont étudiées.

Finalement, le cinquième chapitre est une étude de cas sur le devenir des métaux lourds dans l'environnement. Une étude complète sur la contamination du barrage de Timgad (Wilaya de Batna) par les métaux lourds a été réalisée. L'analyse et la spéciation des éléments suivants: cuivre, zinc, nickel, plomb, cadmium, chrome et fer ont été effectuées, sur les matrices suivantes : eau de surface (brute), eau filtrée, eau de lavage des filtres, eau du fond du barrage, eau traitée et eaux décantées. On a aussi analysé 4 échantillons solides, les sédiments et la boue du décanteur. Les analyses, mensuelles, se sont étalées de décembre 2012 à juillet 2013.

Chapitre I :

Généralités sur les

métaux lourds

I.1. Introduction :

Les métaux lourds sont utilisés dans plusieurs domaines, surtout l'industrie de traitement de surface. Ils se trouvent dans tous les compartiments de l'environnement (eau, air, sol, sédiment...) et ils sont soit d'origine naturelle ou anthropique. Malgré leur importance comme matière première, les métaux représentent, malheureusement, une grave menace pour l'environnement et les êtres vivants à cause de leur toxicité, bioaccumulation et biomagnification. Leurs nuisances ont été révélées pour la première fois par la catastrophe de Minamata au Japon (1956); une très grave intoxication au mercure, à travers la chaîne alimentaire, provoqua des milliers de victimes. C'était du à une pollution industrielle marine. Ce choc mit à l'index les métaux lourds et fut à l'origine d'une prise de conscience aux problèmes de l'environnement.

Le chapitre suivant introduit quelques définitions et généralités sur les métaux lourds.

I.2. Définition des métaux lourds :

Un métal est un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 ; C'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages ou des complexes utilisés par l'homme depuis l'Antiquité [1].

Le terme de métaux lourds est souvent employé pour désigner les métaux et métalloïdes associés à une contamination et ayant un potentiel toxique et écotoxique. Cependant, ce terme est utilisé sans fondement scientifique ni juridique. Il n'a jamais été défini par un organisme tel que l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)[2].

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [3].

I.3. Propriétés des métaux :

I.3.1. Propriétés physiques :

Les métaux lourds ont les propriétés physiques générales des métaux :

- **État physique :** Les métaux sont solides à température ambiante à l'exception du mercure, qui est liquide à température ambiante (le gallium est liquide pendant les jours chauds).

• **Lustre** : Les métaux ont une apparence brillante et peuvent être polis ; de ce fait ils peuvent être utilisés dans les bijoux et les décorations comme l'exemple de l'or, l'argent et le cuivre.

• **Malléabilité** : Les métaux peuvent être battus en fines feuilles, en raison de cette propriété qui s'appelle la malléabilité ; les métaux peuvent être enroulés dans des feuilles ; l'or et d'argent sont les métaux les plus malléables.

• **Ductilité** : Les métaux peuvent être étirés en fil. Cette propriété s'appelle ductilité. Par exemple 100 g d'argent peut être étirés dans un fil mince d'environ 200 mètres de long.

• **Dureté** : la plupart des métaux sont difficiles à couper. Leur dureté varie d'un métal à l'autre.

• **Conductivité** : Les métaux sont de bons conducteurs parce qu'ils ont des électrons libres. L'argent et le cuivre sont les deux meilleurs conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Le plomb en est le moins conducteur.

• **Densité** : Les métaux ont une densité élevée et ils sont très lourds (voir tableau (I.1)).

• **Point de fusion et d'ébullition** : Les métaux ont généralement des points de fusion et d'ébullition élevés.

• **Résistance à la traction** : La plupart des métaux possèdent une forte résistance à la traction, c'est-à-dire une ténacité.

Le tableau suivant présente les propriétés physiques de quelques métaux.

Tableau (I.1) : Propriétés physiques de quelques métaux :

métal	Masse volumique (Kg/dm ³)	point d'ébullition (°C)	point de fusion (°C)	Propriété
Or	19,30	2 700	1 064	Lustré (brillant)
Argent	10,50	2 162	961,8	L'argent est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux après l'or
Cuivre	8.90	2 562	1085	Conducteur électrique
Nickel	8,90	2 913	1453	plus dur et plus tenace que le fer
Zinc	7.14	907	419,5	blanc et légèrement bleuâtre et brillant
Fer	7,88	2 862	1553	magnétique
Chrome	7,20	2 672	1 907	résistance à la corrosion
Plomb	11.34	1755 °C	327 °C	Dense et conduit mal l'électricité

I.3.2. Propriétés chimiques :

Dans la classification des éléments dite de Mendeleïev, tous les éléments du bloc s (sauf l'hydrogène et l'hélium), d et f sont des métaux ainsi que sept des éléments du bloc p [4]. 59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds et ils possèdent les propriétés chimiques suivantes :

- **La configuration électronique** : généralement les métaux ont 1 à 3 électrons dans leur couche extérieure. Donc ils peuvent perdre 1 à 3 électrons ce qui donne un nombre de valence entre 1 à 3.
- **Nature électrochimique** : les métaux ont une tendance à perdre les électrons, ils vont donc participer aux réactions redox (certains de ces réactions sont la base de plusieurs méthodes d'analyse et de traitement électrochimiques). En plus, certains métaux sont oxydés en présence d'oxygène pour former des oxydes métalliques de nature basique.
- **Electronégativité** : Les métaux ont généralement une faible électronégativité.
- **Possibilité d'alliages** : les métaux sont combinés avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés dans plusieurs domaines.
- **Agent réducteur** : tous les métaux agissent comme des agents réducteurs.
- **Formation de complexes** : les cations métalliques peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires pour donner des complexes plus ou moins stables.
- **Réaction avec les acides** : Les métaux diffèrent dans leur réactivité avec les acides ; la plupart des métaux réagissent avec des acides pour produire des sels et de l'hydrogène. Par exemple le zinc donne des cations simples (hydratés) en solution aqueuse acide, par contre ce dernier ne peut pas attaquer les métaux « nobles » tels le cuivre, l'argent, l'or...
- **Formation des précipités** : les métaux lourds participent aux réactions de précipitation avec plusieurs éléments tels que : les sulfures, les carbonates, l'hydroxyde et les phosphates. Le tableau (I.2) représente les produits de solubilités de quelques métaux avec les différents éléments cités.

Tableau (I.2) : Quelques valeurs de produits de solubilité des sulfures, carbonates, hydroxydes et phosphates métalliques:

Métal	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Ks (S ²⁻)	1.27*10 ⁻³⁶	10 ⁻⁸⁵	1.07*10 ⁻²¹	2.93*10 ⁻²⁵	1.4*10 ⁻²⁹	9.04*10 ⁻²⁹
Ks(OH ⁻)	2*10 ⁻¹⁹	2.64*10 ⁻³⁹	5.47*10 ⁻¹⁶	7.71*10 ⁻¹⁷	5.27*10 ⁻¹⁵	1.42*10 ⁻²⁰
Ks(CO ₃ ²⁻)	2.5*10 ⁻¹⁰		1.42*10 ⁻⁷	1.19*10 ⁻¹⁰	6.18*10 ⁻¹²	1.46*10 ⁻¹³
Ks(PO ₄ ³⁻)	1.39*10 ⁻³⁷	9.92*10 ⁻²⁹	4.73*10 ⁻³²	3*10 ⁻²⁸	2.53*10 ⁻³³	3*10 ⁻⁴⁴

Ces propriétés chimiques et données sont de la plus grande importance en chimie de l'eau et de l'environnement, en chimie analytique, ainsi qu'en hydrométallurgie, fondements principaux de cette thèse.

I.4. Domaines d'utilisation des métaux lourds :

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes (bons conducteurs de chaleur et d'électricité, caractéristiques de dureté, de malléabilité, possibilités d'alliages, propriétés catalytiques, etc.) les métaux sont très largement utilisés par l'homme [5]. Le tableau suivant récapitule les domaines d'utilisation les plus connus pour quelques métaux lourds.

Tableau (I.3) : domaines d'utilisation de quelques métaux lourds.

Métal	Domaines d'utilisation
Fe	Matériaux de construction (acier), l'industrie technologique, industrie sidérurgique, domaine électronique (bande magnétique.etc), automobile, emballage...
Zn	Matériaux de construction, Pigments, la galvanisation, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, pièces industrielles, automobile, agriculture (oligo-élément)...
Pb	Matériaux de construction, Batteries, Stabilisateurs dans PVC, la fabrication de colorants, les gaines de câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz, la protection contre les rayonnements, fabrication des pigments, de peintures anticorrosion, de stabilisants pour les plastiques, l'industrie du verre...
Ni	Traitement de surfaces, Catalyseurs, accumulateurs, Les monnaies, les électrodes de soudure...
Ag	Bijouterie, électronique, Miroiterie, la photographie argentique, l'industrie électrique et électronique, les monnaies et médailles...
Hg	Extraction de l'or et l'argent, la fabrication de thermomètres, baromètres, pompes à vides, lampes et redresseurs à vapeurs de mercure, amalgames dentaires, les piles électriques...
Au	Bijouterie, les objets précieux, les contacts électriques, en dentisterie, la technologie de pointe...
Cu	Matériaux de construction, Conservation du bois, agriculture (fongicides), Câblage, plomberie, le domaine de l'électronique...
Cd	Batteries (accumulateurs), Pigments, la photographie, la fabrication des feux d'artifice, la fabrication des écrans de télévision, les revêtements anticorrosion...
Cr	Traitement de surfaces, Conservation du bois, pigment pour la peinture, peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, la tannerie...

Ces possibilités d'utilisation sont à la base d'une grande variété d'industries dont les rejets liquides solides ou gazeux seront certainement plus ou moins contaminés par ces métaux. Il est ainsi clair que, vue la haute toxicité de ces métaux, le progrès et le développement de ces industries seront intimement liés à la protection de l'environnement et aux technologies de prévention de la pollution. Cette thèse s'inscrit en plein dans cette problématique environnementale des métaux lourds. Le prochain paragraphe va nous éclairer un peu plus sur ces aspects.

I.5. Devenir des métaux lourds dans l'environnement :

I.5.1. Dans l'environnement aquatique [6] :

Les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvés les métaux, dépendent de la physico-chimie du milieu. Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter en cas de changements de pH ou de conditions redox, ce qui peut être le cas au niveau des zones de confluences de cours d'eau par exemple.

A mesure que le cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente. Ceci permet la formation de complexes stables entre les métaux et la matière organique. Par ailleurs, par l'activité bactérienne, les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices ; les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques. C'est également dans ces conditions réductrices que le mercure est méthylysé par les bactéries réductrices de sulfate.

I.5.2. Dans les sols :

La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsque l'élément trace est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol [7].

Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels telles que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc. [8].

I.5.3. Dans l'air [9] :

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances.

Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée;
- soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion.

Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, de véhicules,.... Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont en fonction de la taille des particules, de leur concentration et leur composition ; le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules.

Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

I.6. Effets des métaux sur l'environnement :

Suivant leur nécessité pour les organismes vivants, les ETM peuvent être classés en deux groupes : les éléments essentiels ou oligo-éléments et les éléments non nécessaires [10].

Les organismes vivants présentent des besoins en éléments essentiels en concentrations bien définies. Une carence peut entraîner l'inhibition d'une fonction de l'organisme alors qu'un excès est à l'origine d'une toxicité [4], les éléments essentiels sont : Fe, Zn, Ni, Cu, Mn, Mo, ...

La toxicité des métaux lourds est renforcée par la bioaccumulation et la biomagnification, donc les métaux peuvent provoquer des risques sur la santé humaine et l'environnement même à de petites quantités. Les tableaux (I.4) et (I.5) représentent les effets de quelques métaux sur les êtres humains et les autres êtres vivants dans l'environnement.

Tableau (I.4) : effets des métaux sur la santé humaine [11].

métal	Effets sur la santé humaine	
	Effets aigus	Effets chroniques
Nickel	dermatoses, différentes allergies.	Cancérogènes, tératogènes et mutagènes, troubles digestifs, céphalées et asthénie.
Cobalt	dépansions, 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 (I.5) : effets des métaux sur l'environnement [11].

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.

Références :

1. Bendada Khiereddine and B.M. Walid, *Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds, Mémoire de Master, université des sciences et de la technologie houari boumediene (U.S.T.H.B).* 2011.
2. Duffus, J., *Heavy Metals "A meaningless term, Chemistry International; 23.* 2001.
3. Lacoue-Labarthe, T., *Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune Sepia officinalis et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires, Thèse de doctorat.* 2007, Océanologie Biologique & Environnement Marin.
4. Gounou, C., *Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments : couplage et comparaison des approches chimique et microbiologique, thèse de doctorat.* 2008, université paris 12 - Val De Marne.
5. Miquel, M., *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.*, 2001, N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat.
6. François Legoff and V. Bonnomet, *Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM, Rapport technique, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable Direction de l'Eau.*, 2004, INERIS.
7. Schuhmacher, M., et al., *Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator.* 1995.
8. Hafida, B., *étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de Magister.* 2008, l'université du 20 août 1955 Skikda.
9. Veeresh, H., *Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of India applied geochemistry, Applied Geochemistry (2003).* 18 1723-31.
10. Bliefert, C. and C. Bliefert, *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets.*, 2001, De Boeck Université. 478 p.
11. Moore, J.W., *Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities.* " 1991, Springer - Verlag, New York.
12. Benedetto, M.D., *Méthodes spectrométriques d'analyse, et de caractérisation.* 1997, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

**Chapitre II : Analyse Des
Métaux Par Voltamétrie
Anodique Inverse.**

Partie 1

Bibliographie, généralités et théories

II.1.1. Introduction :

Les méthodes d'analyse des métaux dans l'environnement sont nombreuses. Les plus utilisées sont la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et le plasma à couplage inductif (ICP) avec la spectrométrie d'émission atomique (ICP/AES) ou la spectrométrie de masse (ICP/MS). Il existe aussi plusieurs autres méthodes pour l'analyse des métaux; on peut citer la spectrophotométrie, la fluorescence X, la chromatographie ionique, la méthode par activation neutronique et les méthodes électrochimiques. Le choix de la méthode d'analyse est basé sur plusieurs paramètres comme le coût, la précision, la limite de détection, la sensibilité et la disponibilité des appareils. Dans ce chapitre on va présenter les méthodes électrochimiques et insister sur la voltamétrie anodique inverse, utilisée et optimisée dans notre laboratoire.

II.1.2. Les méthodes électrochimiques d'analyse:

Les méthodes électrochimiques sont considérées parmi les techniques les plus favorables pour la détermination des ions métalliques en raison de leur coût bas et leur sensibilité élevée. Ces méthodes ont connu un grand essor grâce au développement des capteurs électrochimiques.

Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréduction. Dans ces techniques électrochimiques le potentiel, le courant, ou la charge dans une cellule électrochimique émettent un signal analytique. Les méthodes électrochimiques ont une grande sensibilité et elles ne nécessitent pas une grande quantité d'échantillon. Il existe plusieurs types de méthodes selon le type de signal ou d'excitation. On présente quelques méthodes dans le tableau (II.1).

Parmi ces méthodes, la polarographie est considérée comme la méthode la plus ancienne et la plus utilisée. En 1922 Heyrovsky (Tchécoslovaque), à partir de ses travaux sur la tension superficielle du mercure issu d'un tube capillaire, décrit une nouvelle technique d'analyse appelée polarographie. Heyrovsky sera récompensé par le prix Nobel de Chimie en 1959 « pour sa découverte et le développement des méthodes polarographiques d'analyse ». À Cette date, les techniques polarographiques étaient devenues indispensables à l'analyse moderne [1].

Tableau (II.1) : Comparaison de diverses méthodes électrochimiques.

Méthode	Mesure	Applications principales	Information qualitative	Quantité minimale d'échantillon	Limite de détection
Voltamétrie (polarographie) (titrage ampérométrique) chronoampérométrie)	Courant en fonction de tension à une électrode polarisée	Analyse quantitative des éléments organiques ou inorganiques électrochimiquement réductible	Réversibilité des ions E1/2 ou potentiel de demi-vague	100 µg	10 ⁻¹ -10 ⁻³ ppm 10 µg
Potentiométrie (titrage potentiométrie) (chronopotentiométrie)	Potentiel à courant nul	Analyse quantitative des ions dans la solution, pH	Définir par électrode (F ⁻ , Ca ²⁺ ...)	100 µg	10 ⁻² -10 ⁻² ppm
Conductimétrie (titrage conductimétrique)	Resistance ou conductance aux electrodes inertes	Quantification des espèces ionisées, titrages.	Peu d'informations qualitatives sauf pour les titrages	100 µg	
Coulométrie	Courant et temps (Loi de Faraday)	Electrolyse, étude approfondie d'électrolyse	Peu d'informations qualitatives	100 µg	10 ⁻⁹ -1 g
Voltamétrie anodique inverse (électrodéposition)	Courant en fonction de potentiel	Analyse quantitative de traces des métaux électrochimiquement réductibles qui forment des amalgames avec le mercure	Le potentiel d'oxydation permet l'identification du métal.	100 µg	10 ⁻³ -10 ³ g 10 nA

La polarographie est une sous-classe de la voltamétrie utilisant une électrode à goutte de mercure. Donc on utilise directement les courbes intensité-potentiel. Le potentiel est balayé cathodiquement tandis que le courant est mesuré; celui ci est proportionnel à la concentration à un potentiel suffisamment négatif [2].

Les avantages des méthodes électrochimiques:

Ces méthodes ne nécessitent qu'une faible quantité d'échantillon. Elles sont simples et peu coûteuses (Aucune infrastructure de laboratoire coûteuse n'est nécessaire, sauf un excellent potentiostat – galvanostat donnant des courants au nano Ampère). On peut doser plusieurs éléments à la fois par un seul passage. Ces techniques ont une grande sélectivité et une haute sensibilité. Grâce à un appareillage maniable et portable et aux

électrodes spécifiques, les mesures de métaux in situ (rivière, barrages,...) sont devenues aisées et possibles.

Les limites :

Ces méthodes nécessitent une préparation précise des échantillons. Les microélectrodes sont assez fragiles et nécessitent une maintenance continue.

II.1.3. La voltamétrie anodique inverse:

Elle s'inspire fortement de la polarographie à goutte de mercure et permet d'analyser un mélange de cations métalliques électro – actifs; l'application d'un potentiel fortement réducteur permet de réduire et d'amalgamer les métaux à analyser dans la goutte de mercure. L'inversion du potentiel et son augmentation progressive, vers les potentiels anodiques, fait redissoudre les métaux de manière sélective selon leur potentiel standard. Le tracé de la courbe courant – tension ou courant potentiel fait apparaître des pics successifs (comme en chromatographie); le potentiel d'apparition du pic caractérise qualitativement le métal, alors que la hauteur (ou sa surface) mesure la concentration. Pour des raisons de sensibilité et de durée la goutte classique est remplacée par un film de mercure déposé in situ juste avant l'opération.

Dans les dernières quinze années, les capteurs électrochimiques ont connu un grand développement (les films métalliques, l'électrode à film mince de mercure EFMM,...); ces progrès sont à l'origine des succès des techniques électrochimiques.

Pour éviter la toxicité du mercure, des efforts considérables ont été consacrés à la recherche d'électrodes alternatives. Le tableau (II.2) en donne une brève revue bibliographique de ces progrès.

Le développement de cette technique, adaptée à l'analyse des traces grâce à sa sensibilité, s'est élargi à diverses nouvelles applications : tels les produits agro-alimentaires [3], l'eau contaminée (rivière, lac et puits) [4], les herbes [5], l'eau de pluie [6], l'essence [7], les poissons [8], les produits pharmaceutiques [9],...

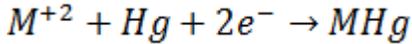
Tableau (II.2) : développement de l'AVS au cours des années.

Date	Auteurs	Etude	Référence
Y plusieurs décennies	Imane ADRAOUI, Aziz AMINE	électrode à goutte de mercure (tombant puis pendante).	[10]
1974	Walter Lund, Magne Salberg	électrode à film de mercure appelée électrode de florance.	[11]
1993	Jun-Der Lee and Jem-Mau Lo	bioanalyse (BAS-100 B), avec électrode à film de mercure	[12]
1999	Eric Fischer, Constant M.G. van den Berg	L'électrode (électrode en film de mercure et le thiocyanate pour améliorer la sensibilité).	[13]
2000	Imane ADRAOUI, Aziz AMINE	Josef Wang introduit une électrode a film de bismuth (Bi^{2+})	[10]
2000	J.F. Van Staden, M.C. Matoetoe	analyse de trace par un système Autolab Metrohm.	[14]
2003	L. Moreno- Baron, A. Merkoci, S. Alegret	Utilisation d'électrodes composites graphite-époxy (GECE) comme alternative au mercure	[15]
2008	Bogusław Ba's, Małgorzata Jakubowska	Utilisation d'électrode de bague en argent pour analyser Pb	[16]
2011	Amir M. Ashrafi, Karel Vytras	L'utilisation d'électrode à pâte de carbone pour déterminer le cadmium à l'aide d'un AUTOLAB	[17]

II.1.3.1. Principe :

Dans cette technique, le métal est préconcentré dans un film mince de mercure, d'or ou de bismuth ou bien une goutte de mercure pendante par électrodéposition. La préconcentration est faite par une déposition cathodique à un temps et un potentiel contrôlé. Il faut que le potentiel de déposition soit plus négatif que le potentiel standard pour que l'ion soit facilement réduit. Les ions métalliques atteignent l'électrode de

mercure par diffusion et convection, où ils sont réduits et concentrés sous forme d'amalgame :



Le temps de déposition est choisi selon la concentration de l'ion métallique à analyser, à partir de moins de 0.5 minute pour des concentrations de 10^{-7} M à environ 20 minutes pour des concentrations de 10^{-10} M. La concentration du métal dans l'amalgame C_{Hg} est donnée par la loi de Faraday :

$$C_{Hg} = \frac{i_l t_d}{n F V_{Hg}}$$

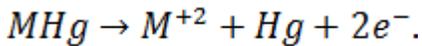
Où :

i_l : Le courant limite.

t_d : Le temps de déposition.

V_{Hg} : Le volume de l'électrode de mercure.

Après le temps de déposition, la convection est stoppée. On fait alors un balayage anodique, du potentiel le plus négatif vers un potentiel plus positif, pour redissoudre les métaux à analyser. Pendant ce balayage anodique les métaux amalgamés sont oxydés de nouveau; les métaux dissous sortent de l'électrode, selon leurs potentiels standards croissants, suivant la réaction :



Pour une électrode de film de mercure le courant du pic est donné par la relation suivante :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v^{1/2} A l C_{Hg}}{2.7 RT}$$

A : surface de l'électrode (cm^2).

l : épaisseur du film de mercure (cm).

C_{Hg} : Concentration de métal dans le mercure.

n: nombre d'électrons mis en jeu.

v : vitesse du balayage de potentiel (V/sec).

Donc, on peut résumer la voltamétrie anodique inverse en 3 étapes :

a) Etape de préparation des électrodes à film métallique: l'électrodéposition des ions (Hg^{2+} , Au^{2+} et Bi^{2+}) sur la surface de l'électrode de travail (carbone vitreux).

b) Etape de préconcentration du métal à analyser (déposition) : déposition des ions métalliques M^{n+} à la surface d'une électrode de travail par réduction de métal et la formation de l'amalgame.

c) Etape de redissolution : la redissolution du métal déposé sur l'électrode de travail.

On peut aussi faire 2 étapes seulement si on fait la déposition de mercure et la réduction des ions métalliques dans une même étape.

Le schéma suivant représente les étapes de la redissolution anodique :

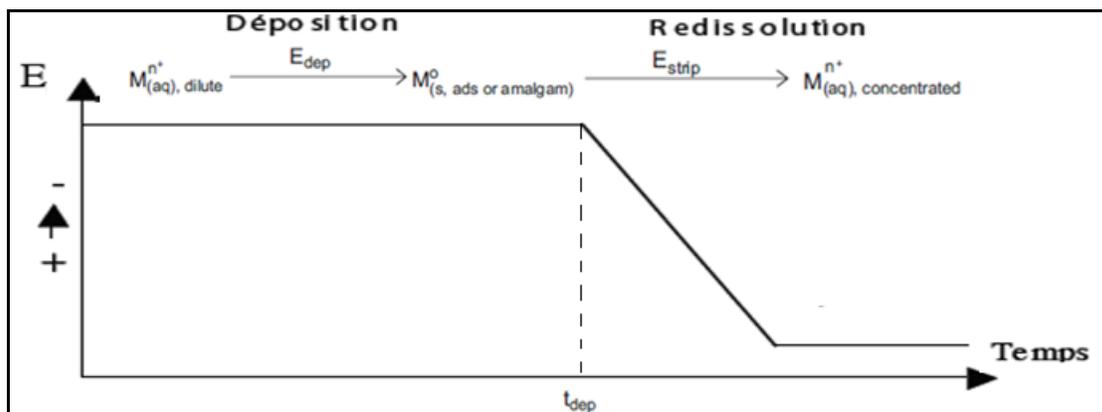


Figure (II.1) : les étapes de l'analyse par ASV (voltamétrie anodique inverse).

Le signal $I = f(E)$ donne des pics de redissolution, chaque pic correspond à un métal spécifique ; ces pics sont proportionnels à la concentration des ions métalliques. On obtient une courbe intensité-potentiel de type suivant :

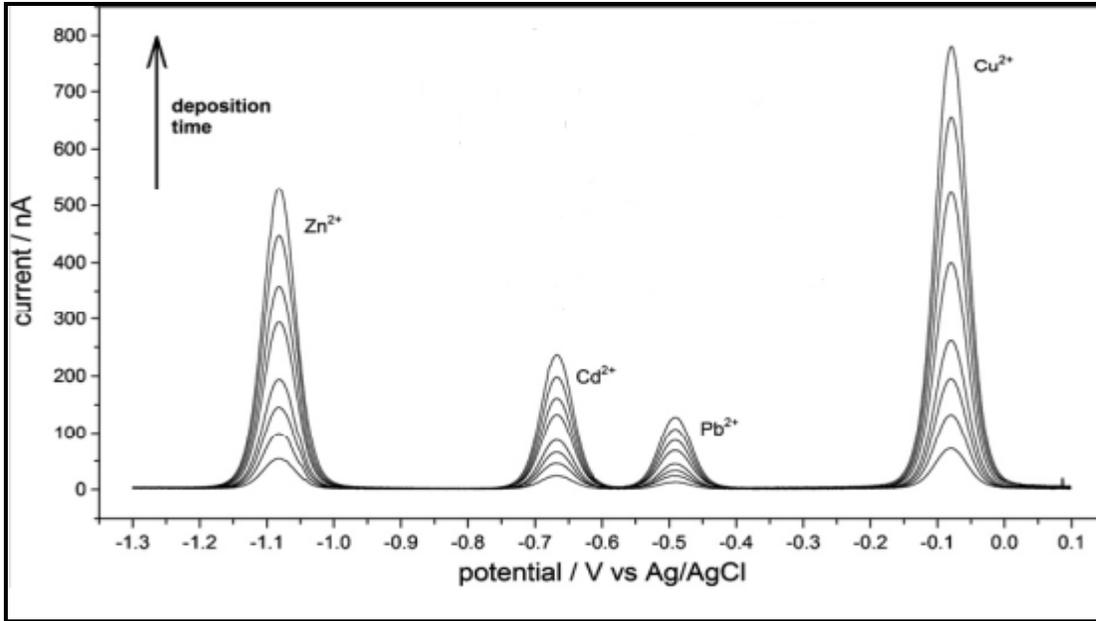


Figure (II.2) : courbe intensité-potential des ions Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} par l'ASV.

I.1.3.2. Avantages et inconvénients:

Avantages:

- L'ASV offre une excellente sensibilité (10^{-12} M dans certains cas).
- une bonne reproductibilité et un coût peu onéreux.
- La spécificité, efficacité et rapidité.
- Possibilité d'effectuer simultanément des mesures de concentration de plusieurs métaux à partir de la même solution.
- Cette méthode réduit le risque de contamination directe par le mercure lors de l'analyse.

Inconvénients:

- Lors de l'analyse d'une solution riche en matière organique, il est indispensable de protéger la surface de l'électrode contre l'adsorption irréversible des constituants organiques à la surface de l'électrode de travail.
- La formation du complexe intermétallique non électroactif (exemple: Zn et Cu).
- La saturation de la surface de l'électrode de travail.

Dans la partie suivante on a optimisé et appliqué cette méthode pour doser les métaux : cuivre, zinc, cadmium et plomb dans l'eau du barrage de Timgad (Batna).

Partie 2

Matériel et Méthodes

Dans cette partie, on va présenter les produits et le matériel utilisés, ainsi qu'une description du potentiostat - galvanostat Autolab (PGZSTAT 30) ECO CHEMIE (maintenant commercialisé par la société suisse Metrohm avec le nouveau logiciel Nova) et la procédure appliquer pour analyser les métaux : cuivre, plomb, cadmium et zinc par la voltamétrie anodique inverse. La méthode expérimentale utilisée s'inspire directement des catalogues d'application Metrohm [18].

II.2.1. Matériels et produits :

II.2.1.1. Produits :

- Solution de nitrate de mercure $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ de 1 g/l en Hg.
- Solution de chlorure de potassium/acétate de sodium : $[\text{KCl}] = 1.5 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.5 \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 4.6$. La marque des deux produits est Sigma-Aldrich.
- Acide sulfurique concentré.
- Acide chlorhydrique $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ mol/l}$ de marque Sigma-Aldrich.
- Solutions d'étalonnage: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} de 1 g/l.
- échantillons de l'eau de barrage de Timgad.

II.2.1.2. Appareils :

- Les électrodes : Électrode de référence : calomel saturée ECS ; deux électrodes de carbone vitreux ;
- Agitateur magnétique ;
- Autolab (PGZSTAT 30) ECO CHEMIE - Metrohm.

II.2.2. Montage :

La cellule utilisée est une cellule à trois électrodes :

Electrode de référence : électrode de calomel saturée ECS ;

Electrode de travail : électrode de carbone vitreux ;

Electrode auxiliaire : électrode de carbone vitreux

L'équipement électrochimique est l'Autolab (PGZSTAT 30) assistée avec un ordinateur et logiciel (GPES Manager) permet de contrôler les paramètres d'entrée pour chaque expérience et sauvegarder les résultats.



Figure (II.3) : le dispositif expérimental Autolab (PGZSTAT 30) utilisé dans les expériences.

A : système d'acquisition.

B : Autolab (PGZSTAT 30).

C : cellule électrochimique.

II.2.3. Mode opératoire :

II.2.3.1. Préparation de la cellule voltampérométrique:

- Afin de supprimer toutes les traces de métaux, on rince la cellule plusieurs fois avec de petites quantités d'eau et 0.5 à 1 ml d'acide sulfurique concentré. Puis on rince abondamment avec de l'eau ultra- pure.
- avant chaque analyse, il faut remplir la cellule, avec les trois électrodes, avec l'acide chlorhydrique ($\text{HCl}=0.1 \text{ mol/l}$) pendant 40 à 60 secondes.
- Finalement, on enlève la solution de rinçage et de nettoyage pour la remplacer par l'échantillon à analyser.

II.2.3.2. Préparation des électrodes :

- Il faut soigneusement vérifier la surface de l'électrode de travail ;
- Il est particulièrement important d'avoir un bon contact entre l'électrode et le porte-électrode;
- La surface de l'électrode doit être polie et rincée avec de l'eau ultra-pure pour ensuite être séchée avec un chiffon en papier doux.
- Il faut rincer, polir et sécher l'électrode après chaque analyse ;

- Une électrode de carbone sur laquelle un film de mercure a été généré (électrode de travail) ne peut plus être employée pour d'autres applications.

II.2.3.3. Analyse :

- On introduit 20 ml de l'échantillon à analyser dans le récipient de polarographie et on mélange cet échantillon avec 0,25 ml de solution de Hg^{2+} ml et 2 ml de solution de KCl/CH₃COONa.
- On remplit jusqu'à 25 ml on ajoutant de l'eau distillée. Le pH de la solution échantillon doit être d'environ $4,6 \pm 0,5$.
- Enfin on trace la courbe $I = f(E)$ en suivant les étapes suivantes :
 - Mettre les trois électrodes dans la cellule.
 - Connecter les électrodes à l'équipement (figure (II.3)).
 - Mise en marche du PC et choisir le logiciel GPES Manager.
 - Exécution du logiciel GPES Manager.
 - Méthode → voltammetric analysis → square wave.
 - On introduire les paramètres de l'expérience dans la fenêtre (II.4)
 - Appuyer sur (star).

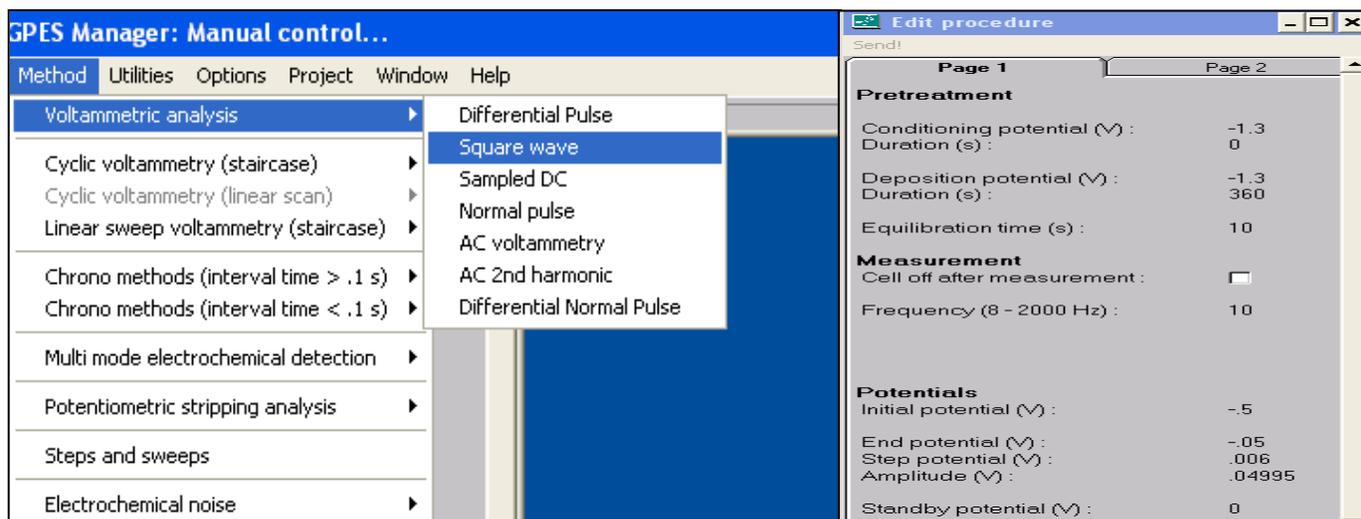


Figure (II.4) : les étapes suivies pour tracer la courbe $I = f(E)$ par l'AVS.

Détermination du Cuivre :

Méthode/redissolution anodique inverse : impulsion carrée

Électrolyse: 360 s (voir optimisation des conditions) à -800 mV en agitant 350 s à -800 mV et 10 sec sans agitation.

E. début: -500 mV.

E. fin: -50 mV.

Vitesse de balayage: 60 mV/sec.

Pas: 6 mV.

E. pulse: 50 mV.

Ligne de base: linéaire.

Détermination du Zn, du Cd et du Pb :

Méthode/ redissolution anodique inverse : impulsion carrée

Électrolyse: 360 s (voir optimisation des conditions) à -1300 mV en agitant 350 s à -1300 mV et 10 sec sans agitation.

E. début: -1300 mV.

E. fin: -350 mV.

Vitesse de balayage: 60 mV/s.

Pas: 6mV.

E. pulse: 50 mV.

Ligne de base: linéaire.

Partie 3 :

Résultats et discussions

Les analyses par AVS ont été effectuées selon les étapes suivantes: optimisation des conditions, étalonnage et analyse des échantillons.

II.3.1. Optimisation des conditions :

II.3.1.1 Détermination de la zone électro - inactive du solvant :

Avant d'appliquer les différentes étapes d'analyse, il faut d'abord vérifier la zone électro – inactive du solvant. Pour cela on va réaliser le protocole suivant :

- On introduit dans une éprouvette 0.25 ml de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ à 1g/l et on ajoute 2 ml de la solution du mélange chlorure de potassium ($\text{KCl}=1.5 \text{ mol/l}$) / acétate de sodium (0.5 mol/l) à un pH d'environ 4.6, et on complète la solution jusqu'à 25 ml avec de l'eau distillée.

Un balayage linéaire de potentiel $E = -1600 \text{ mV}$ jusqu'à 200 mV est enfin effectué sur la solution précédente.

Les résultats sont représentés dans la figure (II.5).

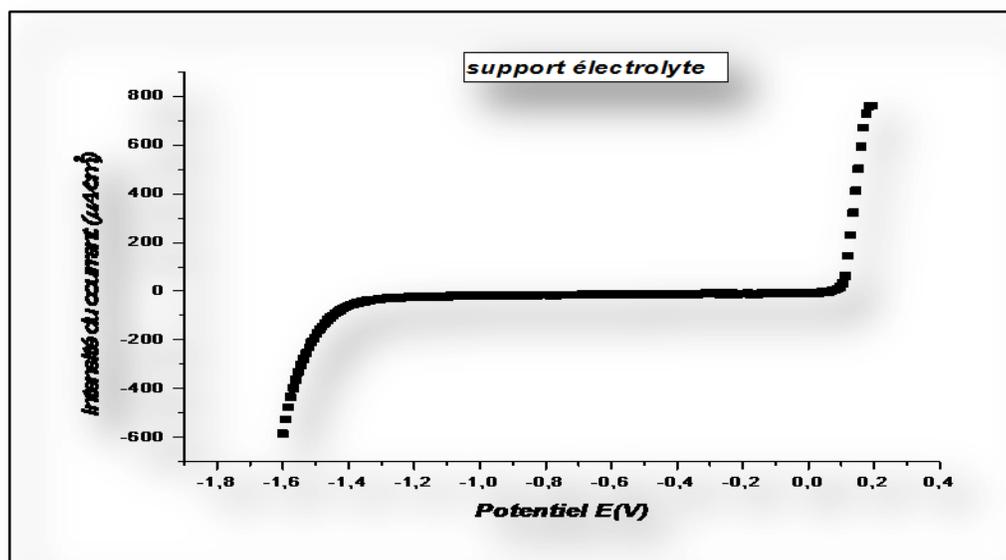


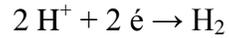
Figure (II.5) : variation du courant en fonction du potentiel de l'électrolyte support (zone électro inactive du solvant).

A partir de la courbe, la zone électro - inactive du solvant est la gamme entre -1.3V jusqu'à + 0.1V.

Au delà de 0.1 V, le mercure va s'oxyder suivant la réaction :



Au dessous de -1.3 V, l'hydrogène va être réduit suivant la réaction :

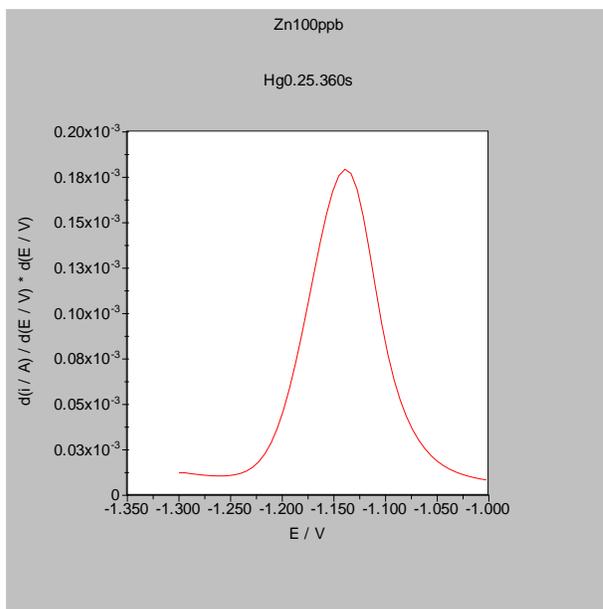


La zone d'électro inactivité du solvant est alors de -1.3 à 0.1 V.

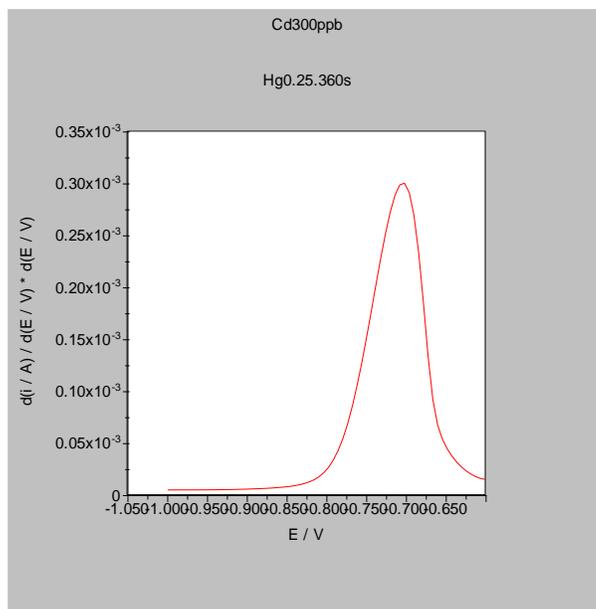
II.3.1.2. Détermination du potentiel d'apparition du pic de chaque métal (E_p) :

Dans le but de déterminer E_p (l'emplacement du pic) de chaque élément, on a gardé les mêmes conditions (temps de déposition 300 s; vitesse de balayage 60 mV/s; électrolyte support ; quantité du mercure). On a réalisé les essais à température ambiante. On a tracé la courbe courant en fonction de potentiel.

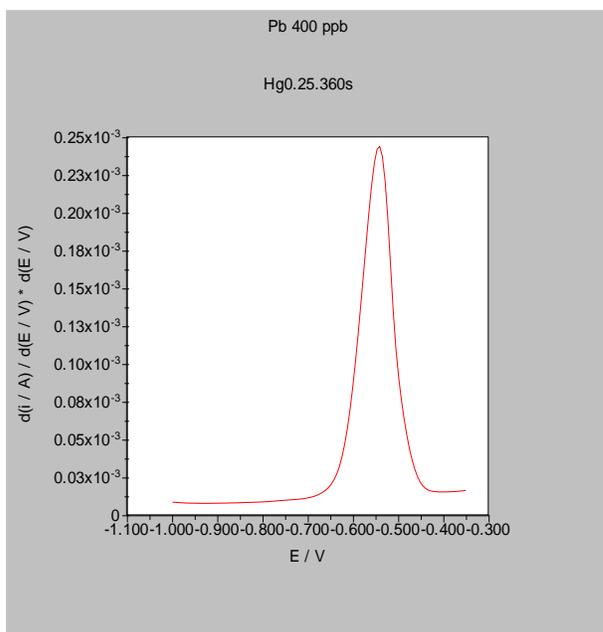
La figure (II.6) représente Le potentiel d'apparition des pics (E_p) pour chaque métal.



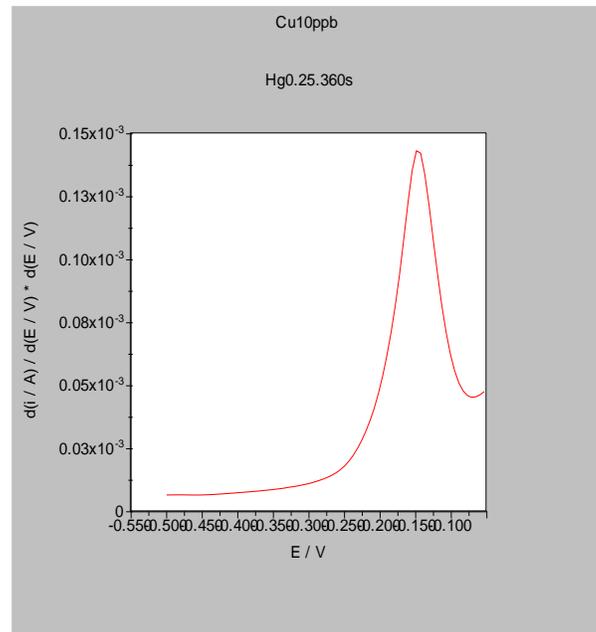
-a-



-b-



-c-



-d-

Figure (II.6) : Le potentiel d'apparition du pic (E_p) pour chaque métal. (a) : zinc, (b) : cadmium, (c) : plomb, (d) : cuivre

D'après les résultats obtenus on remarque que le potentiel d'apparition du pic de chaque métal est distinct des autres, donnant une bonne résolution. Les pics apparaissent de gauche à droite selon l'ordre de noblesse de chaque métal.

Le potentiel d'apparition du pic du chaque métal est ainsi:

- **Zinc** : $E_p (Zn) = - 1.15 \pm 0.05 \text{ V}$.
- **Cadmium** : $E_p (Cd) = - 0.72 \pm 0.05 \text{ V}$.
- **Plomb** : $E_p (Pb) = - 0.55 \pm 0.05 \text{ V}$.
- **Cuivre** : $E_p (Cu) = - 0.17 \pm 0.05 \text{ V}$.

II.3.1.3. La reproductibilité :

Pour vérifier la reproductibilité de notre méthode d'analyse, On a appliqué le même mode opératoire avec deux solutions de zinc (1ppm), Les résultats obtenus sont représentés dans la courbe suivante (figure II.7) :

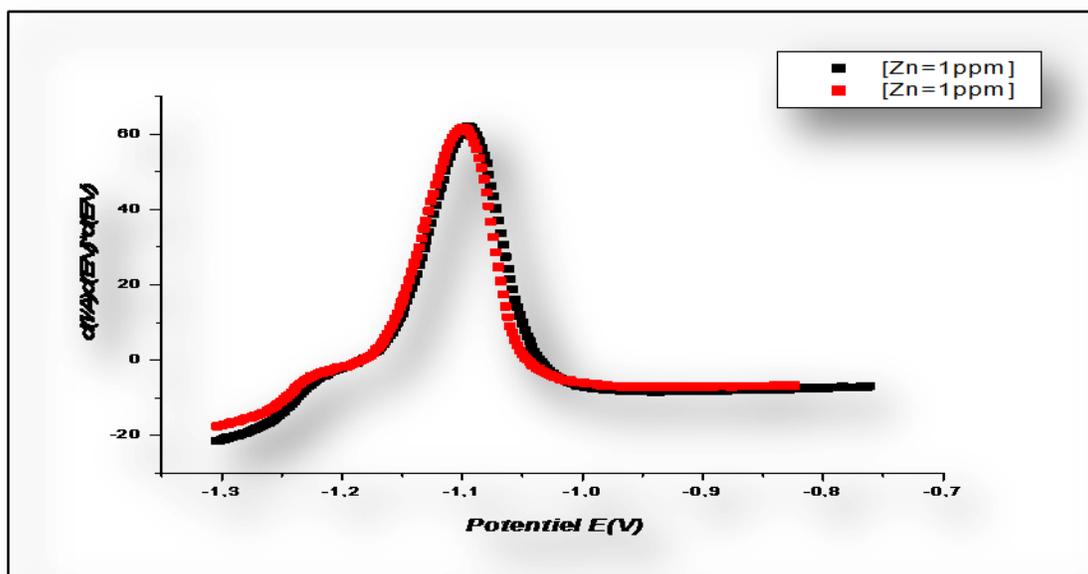


Figure (II.7) : Vérification de la reproductibilité des résultats.

Les résultats montrent bien que les deux pics sont superposés (même point d'apparition et hauteur) donc la méthode est reproductible.

II.3.1.4. L'optimisation de la vitesse de balayage.

On fait cet essai pour optimiser la vitesse de balayage et pour voir l'influence de cette dernière sur la forme du pic.

Mode opératoire :

Dans une éprouvette on introduit 20 ml de solution de zinc ($C_{Zn}=1ppm$) et 1ml de $Hg=1g/l$, 3ml de solution de KCl/CH_3COONa pour régler le pH, on remplit jusqu'à 25 ml avec de l'eau distillée.

On verse cette solution dans la cellule électrochimique et on procède ainsi :

1ère étape : la déposition de mercure et de zinc sur l'électrode de travail en appliquant un potentiel constant de -1300 mV pendant 360 sec.

2ème étape : on applique un balayage carré de potentiel (square wave) de -1300 mV à 0V pour oxyder le zinc.

On répète les deux étapes précédentes avec les mêmes conditions et on varie la vitesse de balayage (10, 20, 30, 40, 60 et 100 mV/sec). La figure (II.8) résume les résultats de ces essais.

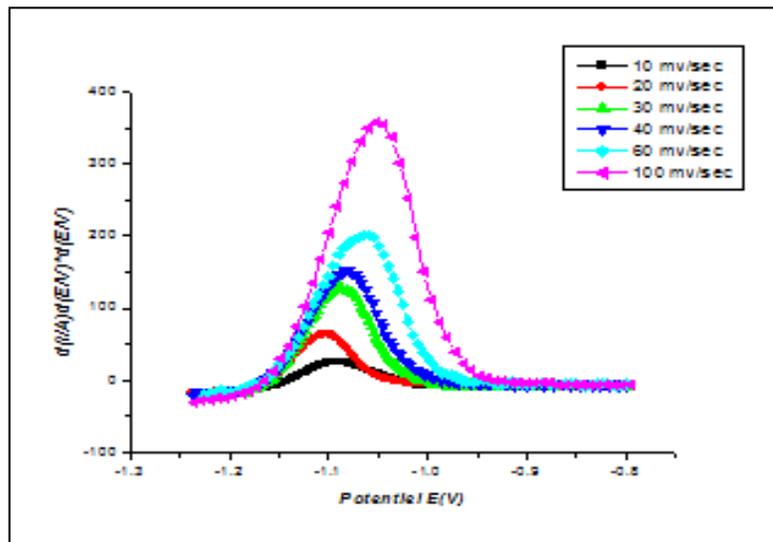


Figure (II.8) : Influence de la vitesse de balayage sur la forme et l'intensité du pic en AVS

La hauteur du pic augmente avec la vitesse de balayage; on remarque ensuite un élargissement et un décalage du pic vers la gauche. Donc on a choisi la vitesse (60 mV/s) qui donne un pic étroit et une hauteur importante pour une faible concentration.

II.3.1.5. L'optimisation du temps d'électrolyse:

L'effet du temps de dépôt sur le pic de courant de Pb (II), Cd (II) et Cu (II) a été étudié dans la plage de 60-720 s. On a suivi le même mode opératoire (la concentration 50ppb; la vitesse 60mv/sec; le potentiel de déposition -1V, balayage du potentiel -1V jusqu'à -0.35 V) et on varie le temps de déposition (60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 600, 720 sec). La figure (II.9) représente la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel du plomb à différents temps d'électrolyse tandis que la figure (II.10) montre la variation de l'intensité du pic de trois métaux Cu, Pb et Cd au même temps.

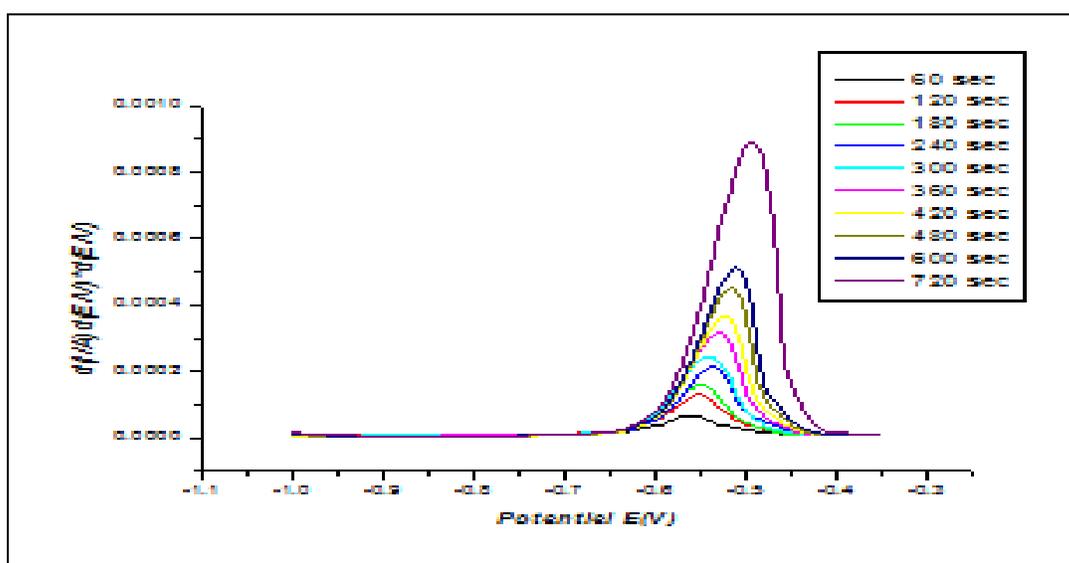


Figure (II.9) : Influence du temps d'électrolyse du métal à analyser (Pb) sur la forme et l'intensité du pic en AVS.

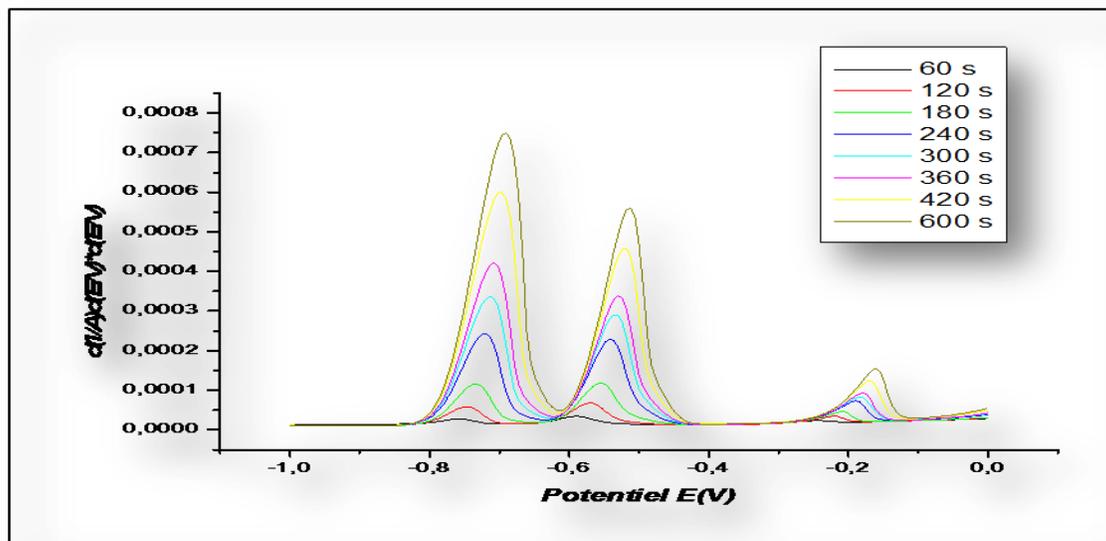


Figure (II.10) : Influence du temps d'électrolyse du mélange de métaux (Cu, Cd et Pb) à analyser sur la forme et l'intensité du pic en AVS.

Les résultats indiquent que la hauteur du pic est directement proportionnelle à la variation du temps de déposition du mercure avec les métaux. Alors il faut choisir un temps (360 s) qui permet d'obtenir un pic important et étroit. D'autre part, la méthode doit être rapide.

II.3.1.6. La limite de détection :

La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable [19].

Pour préciser le domaine de détection de cette méthode, on a préparé tout d'abord une série de solutions très diluées (0,1, 1, 10 $\mu\text{g/l}$...) et on a vérifié si elles sont détectables ou non (apparition de pic). La deuxième étape est la préparation des solutions plus concentrées et on trace la courbe I_p en fonction de C. Les résultats sont représentés dans les figures suivantes (II.11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 et 18):

Le zinc (Zn) :

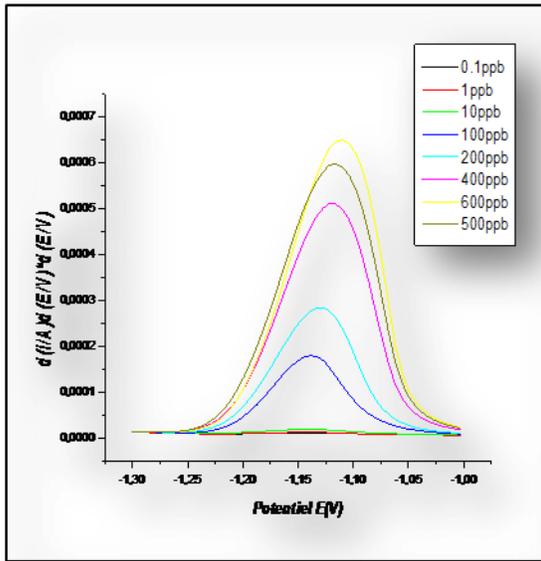


Figure (II.11) : Influence de la concentration de Zn sur l'intensité du courant

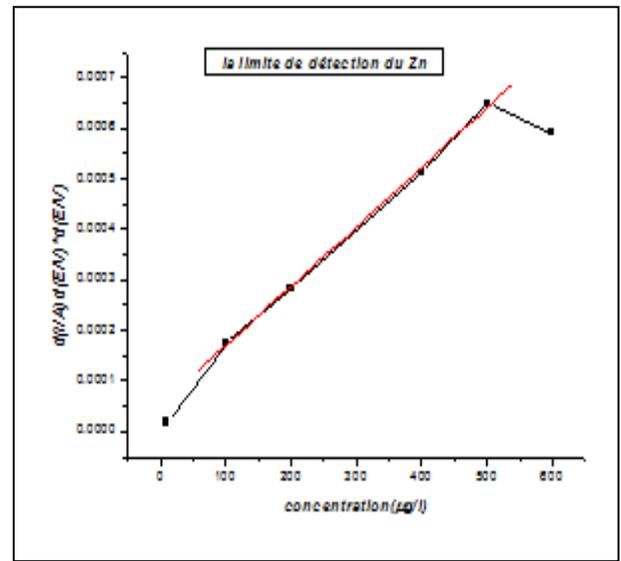


Figure (II.12) : Intensité du pic de courant I_p en fonction de la concentration de Zn.

Le cadmium (Cd) :

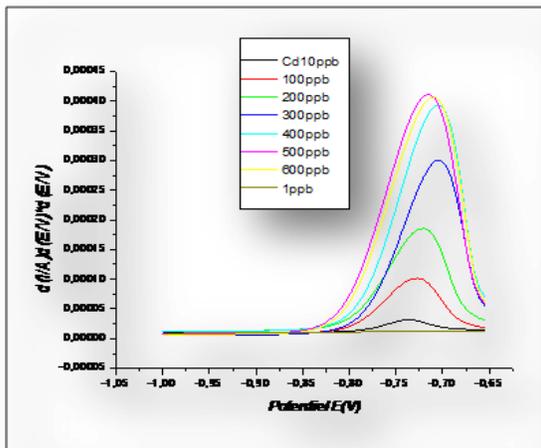


Figure (II.13) : Influence de la concentration de Cd sur l'intensité du courant

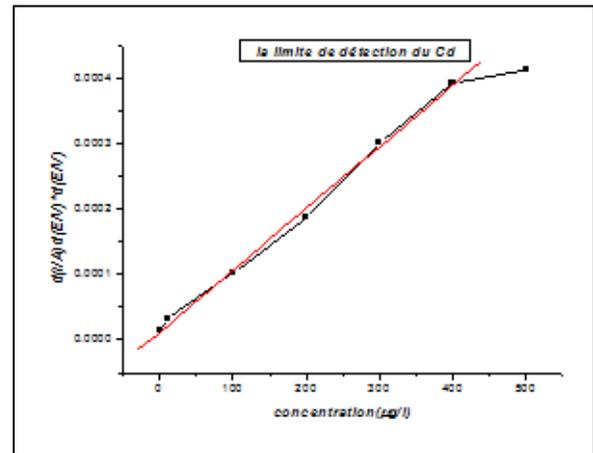


Figure (II.14) : Intensité du pic de courant I_p en fonction de la concentration de Cd.

Le plomb (Pb):

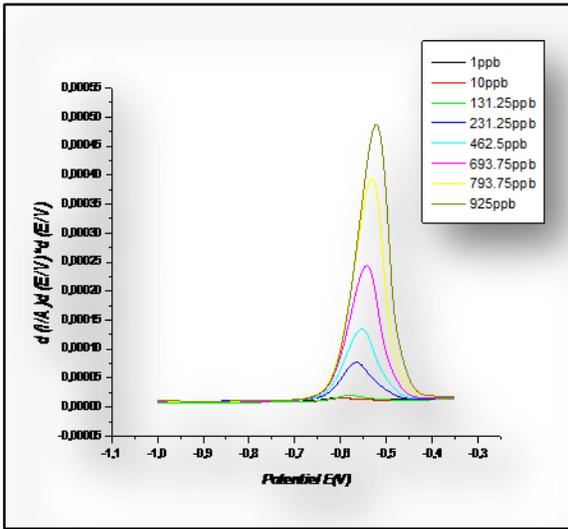


Figure (II.15) : Influence de la concentration de Pb sur l'intensité du courant

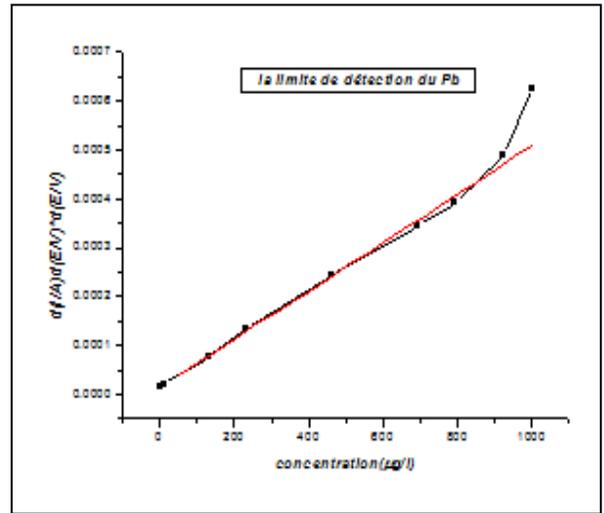


Figure (II.16) : Intensité du pic de courant I_p en fonction de la concentration de Pb.

Le Cuivre :

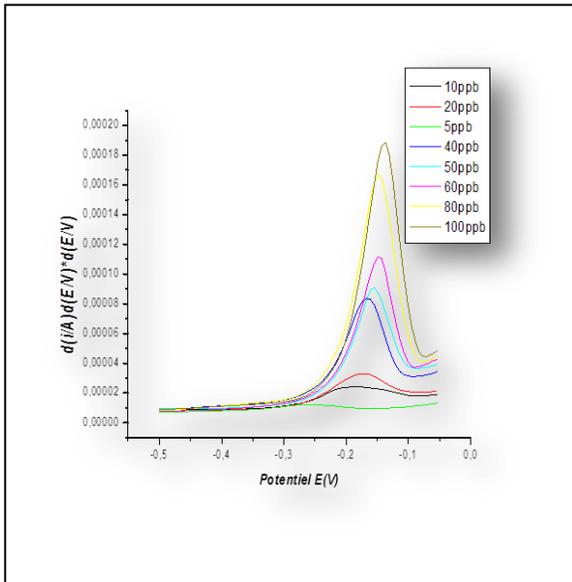


Figure (II.17) : Influence de la concentration de Cu sur l'intensité du courant.

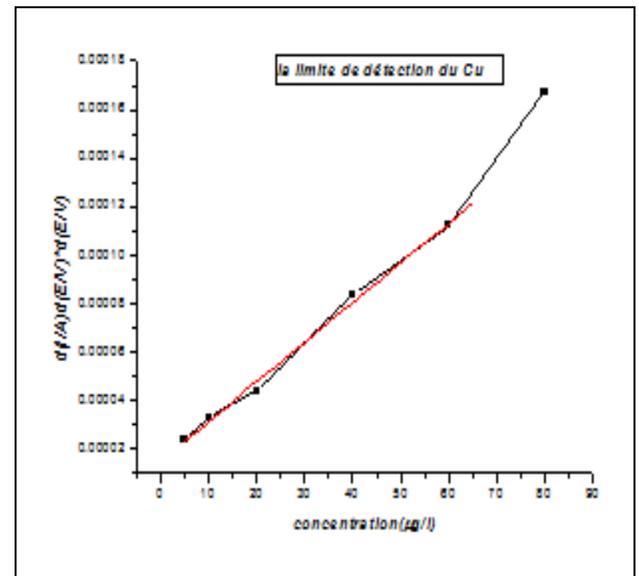


Figure (II.18) : Intensité du pic de courant I_p en fonction de la concentration de Cu.

Pour déterminer la gamme de détection on a :

- Le début d'apparition du pic → début de la gamme de détection.
- La déviation de la courbe $I_p=f(c)$ c'est la fin de la gamme de détection.

Donc la limite de détection est :

- Zinc : du 0.1 à 500 $\mu\text{g/l}$ ou bien $1,5 \cdot 10^{-9}$ à $7,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L.
- Cadmium : du 1 à 500 $\mu\text{g/l}$ ou bien $8,9 \cdot 10^{-9}$ à $4,4 \cdot 10^{-6}$ mol/L.
- Plomb : du 0.5 à 900 $\mu\text{g/l}$ ou bien $2,4 \cdot 10^{-9}$ à $4,3 \cdot 10^{-6}$ mol/L.
- Cuivre : du 0.5 à 60 $\mu\text{g/l}$ ou bien $7,9 \cdot 10^{-9}$ à $0,94 \cdot 10^{-6}$ mol/.

La voltamétrie anodique inverse est une excellente méthode pour l'analyse des traces des métaux.

II.3.1.7. Les interférences :

Pour voir l'influence de chaque métal sur les autres métaux, on a effectués une analyse de chaque métal seul puis l'analyse du mélange des quatre métaux pour la même concentration. Les résultats sont exprimés sur la courbe suivante (figure II.9):

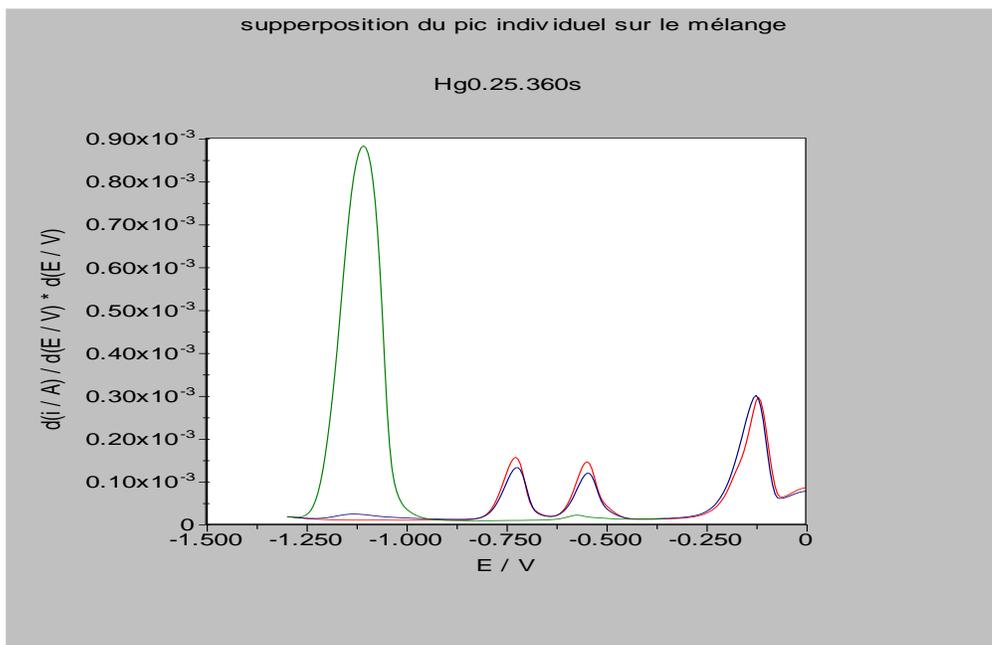


Figure (II.19) : Comparaison des pics de chaque métal seul avec les pics du mélange Zn, Cu, Pb et Cd.

A partir de ces courbes, on remarque la disparition de pic du zinc qui est due à la présence du cuivre (formation de complexes intermétalliques entre le cuivre et le zinc). Pour éviter cette interférence il faut ajouter un masquant comme le galium Ga^{2+} .

II.3.2. Etalonnage :

Dans le cas où l'échantillon contient un seul élément métallique on peut faire un étalonnage simple classique mais en présence de deux métaux ou plus il faut appliquer la méthode des ajouts dosés pour éviter l'interférence entre les métaux sur le temps de déposition. On a effectués l'étalonnage des quatre métaux (courant en fonction de la concentration $I_p=f(c)$) dans la gamme de détection (vitesse de balayage 60 mV/s, temps d'électrolyse 360s).

II.3.2.1. L'étalonnage classique :

On prépare une série de solutions de différentes concentrations (dans la gamme de détection de chaque métal) et on trace les courbes d'étalonnage suivantes :

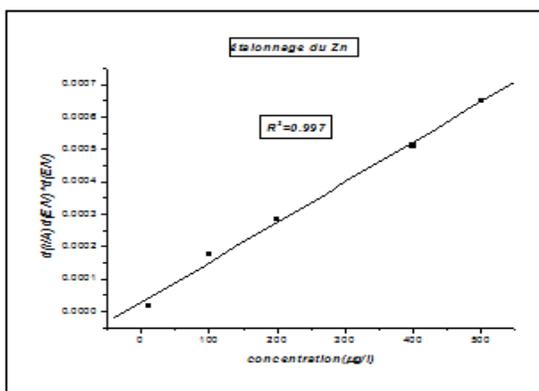


Figure (II.20) : la courbe d'étalonnage du Zn ($I_p=f(C)$)

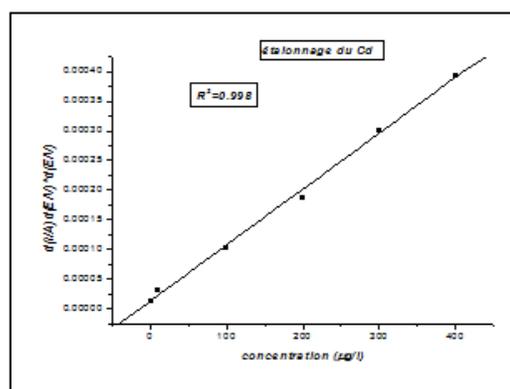


Figure (II.21) la courbe d'étalonnage du Cd ($I_p=f(C)$)

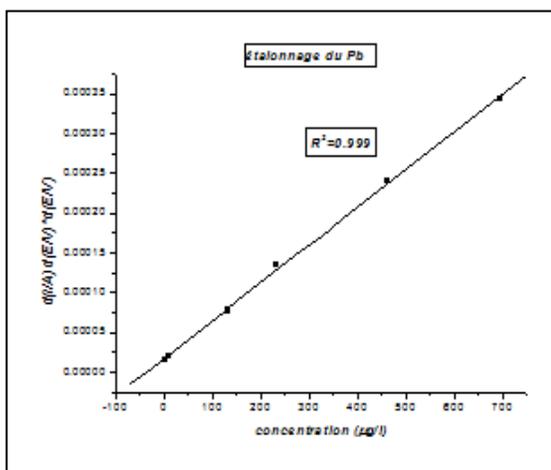


Figure (II.22) : la courbe d'étalonnage du Pb ($I_p=f(C)$)

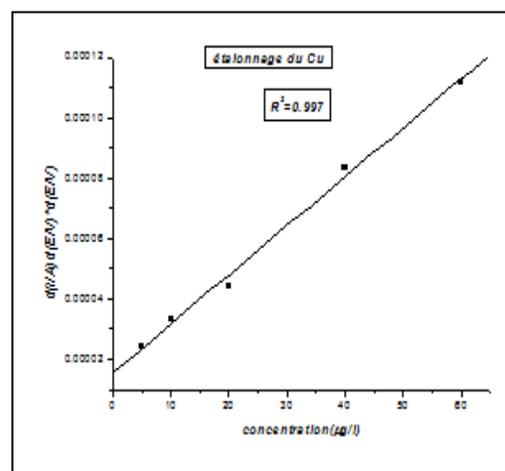


Figure (II.23) : la courbe d'étalonnage du Cu ($I_p=f(C)$)

Le tableau (II.3) représente les équations de droites tracées dans les figures (II.20, 21, 22 et 21).

Tableau (II.3) : les équations des courbes d'étalonnages :

Métal (cation)	Equation de la courbe d'étalonnage	R ²
Zinc (Zn ²⁺)	$y = (0.012x + 0.270) * 10^{-5}$	0.99764
Cadmium (Cd ²⁺)	$y = (0.094x + 1.249) * 10^{-5}$	0.99833
Plomb (Pb ²⁺)	$y = (0.047x + 1.733) * 10^{-5}$	0.99921
Cuivre (Cu ²⁺)	$y = (0.162x + 1.546) * 10^{-5}$	0.99742

Y : le courant du pic (A).

X : la concentration du l'étalon (µg/l).

II.3.2.2. Etalonnage par les ajouts dosés :

La méthode des ajouts dosés est la méthode la plus utilisée à cause de sa précision. Le principe de cette dernière est basé sur l'analyse d'une solution de concentration inconnue et à chaque fois on ajoute un volume 0.1ml d'une solution de concentration connue (1mg/l) donc la concentration augmente avec un pas de 5µg/l et on trace la courbe d'étalonnage.

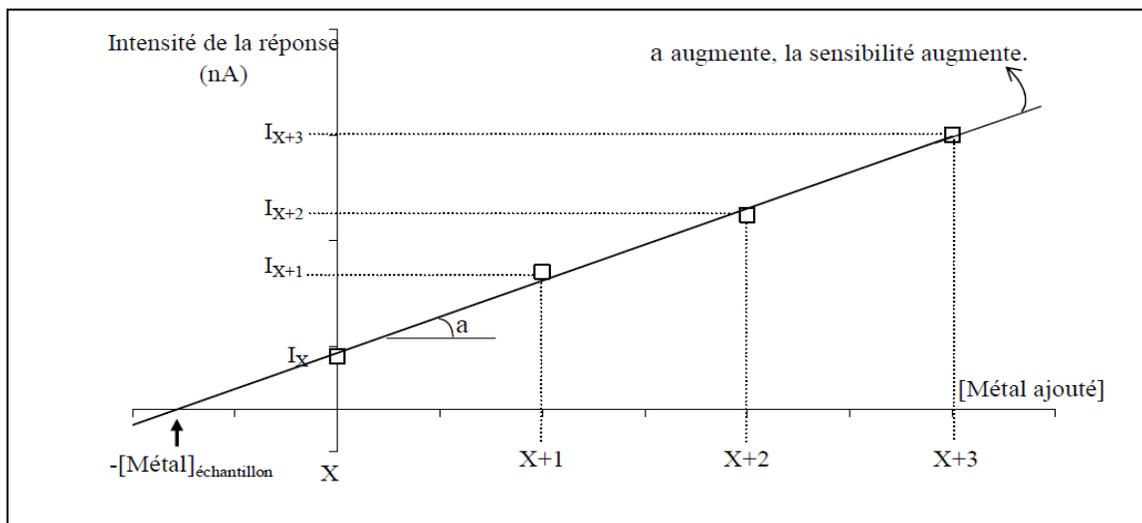


Figure (II.24) : Schéma de principe de la méthode en ajouts dosés.

X : la concentration inconnue en métal dans l'échantillon, X+1, +2 et +3 : les différents ajouts de métal (concentration connue).

I : intensité de la réponse voltampérométrique.

a : la pente de la droite.

La pente de la droite permet de calculer la concentration réelle du métal considéré dans l'échantillon : $[\text{Métal}] \text{ échantillon} = I.X / a$.

Étalonnage du mélange Zn, Cd et Pb (les ajouts mixtes) :

La figure (II.25) présente les résultats de la méthode des ajouts dosés dite mixte pour un mélange de Zn, Cd et Pb. Les courbes d'étalonnage correspondantes sont représentées sur les figures (II.26, 27 et 28).

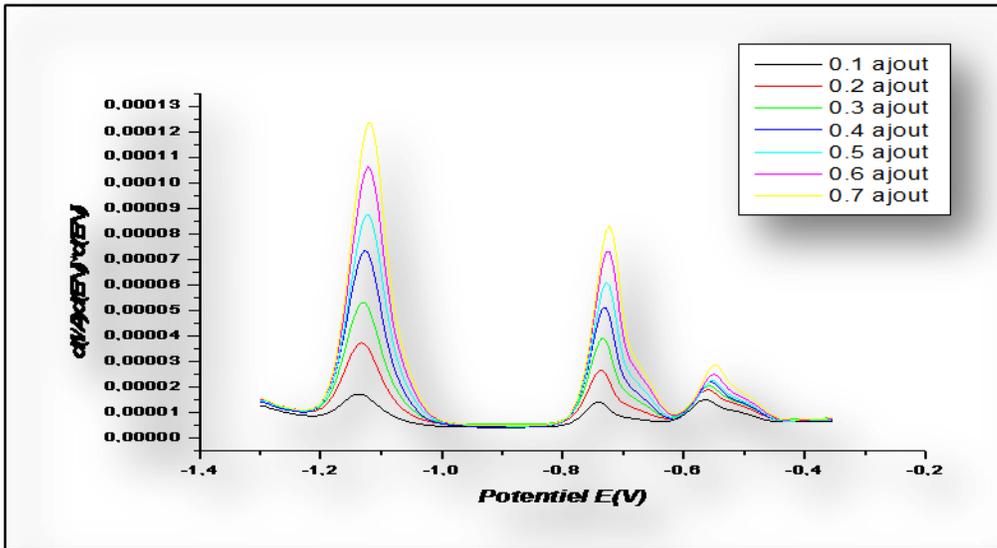


Figure (II.25) : Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel après les ajouts mixtes du mélange Zn, Cd et Pb.

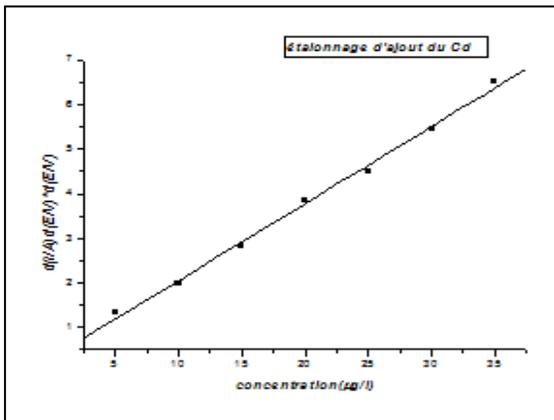


Figure (II.26) : Courbe d'étalonnage de Zn par la méthode des ajouts dosés ($I_p=f(C)$).

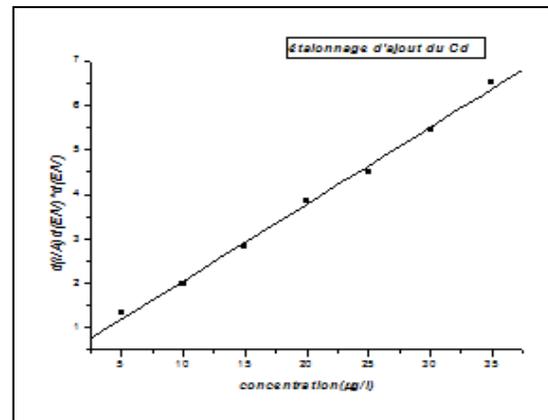


Figure (II.27) : Courbe d'étalonnage de Cd par la méthode des ajouts dosés ($I_p=f(C)$).

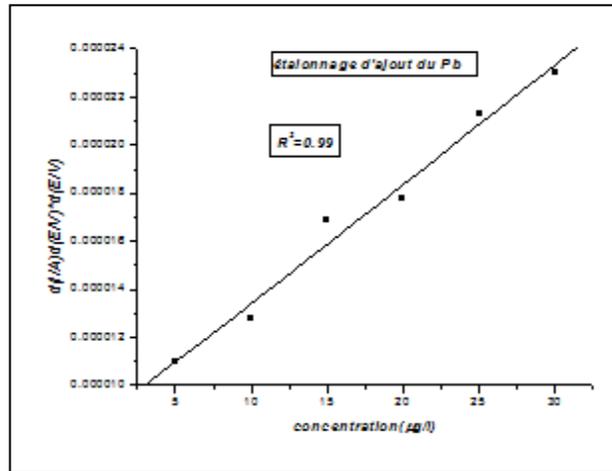


Figure (II.28) : Courbe d'étalonnage de Pb par la méthode des ajouts dosés ($I_p=f(C)$)

Etalonnage de cuivre (Cu) par la méthode des ajouts dosés :

On a fait l'étalonnage du cuivre seul par les ajouts dosés (figure II. 29 et 30) à cause de la grande différence entre la limite de détection de ce métal et les autres métaux (Pb, Zn et Cd).

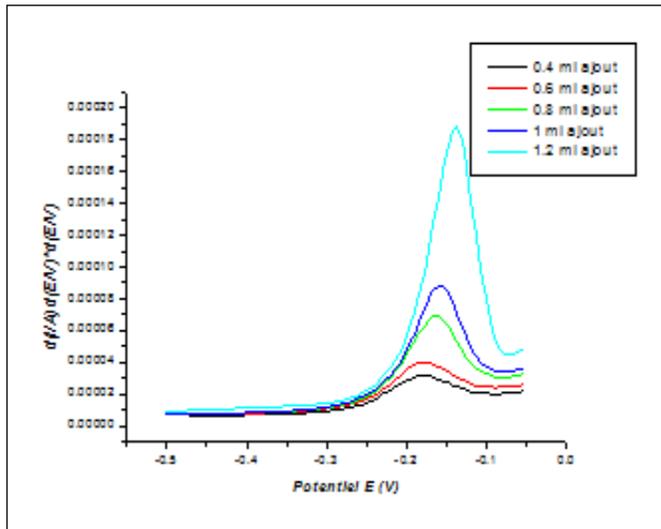


Figure (II.29) : variation du l'intensité du courant en fonction du potentiel après les ajouts dosés de cuivre

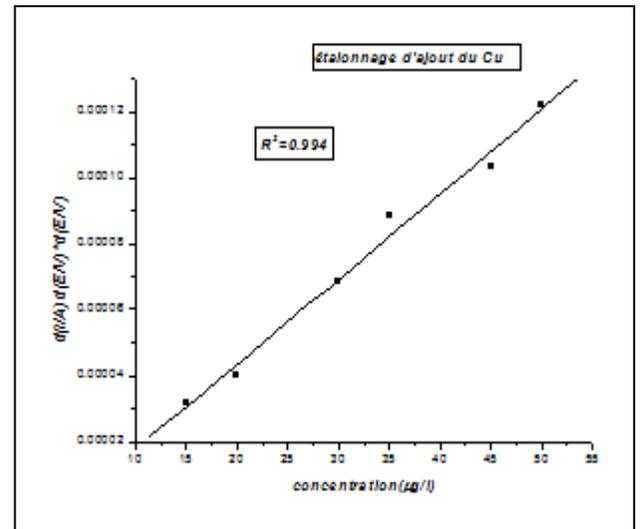


Figure (II.30) : Courbe d'étalonnage de Cu par la méthode des ajouts dosés ($I_p=f(C)$)

Discussion :

Pour une électrode à film de mercure le courant du pic est donné par la relation suivante :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v^{1/2} A l C_{Hg}}{2.7RT}$$

On remarque que l'intensité du courant est proportionnelle à la concentration de l'échantillon et à la vitesse de balayage ; la hauteur du pic augmente donc avec l'augmentation de ces paramètres. Le pic augmente aussi avec l'augmentation du temps de déposition à cause de l'augmentation de la quantité de matière déposée dans le film de mercure.

La comparaison de nos résultats avec la bibliographie est difficile à cause de la diversité des matériaux utilisés pour la préparation d'électrode. Dans notre cas on a utilisé le film de mercure sur une électrode de carbone vitreux et on trouve plusieurs autres électrodes, a titre d'exemple : l'or [20], le bismuth [21], l'électrode à film d'antimoine [22], la goutte de mercure [23], l'électrode à film de diamant [4], l'argent [24], l'électrode à film d'étain[25]...

La vitesse de balayage optimisée dans notre travail 60 mV/s est la même vitesse utilisée dans plusieurs recherches, T.V. Titova [26], Maryam Rajabi [3] ; d'autres ont utilisé 20mV/S [27] ou bien 25 mV/s [7].

Le temps de déposition aussi est fortement lié au type d'électrode et autres conditions telle que la surface ; on peut citer les différentes valeurs de temps de déposition utilisées dans la bibliographie : 90 s [3], 300-600 s [28], 180 s [4] et 300 s [27].

La limite de détection mentionné dans la bibliographie et comme suit : $2.91.10^{-9}$ mol/l pour le plomb [27] cette valeur est presque égale à notre valeur $2,4.10^{-9}$ mol/l. pour le cuivre $4.69.10^{-9}$ mol/l [27] tandis que on a trouvé $7,9.10^{-9}$ mol/l. pour le cadmium $1.4 \mu\text{g/l}$ [22] tandis que on a trouvé $1 \mu\text{g/l}$.

II.3.3. Analyse des échantillons réels :

Dans ce travail on a analysé l'eau du barrage de Timgad à différentes profondeurs (0, 5, 10 et 15m) (voir chapitre V).

II.3.3.1. Prélèvement des échantillons :

Le prélèvement des échantillons est effectué le 02/06/2013 à l'aide d'une bouteille d'immersion pour prendre des échantillons à différents profondeurs (0, 5, 10 et 15 mètre).

II.3.3.2. L'analyse :

Eau du barrage en surface (0 mètre de profondeur) : on fait un balayage ; après déposition, sur l'eau de surface du barrage figure (II.31), puis on applique la méthode des ajouts dosés figure (II.32) et (II.33).

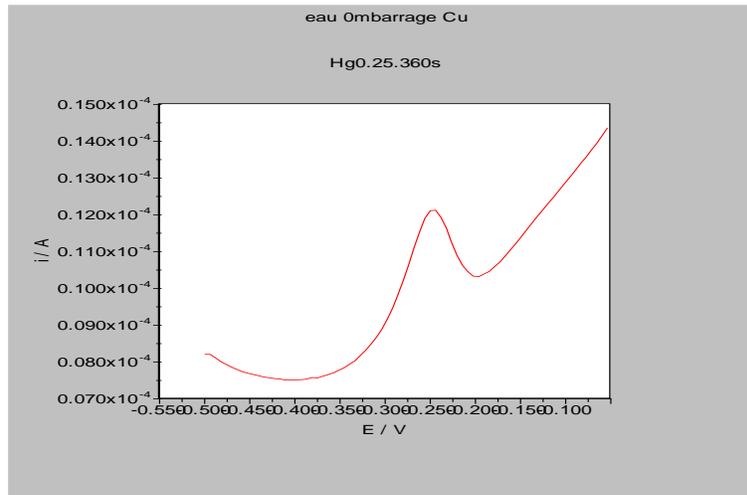


Figure (II.31) : analyse du cuivre à la surface du barrage.

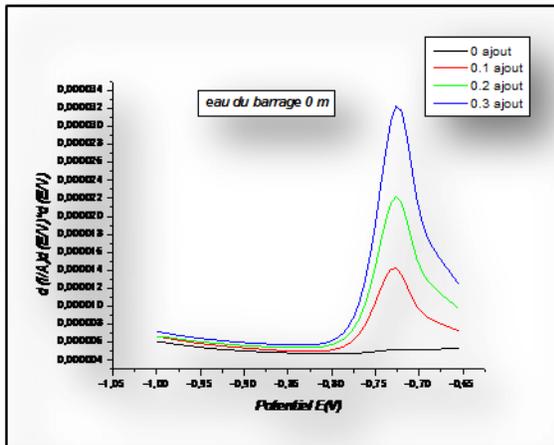


Figure (II.32) : La courbe $I=f(C)$ après les ajouts dosés de Cu de l'eau de surface de barrage

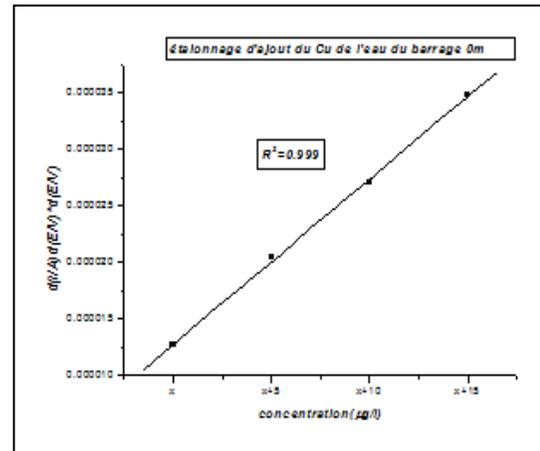


Figure (II.33) : La courbe $I=f(E)$ après les ajouts dosés de Cu de l'eau de surface de barrage

• **Le mode du calcul :**

On a : $I_x = ax$

Calcul de la pente a : $\frac{I_{(x+2)} - I_{(x+1)}}{(x+2) - (x+1)} = a$

$$a = \frac{I_{(x+10)} - I_{(x+5)}}{(x+10) - (x+5)} = \frac{(2.71 - 2.04) * 10^{-5}}{5} = 0.134 * 10^{-5}$$

Donc : [Métal]=X= $\frac{I_x}{a}$

$$I_x = 1.27 * 10^{-5} \text{ A}$$

$$\text{Donc : } X = \frac{1.27 * 10^{-5}}{0.134 * 10^{-5}} = 9.47 \mu\text{g/l} = 1.49 * 10^{-7} \text{ M.}$$

La concentration du cuivre à la surface du barrage est égale à :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 9.47 \mu\text{g/l} = 1.49 * 10^{-7} \text{ M}$$

Eau du barrage de 5m de profondeur:

De la même façon, on fait la méthode des ajouts dosés pour analyser le cuivre dans l'eau à 5 m de profondeur, les résultats sont représentés dans les figures (II.34) et (II.35) :

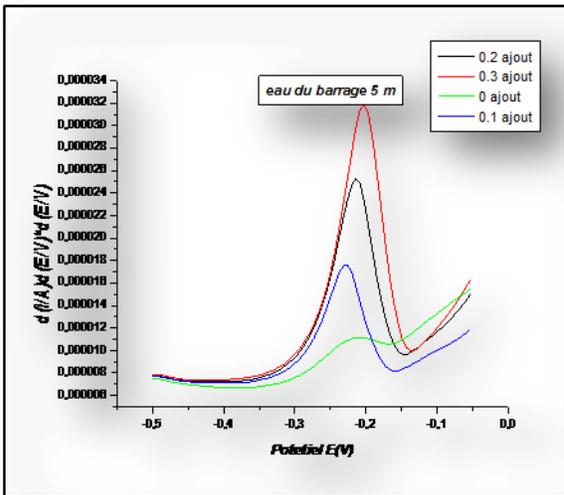


Figure (II.34) La courbe I=f (E) après les ajouts dosés de Cu à profondeur 5m du barrage

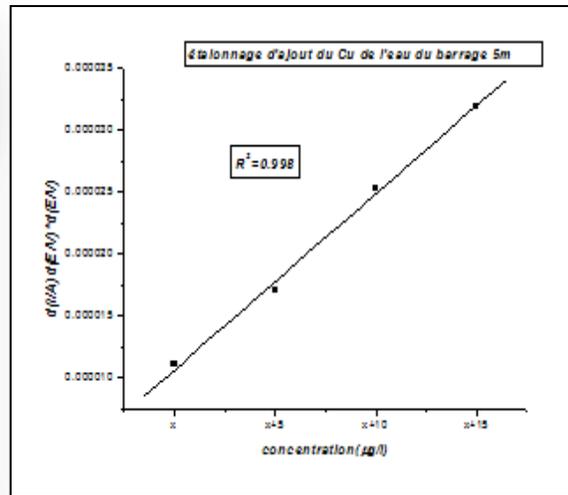


Figure (II.35) : La courbe I=f (C) après les ajouts dosés de Cu à la profondeur 5m du barrage

Le mode de calcul

Calcul de la pente a :

$$a = \frac{(2.53 - 1.7) * 10^{-5}}{5} = 0.166 * 10^{-5}$$

Calcul de la concentration :

$$I_x = 1.1 * 10^{-5} A$$

$$\text{Donc : } X = \frac{1.1 * 10^{-5}}{0.166 * 10^{-5}} = 6.62 \mu\text{g/l} = 1.04 * 10^{-7} \text{M.}$$

La concentration du cuivre à la profondeur de 5m est égale à :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 6.62 \mu\text{g/l} = 1.04 * 10^{-7} \text{M.}$$

Eau du barrage 15m de profondeur:

De la même façon, on fait la méthode des ajouts dosés pour analyser le cuivre et le zinc dans l'eau de barrage à 15 m de profondeur, les résultats sont représentés dans les figures (II.36), (II.37), (II.38) et (II.39)

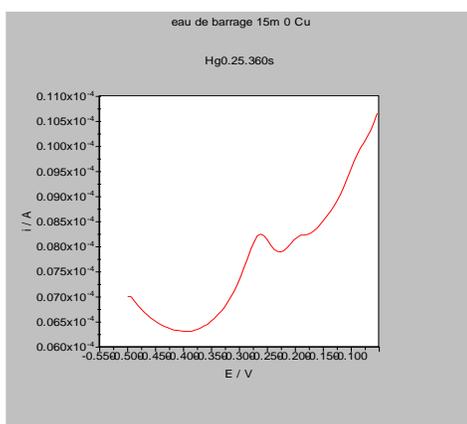


Figure (II.36) : analyse du cuivre à 15m de profondeur du barrage.

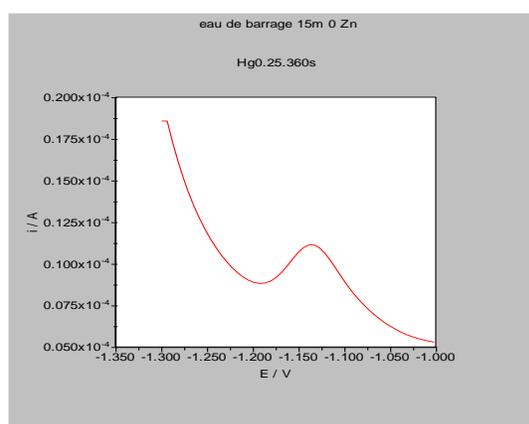


Figure (II.37) : analyse du zinc à 15m de profondeur du barrage.

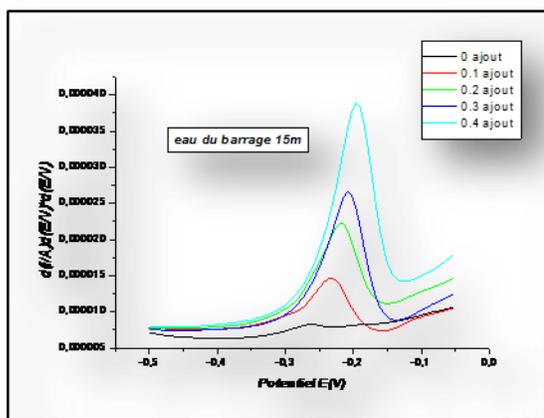


Figure (II.38) La courbe $I=f(E)$ après les ajouts dosés de Cu à profondeur 15m du barrage

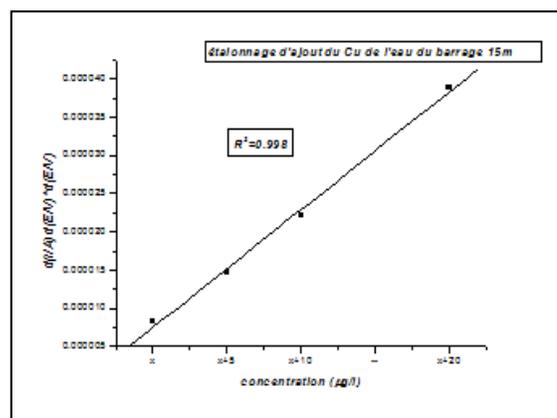


Figure (II.39) : La courbe $I=f(C)$ après les ajouts dosés de Cu à profondeur 15m du barrage

• **Le mode du calcul**

Calcul de la pente a :

$$a = \frac{(2.22 - 1.46) * 10^{-5}}{5} = 0.152 * 10^{-5}$$

Calcul de la concentration :

$$I_x = 0.83 * 10^{-5} A$$

$$\text{Donc : } X = \frac{0.83 * 10^{-5}}{0.152 * 10^{-5}} = 5.56 \mu\text{g/l} = 0.8 * 10^{-7} M$$

La concentration du cuivre à profondeur du 15m égale : $[Cu^{2+}] = 5.56 \mu\text{g/l} = 0.8 * 10^{-7} M$

On peut résumer les analyses de cuivre dans la courbe suivante :

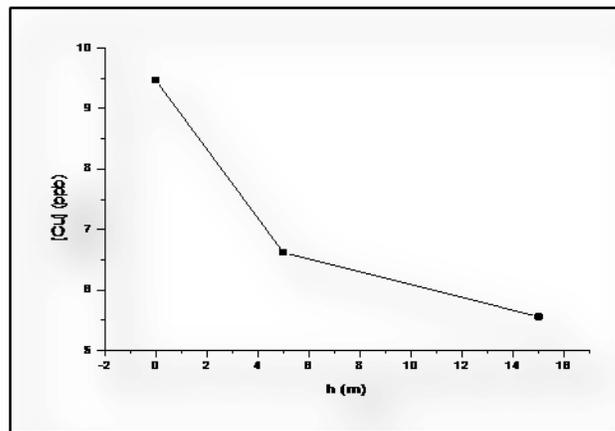


Figure (II.40) : variation de la concentration de Cu en fonction de la profondeur du barrage de Timgad.

On remarque que la concentration de cuivre diminue de la surface jusqu'à 15 mètre, cette diminution est due à la présence des sulfures dans le fond de barrage. Ces sulfures proviennent de l'activité des bactéries sulfato – réductrice (la nature du fond de barrage est de sulfate de calcium).

Calcul du Zinc :

Calcul de la concentration :

On a l'équation d'ajout dosé du Zn :

$$I_x = ax + b$$

$$x = \frac{I_x - b}{a}$$

$$I_x = 3.51 * 10^{-6} x + 1.1 * 10^{-6}$$

$$I_x = 1.12 * 10^{-5} A$$

$$\text{Donc : } x = \frac{(1.12-0.11) * 10^{-5}}{3.51 * 10^{-6}} = 2.87 \mu\text{g/l} = 0.4 * 10^{-7} M$$

La concentration du Zinc à profondeur du 15m égale :

$$[Zn^{2+}] = 2.87 \mu\text{g/l} = 0.4 * 10^{-7} M$$

Les analyses de zinc ne sont pas précisées à cause de l'interférence de cuivre et l'absence d'un agent masquant convenable.

II.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, on a appliqué les fondements théoriques pour développer une méthode d'analyse électrochimique précise, rapide et peu onéreuse.

L'optimisation des conditions nous permet de travailler dans les domaines de vitesse de balayage et de temps d'électrolyse qui augmentent la précision et surtout la limite de détection.

Finalement on peut conclure que cette méthode est très sensible et très importante surtout pour analyser de faibles concentrations d'ions métalliques.

L'eau du barrage de Timgad contient des traces de cuivre et de zinc mais elle n'est pas contaminée.

Références:

1. Hauchard, D., 2008, *Polarographie - Techniques polarographiques en analyse*. Technique de l'ingénieur.
2. Wang, j., 2000, *Analytical electrochemistry, second Edition* John Wiley and Sons, INC, Publication, (Newyork).
3. Maryam Rajabi et al., *Nano-alumina coated with SDS and modified with salicylaldehyde-5-sulfonate for extraction of heavy metals and their determination by anodic stripping voltammetry* Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2014). 20 3737-3743.
4. Prerna Sonthalia, et al., *Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode* Analytica Chimica Acta (2004). 522 35-44.
5. Injang U, et al., *Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes* Analytica Chimica Acta (2010). 668 54-60.
6. E. Bernalte, Marin Sanchez, and E.P. Gil, *Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes* Analytica Chimica Acta (2011). 689.
7. Jemmla M. Trindade, et al., *Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn⁺², Cu⁺², Pb⁺², and Cd⁺² in gasoline* Fuel (2012). 91 26-32.
8. Ahmed F. Al-Hossainy, et al., *Determination of cadmium and lead in perch fish samples by differential pulse anodic stripping voltammetry and furnace atomic absorption spectrometry* Arabian Journal of Chemistry (2017). 10 S347-S354.
9. Samuel M. Rosolina, James Q. Chambers, and Zi-Ling Xue, *Direct analysis of palladium in active pharmaceutical ingredients by anodic stripping voltammetry* Analytica Chimica Acta (2016). 914 47-52.
10. Imane ADRAOUI and A. AMINE, 2007, *Détermination des métaux lourds par voie électrochimique. Article de synthèse. Université Paris 12*
11. Walter Lund and M. Salberg, *Anodic stripping voltammetry with the florence mercury film electrode .determination of copper, lead, and cadmium in sea water*. Analytica Chimica Acta (1975). 76 131-141.
12. Jun-Der Lee and Jem-Mau, *Preconcentration of trace metals in sea water matrix for differential pulse anodic stripping voltammetry* Analytica Chimica Acta (1994). 287 259-266.
13. Eric Fischer and C.M.G.v.d. Berg, *Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury @lm electrode and thiocyanate* Analytica Chimica Acta (1999). 385 273-380.
14. J.Fvan Staden and M.C Matoetoe, *Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system* Analytica Chimica Acta (2000). 411 201-207.

15. L. Moreno-Baron and S. Alegret, *Graphite-epoxy composite as an alternative material to design mercury free working electrodes for stripping voltammetry*. *Electrochimica Acta* (2003). 48 2599-2605.
16. Bogustaw Bas and M. Jakubowska, *The renovated silver ring electrode in determination of lead traces by differential pulse anodic stripping voltammetry* *Analytica Chimica Acta* (2008). 615 39-46.
17. Amir M. Ashrafi and K. Vytras, *New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes* *Electrochimica Acta* (2012). 73 112-117.
18. *Application Bulletin, Détermination du zinc, du cadmium, du plomb et du cuivre par voltampérométrie inverse utilisant des électrodes de carbone. Metrohm.*
19. *Recueil International Des Methodes D'analyses - OIV, Estimation de la limite de détection et de quantification d'une méthode d'analyse, Résolution oeno 7/2000*
20. Mateusz Ochab, Iwona Geca, and Mieczyslaw Korolczuk, *Determination of trace Se(IV) by anodic stripping voltammetry following double deposition and stripping steps* *Talanta* (2017). 165 364-368.
21. Iwona Geca and Mieczyslaw Korolczuk, *Anodic stripping voltammetry following double deposition and stripping steps: Application of a new approach in the course of lead ion determination* *Talanta* (2017). 171 321-326.
22. Valéria Guzsvany, et al., *Antimony-film electrode for the determination of trace metals by sequential-injection analysis/anodic stripping voltammetry* *Analytica Chimica Acta* (2010). 658 12-17.
23. M.H. Pournaghi-Azar, Dj. Djozan, and H.A. zadeh, *Determination of trace bismuth by solid phase extraction and anodic stripping voltammetry in non-aqueous media* *Analytica Chimica Acta* (2001). 437 217-224.
24. E. Kirowa-Eisner, M. Brand, and D. Tzur, *Determination of sub-nanomolar concentrations of lead by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode* *Analytica Chimica Acta* (1999). 385 325-335.
25. Wei Wei Zhu, Nian Bing Li, and Hong Qun Luo, *Simultaneous determination of chromium(III) and cadmium(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode* *Talanta* (2007). 72 1733-1737.
26. T.V. Titova, N.S. Borisova, and N.F. Zakharchuk, *Determination of sub-micromolar amounts of sulfide by standard free anodic stripping voltammetry and anodic stripping voltammetric titration* *Analytica Chimica Acta* (2009). 653 154-160.
27. Lorena C. Martiniano, et al., *Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions* *Fuel* (2013). 103 1164-1167.
28. L. Baldrianova, et al., *Anodic stripping voltammetry at in situ bismuth-plated carbon and gold microdisc electrodes in variable electrolyte content unstirred solutions* *Analytica Chimica Acta* (2006). 580 24-31.

**Chapitre III : récupération
de l'excès d'acide de
lixiviation des boues et des
bains de décapage par
dialyse acide**

Partie 1

Bibliographie, généralités et théories

III.1.1. Introduction :

Cette partie de la thèse s'est penchée sur la séparation des mélanges métaux lourds – acides dans les solutions aqueuses par dialyse diffusionnelle à fuite protonique H^+ ou hydroxyle OH^- .

Les acides inorganiques (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HF , $H_3PO_4...$) sont souvent utilisés dans l'industrie des traitements de surfaces; ils servent principalement au décapage des métaux assurant l'élimination de la couche superficielle d'oxydes avant le revêtement final. Une grande variété de métaux, de l'acier ordinaire à l'inox en passant par une grande variété de métaux (laiton, aluminium,...) subissent cette opération. Cette opération de décapage s'effectue dans des bains de solutions concentrées d'acides, allant jusqu'à une teneur de 20 % ou 200 g/l d'acide. Les grands utilisateurs sont les laminoirs pour bobines d'acier noir avant galvanisation. Mais ce traitement avec des concentrations élevées et des quantités énormes, à titre d'exemple ; pour produire 10^3 Kg de titane blanc ils ont perdu 2.10^5 à 4.10^5 (environ $120m^3$) d'acide sulfurique [1]; et une perte de 2.10^4 à 4.10^4 Kg de $HF + HNO_3$ est produit quand une tonne de matériel de titane est traitée [2]. Cette industrie consomme les acides surtout dans l'étape de décapage, le tableau (III.1) représente quelques exemples des bains de décapage.

Tableau (III.1) : Concentration d'acide dans quelques bains de décapage.

Métal	Acide utilisé	Concentration	Température
cuivre, laiton, bronze, nickel, argent et autres alliages contenant un fort pourcentage de cuivre.	H_2SO_4	10 à 25 %	20°C
fer et acier	HCl	50% 10 à 25 %	20°C 60-70 ° C
aciers inoxydables et alliages contenant du chrome	H_2SO_4	20 % H_2SO_4 , 20 % HCl , 60 % H_2O .	75-80 °C
	HCl		65 °C
	HNO_3	20 % HCl , 10 % HNO_3 , 70 % H_2O	

Ce décapage pourrait se faire aussi en milieu alcalin; c'est le cas de l'aluminium par la soude où un large excès de NaOH est perdu par neutralisation avec la production d'un volume important de boue d'hydroxyde $Al(OH)_3$. Ce problème se rencontre aussi lors de la lixiviation de certains minerais ou celui des boues engendrées par l'industrie de traitement de surface, sujet traité dans cette thèse. Ces opérations nécessitent un excès d'acide, de base, de complexant (NH_3 ...),... Cet excès est nécessaire pour des raisons cinétique et thermodynamique. Cependant il engendre une grande perte de produits chimiques augmentant le coût de traitement de ces boues et occasionnant une pollution saline supplémentaire. Le tableau (III.2) des exemples bibliographiques de lixiviations boues d'hydroxydes métalliques :

Tableau (III.2) : Données bibliographiques des conditions de lixiviation de boues métalliques.

Référence	Type de lixiviant	Lixiviant	Concentration	Température	Composition de la boue
[3]	Acide	H_2SO_4	0.01 – 0.5M	18 à 20° C	Cu, Zn et Cr
[4]	Acide	H_2SO_4	0.25, 0.5 1M	25,40,50 °C	Cu
[5]	Acide	HCl	1.5M	85° C	Ni, Cd et Co
[6]	Alcaline	$(NH_4)_2SO_4 NH_3$	2.8-11 g/dm ³		oxyde de zinc
[7]	Complexante	NH_3	2M	25° C	Fe, Cr, Cu et Ni
[8]	Oxydante	NaClO	27%	20-100°C	Hg et HgS
[9]	Bactérienne	la thiobacilli		30° C	Ni, Cd

Dans le cas de la lixiviation acide, l'excès est généralement neutralisé; cela cause des pertes d'acide, la consommation de réactifs et la pollution par les rejets salins. La récupération et le recyclage de cet excès est ainsi fortement souhaitée. C'est l'un des objectifs de cette thèse.

Jusqu'à présent, différentes méthodes ont été appliquées pour traiter et récupérer ces rejets acides, incluant [10, 11]: refroidissement et cristallisation, décomposition thermique, évaporation et cristallisation, échange d'ion, extraction par solvants, distillation et techniques électro - membranaires, aussi bien que la neutralisation directe avec des alcalis. Mais plusieurs obstacles gênent toujours leurs développements et applications, comme [10, 11] : le coût élevé de l'équipement, la grande consommation d'énergie et alcalis et la pollution. En parallèle, des chercheurs ont développé et appliqué

une technologie membranaire, simple et efficace, pour la récupération des acides et des bases mélangés aux métaux: la dialyse diffusionnelle.

La dialyse diffusionnelle acide a été largement appliquée. Elmidaoui & Al. [12] a utilisé la dialyse par membrane anionique de type Neosepta – AFN pour séparer H_2SO_4 de Na_2SO_4 et de $ZnSO_4$. Zdeněk Palaty a beaucoup étudié la dialyse acide [13-17] ; il a utilisé une membrane échangeuse d'anions de type Neosepta – AFN pour séparer les mélanges $CuSO_4 - H_2SO_4$, $ZnSO_4 - H_2SO_4$, $HCl - FeCl_2$, $HNO_3 - Fe(NO_3)_3$ et enfin $HNO_3 - NaNO_3$.

Suk Jung Oh [18] a récupéré environ 90% de HCl et HNO_3 et environ 70% de H_2SO_4 utilisant une membrane de type AFN. Notons que la membrane AFN (Neosepta, Tokoyama) est une membrane échangeuse d'anions conçue spécifiquement à la dialyse acide à fuite protonique.

Jing Xu [19] a récupéré environ 88% d'acide chlorhydrique à partir d'une solution de Fe , Zn et un excès de HCl . Jing Xu [20] a utilisé aussi la dialyse diffusionnelle à travers une membrane échangeuse de type DF120 pour récupérer l'acide sulfurique à partir du bain d'oxydation anodique de l'aluminium.

Jingyi Luo [21] a utilisé la dialyse diffusionnelle à travers une membrane PPO – SiO_2 pour récupérer l'acide chlorhydrique à partir d'un mélange de HCl et de chlorure de fer $FeCl_2$ à une température comprise entre 15 et 65° C.

Plus récemment Wang Li [22] a récupéré 84% d'acide sulfurique à partir d'une solution de lixiviation acide de vanadium utilisant une membrane de type DF120 et Ju-Yup Kim [23] a récupéré l'acide phosphorique à partir d'une solution de l'industrie des semi conducteurs.

Ce chapitre s'intéresse donc à la récupération de l'excès d'acide de lixiviation d'une boue d'hydroxydes métalliques à valoriser et l'acide du bain usé de décapage du laiton par la dialyse diffusionnelle. Nous rappelons que la récupération par dialyse acide des bains usés de décapage est bien connue et déjà appliquée. Cependant la présente application, pour les boues métalliques, est tout à fait originale.

III.1.2. Principe de la dialyse:

La dialyse est un procédé de séparation membranaire où les solutés ioniques ou non peuvent être transportés selon leur gradient de concentration, par diffusion à travers une membrane semi - perméable. L'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants.

La récupération de la soude, dans l'industrie de la viscosse, a été l'une des premières applications industrielles; alors que l'hémodialyse (rein artificiel) est l'une des réussites commerciales les plus spectaculaires de la dialyse à membranes.

La figure suivante représente le profil de concentration lors de la dialyse.

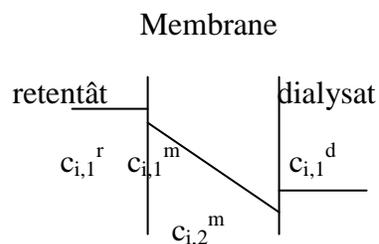


Figure (III.1) : profil de concentration de la dialyse.

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

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

L'introduction du coefficient de distribution K_i nous donne :

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

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.

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

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

La dialyse est liée :

- 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), et dans la membrane.
- à la durée de la dialyse,
- au volume du retentât,
- à l'épaisseur de la couche limite au voisinage de la membrane dans laquelle la concentration en soluté est négligeable. Celle-ci dépend de l'agitation ou du régime hydrodynamique.

III.1.3. Les types de dialyses :

Suivant le type de membrane utilisée dans la dialyse, on peut distinguer deux types de dialyse :

- dialyse moléculaire qui utilise les membranes microporeuses : l'application de ce type est surtout l'hémodialyse.
- dialyse ionique ou dialyse diffusionnelle qui utilise les membranes échangeuses d'ions. On distingue la dialyse acide, basique et celle de DONNAN. Dans notre travail, on s'intéresse à la dialyse diffusionnelle.

III.1.3.1. Dialyse de Donnan ou dialyse ionique croisée:

La dialyse de Donnan ou dialyse croisée est un type de dialyse dans lequel deux ou plusieurs ions sont échangés de part et d'autre de la membrane ionique sous la seule action de leur gradient de concentration. Les membranes utilisées pour la dialyse ionique croisée sont supposées être les plus perméables possible.

Quant aux deux contre-ions Cl^- et NO_3^- , ils peuvent traverser la membrane sous l'effet des gradients de concentration (voir la figure (III.2)). Ainsi, si un NO_3^- diffuse de la solution (1) vers la solution (2), un contre-ion Cl^- doit obligatoirement diffuser de (2) vers (1) ; et vice-versa, afin de respecter la loi de l'électroneutralité.

Si le système se compose de deux électrolytes, comme indiqué sur la figure (III.2), on suppose que NaCl dans le côté récepteur et le CaCl₂ dans le côté d'alimentation, et que l'activité peut être exprimée par la concentration, l'équilibre de Donnan est donné par :

$$\frac{[\text{Na}^+]^r}{[\text{Na}^+]^a} = \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]^r}{[\text{Ca}^{2+}]^a} \right)^{1/2}$$

Où:

[Na⁺]^r : la concentration de Na dans le compartiment récepteur.

[Na⁺]^a : la concentration de Na dans le compartiment d'alimentation.

[Ca²⁺]^r : la concentration de Ca dans le compartiment récepteur.

[Ca²⁺]^a : la concentration de Ca dans le compartiment d'alimentation.

Cette technique a diverses applications; on peut citer les domaines suivants :

La préconcentration des métaux dans l'industrie, ou bien pour le dosage par chromatographie ionique, l'élimination des fluorures et des nitrates, la récupération de l'acide des eaux usées dans les procédés de régénération des résines.

Elle est essentiellement basée sur le rapport de sélectivité des ions vis-à-vis de l'échangeur d'ions.

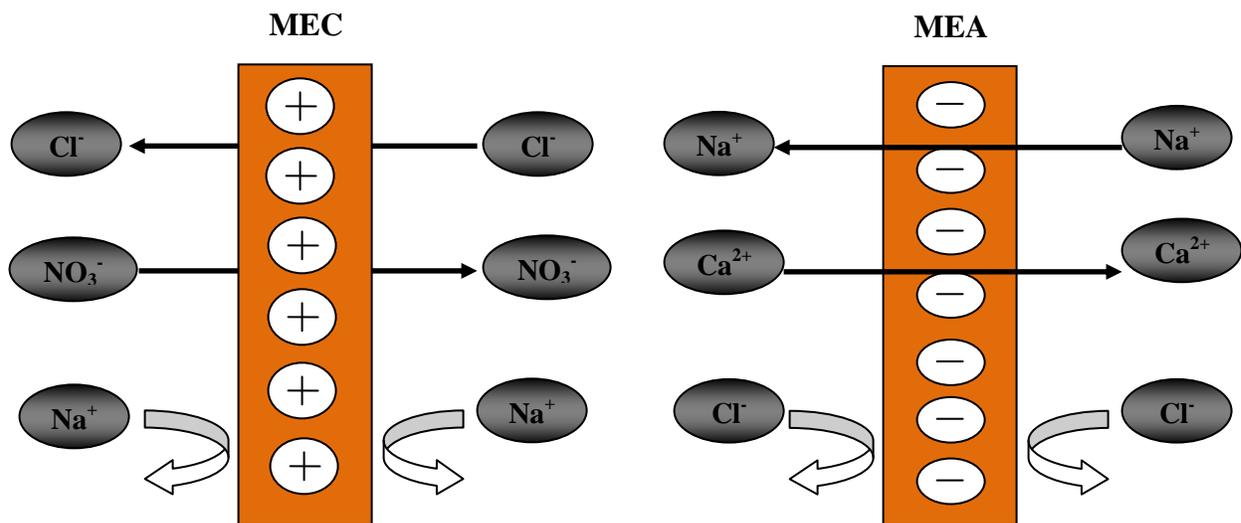


Figure (III.2) : principe de dialyse de Donnan.

III.1.3.2. Dialyse acide et dialyse basique :

Ce type de dialyse est basé sur le défaut de permselectivité des membranes échangeuses d'ions vis-à-vis des protons H^+ et des ions hydroxydes OH^- .

Le principe de la dialyse acide est représenté sur la figure (III.3); pour 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 leur mobilité. Ce phénomène est connu sous le nom de la fuite protonique des membranes échangeuses d'anions.

De même que la dialyse acide, le phénomène de la dialyse basique utilise le défaut des membranes échangeuses de cations vis-à-vis les ions OH^- . Pour 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 leur mobilité. La figure (III.4) représente le principe de la dialyse basique.

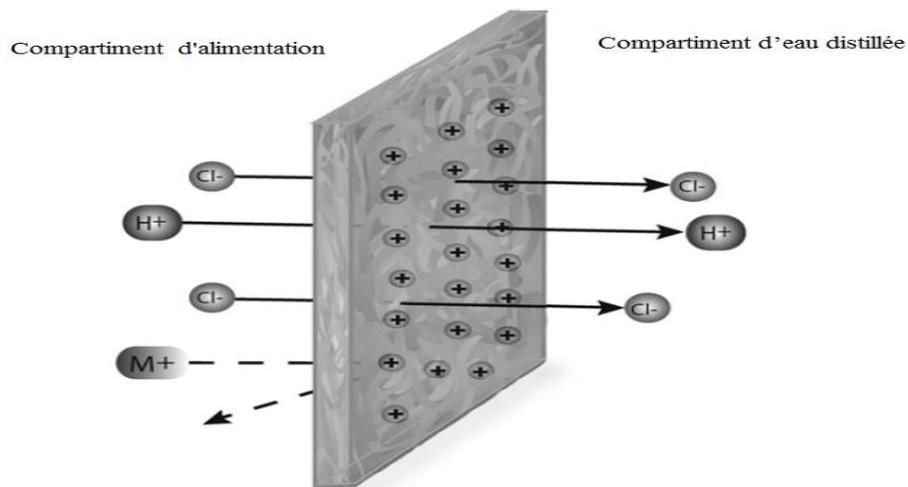


Figure (III.3). Illustration du principe de dialyse diffusionnelle de HCl (dialyse acide).

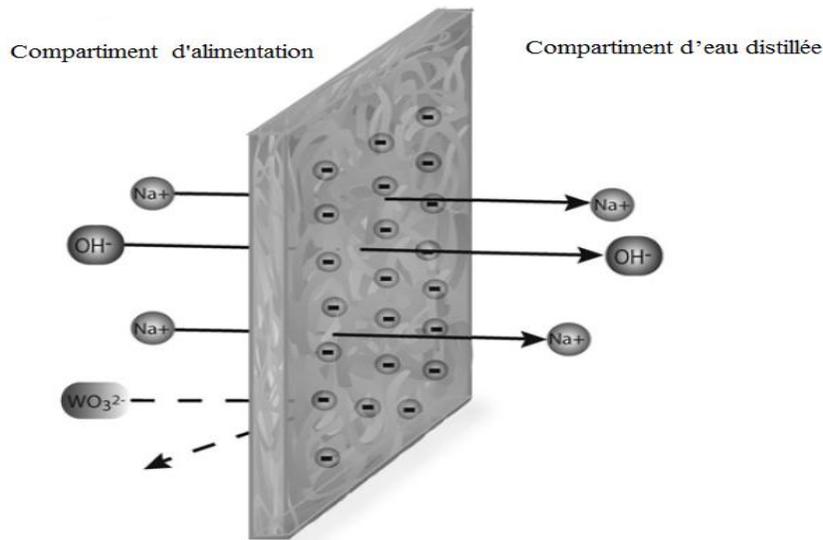


Figure (III.4). Illustration du principe de dialyse diffusionnelle de NaOH (dialyse basique).

La dialyse acide est une application très importante de la dialyse surtout dans les industries qui utilisent de grosses quantités d'acide et de base (notamment l'industrie des traitements de surfaces). Dans ce travail, on va appliquer la dialyse acide pour récupérer l'acide nitrique du bain de décapage du laiton, et l'acide sulfurique de lixiviation d'une boue d'hydroxydes métalliques dans le but de séparer l'acide des métaux, avant recyclage ou valorisation.

Le décapage du laiton se rencontre surtout dans l'industrie de la robinetterie, alors que les boues d'hydroxydes métalliques sont un déchet toxique pour toute industrie traitant les métaux ; elles constituent une grande menace pour l'environnement et les ressources en eau. Ces arguments justifient donc cette recherche sur la dialyse.

III.1.4. Membrane échangeuse d'ions :

Une membrane échangeuse d'ions est une matrice polymère insoluble possédant des groupements fonctionnels porteurs de charges positives ou négatives capables d'échanger des ions (des cations ou des anions). Le principe de son fonctionnement est basé sur le rejet d'ions en fonction de leur charge.

Une membrane qui contient des sites chargés négativement est une membrane échangeuse de cations et la membrane qui contient des sites chargés positivement est une membrane échangeuse d'anions. La membrane qui contient les deux types de sites est dite mosaïque. Si les 2 membranes sont accolées, elle est appelée bipolaire.

Pour une membrane échangeuse d'ions, les ions de charge identiques à celle des sites fixés sont appelés co-ions et ceux de charges contraires sont appelés contre-ions. L'exemple d'une matrice de membrane cationique est illustré sur la figure (III.5) :

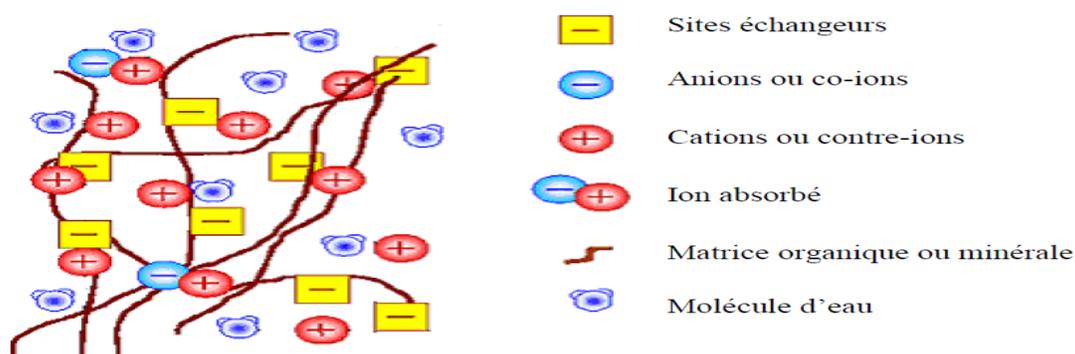


Figure (III.5): Représentation schématique d'un échangeur de cations [24].

III.1.4.1. Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions :

La membrane doit posséder un ensemble de propriétés physico-chimiques telles que :

- une capacité d'échange suffisamment élevée.
- une bonne conductivité électrique : la perméabilité aux contre-ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible et la membrane doit avoir une conductivité élevée.
- une permselectivité ionique : la membrane doit être perméable aux contre-ions et aussi imperméable que possible aux co-ions et au solvant (eau).
- Une bonne stabilité chimique et thermique : les membranes doivent fonctionner dans un vaste domaine de pH (1 à 14), en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques et biochimiques à des températures élevées.

III.1.4.2. Les membranes NEOSEPTA :

Les membranes échangeuses d'ions les plus utilisées dans la dialyse acide est la membrane échangeuse d'anions dite NEOSEPTA AFN fabriquée par la société japonaise

TUKUYAMA SODA Co, Ltd et commercialisées par la société Eurodia. Ces membranes sont très souvent utilisées dans ce procédé grâce à leurs qualités :

- Coût raisonnable.
- Une grande stabilité chimique au contact des solutions fortement acides.
- Bonnes propriétés mécaniques.
- Bonne résistance à la chaleur.
- Bonne conductivité électrique.
- Bonne sélectivité, bonne perméabilité.
- Bon respect de l'environnement lors de leur préparation.

Dans cette étude nous avons utilisé la membrane NEOSEPTA AMX (voir le tableau (III.3)), la membrane AFN n'étant pas disponible au laboratoire.

Tableau (III.3) : caractéristiques des membranes AFN et AMX [25].

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
Epaisseur	0.15 – 0.18	0.12 – 0.18

III.1.5. Application de la dialyse acide :

- Récupération et purification d'acides forts HCl, H₂SO₄, HNO₃ et HF à partir de rejets de traitement des surfaces.
- Récupération des acides et des bases des solutions de régénération des résines échangeuses d'ions.
- Récupération des ions métalliques en galvanoplastie et en hydrométallurgie.
- Récupération des acides à partir des effluents du traitement de l'acier.
- Purification des solutions acides de batteries.
- Traitement des effluents chargés (Al, Ti).
- séparation Ag⁺/Cu²⁺ à l'aide d'agents complexants.

- récupération de l'acide sulfurique dans l'industrie de fabrication des circuits intégrés et imprimés.

III.1.6. Avantages et inconvénients de la dialyse:

La dialyse a plusieurs avantages mais aussi quelques inconvénients :

III.1.6.1. Avantages :

- procédé simple à mettre en œuvre.
- Procédé réalisable à température ambiante et à pression atmosphérique, donc une faible consommation d'énergie.
- un faible coût et un excellent rendement.
- aucun produit chimique n'est ajouté sauf l'eau distillée.

III.1.6.2. Inconvénients :

- Opération lente.
- la forte concentration et la nature de certains acides peut réduire la durée de vie de la membrane.
- Acides et bases récupérés impurs (transport des molécules neutres et des complexes du métal négativement chargés).

III.1.7. L'utilisation d'acide dans les industries et les procédés de traitement des surfaces :

L'industrie de traitement de surface est une industrie stratégique, très présente en Algérie (voir chapitre IV) et dans le monde. Cette industrie utilise des quantités énormes d'acides (et de base dans certains cas) surtout dans l'étape de décapage (voir tableau (III.1)).

Les bains de décapage (laiton, acier, inox....) contiennent les cations des métaux décapés et un excès d'acide (ou d'acides). Après le décapage de la pièce métallique, la solution du bain est rejetée dans l'environnement ou neutralisée par une base. Cela engendre une grande perte des produits et une pollution.

Le tableau (III.4) présente quelques procédés de traitement de surfaces avec les solutions utilisées.

Tableau (III.4) : quelques procédés de traitement de surfaces avec les solutions utilisées.

Procédés	Solution utilisées
Dégraissage	NaOH
Décapage de fer	HCl, H ₂ SO ₄
Décapage d'aluminium	NaOH, H ₂ SO ₄
Décapage de l'acier	HCl, H ₂ SO ₄
Décapage de l'acier inoxydable	HNO ₃ , HF
Zingage cyanuré	Zn(CN) ₂ + NaOH
Cuivrage cyanuré	Cu(CN) ₂ + NaOH
Chromage décoratif	Cr ₂ O ₃ / CrO ₃ + H ₂ SO ₄
Chromage dur	Cr ₂ O ₃ / CrO ₃ + H ₂ SO ₄

Plusieurs autres industries utilisent les acides ou bases concentrés : l'hydrométallurgie, l'industrie des batteries, du titane, du nickel, des circuits imprimés, du semi – conducteur... La dialyse peut être la solution idéale pour la récupération de l'excès d'acide dans ces industries.

III.1.8. ETUDES DE CAS:

III.1.8.1. Récupération d'acide sulfurique généré par l'usine des circuits imprimés :

En 1997, une étude a été conduite par Zero Discharge Technologie [26] (appuyée par l'US Environmental Agency du Massachussets). Cette étude a été réalisée pour récupérer et réutiliser efficacement les différents acides (HF, HCl, H₂SO₄, ...) utilisant la dialyse diffusionnelle. Dans le cadre de cette étude quatre entreprises ont été pilotées pour compléter l'étude sur les bénéfices et le coût de la méthode de récupération. Entre ces quatre entreprises, la société « ALLIED SIGNAL AEROSPACE » a réalisé une étude pour réduire concrètement les déchets d'acide sulfurique générés par une usine de fabrication des circuits imprimés. Cette usine compte cinq réservoirs d'acide sulfurique générant 15000 Kg/Jour de déchets liquides d'acide concentré; ce qui produit 3 tonnes de boues toxiques par an.

Le traitement traditionnel de cette quantité énorme d'acide consiste en plusieurs étapes de transferts avant d'être finalement traitée. Ce transport entraîne un risque potentiel pour les employés exposés à ces produits dangereux.

Le système de traitement a été modifié après l'implantation de système de dialyse qui sert à transférer les déchets acides automatiquement à l'aide de pompes des lignes de production vers le réseau de traitement. Les tests montrent que l'utilisation de l'agitation permet de traiter le bain en 11 heures, c'est-à-dire pendant un weekend de fermeture.

Le tableau (III.5) représente les taux initial et final d'acide récupéré après l'utilisation du procédé de dialyse diffusionnelle.

Tableau (III.5) : Récapitulatif des performances du procédé de récupération d'acide sulfurique chez « Allied Signal Aerospace » [26].

Matière	Taux initial	Taux récupéré	Taux de rejet
H ₂ SO ₄	9.5 %	8.9 %	0.6 %
Taux récupération d'acide total		93.7 %	
Taux d'élimination de cuivre		91.1 %	

D'après les résultats de cette étude, la dialyse a permis d'éviter le transport et la perte de 26000 Kg/an de déchets liquides concentrés et de 3 tonnes par an de boues.

III.1.8.2. Récupération de l'acide mixte (HF/HNO₃) dans l'industrie du titane :

TONGWEN et WEIHUA de l'université des sciences et de la technologie de Chine ont étudié la dialyse diffusionnelle et ils ont proposé cette technique comme solution dans l'industrie du titane [2]. Le problème de cette industrie est récurrent depuis des années au niveau du bain de décapage de titane avec une solution mixte d'HF (60 g/l) et d'acide nitrique HNO₃ (300 – 360 g/l).

Dans l'étape de décapage du titane, de 20 à 40 tonnes de déchets liquides sont produits pour traiter une tonne de métal. Ces déchets constitués généralement de HNO₃ à 230 – 260 g/l, HF à 3g/l, Ti⁴⁺ à 18 – 24 g/l et d'autres métaux comme le zirconium.

Ces chercheurs ont pu obtenir un taux de récupération d'acides de 85 %. La dialyse permet de recycler ces acides pour des raisons environnementales et parce que l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique sont les acides inorganiques les plus chers.

Aujourd'hui, ce procédé de dialyse diffusionnelle est appliqué dans l'industrie du titane en Chine de l'ouest; le pilote utilisé est constitué de 499 membranes d'une surface effective totale de 512 m², dont la durée de vie a dépassé cinq années. Outre la protection de l'environnement ce dialyseur génère un bénéfice de 0.86 millions de dollars par an.

Partie 2

Matériels et Méthodes

Dans cette partie, on va appliquer la dialyse diffusionnelle pour récupérer l'excès d'acide qui provient de la lixiviation d'une boue industrielle réelle (BCR) et du bain usé de décapage du laiton. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le rendement de récupération : nature des co-ions, agitation, dialyses successives,... Les conditions expérimentales sont présentées ci-après.

III.2.1. Matériels et produits :

III.2.1.1. Les produits :

- Acide sulfurique H_2SO_4 Cheminova à 96 % et de densité $d = 1.84$.
- Acide nitrique HNO_3 Cheminova à 60 % et de densité $d = 1.38$.
- Acide chlorhydrique Riedel – de Haën à 37 % et de densité $d = 1.19$
- des hydroxydes synthétiques $Ni(OH)_2$ et $Zn(OH)_2$ préparés in situ au laboratoire.
- Bain synthétique de décapage du laiton avec la composition suivante : 1011.4 mg de cuivre, 509.1 mg de zinc et 27.8 mg de plomb (voir Tableau (IV.12)).
- Solution de lixiviation (1g de boue réelle de l'usine BCR dans 100 ml d'acide sulfurique (1M)).
- Solutions de NaOH et de phénolphthaléine pour les dosages acido – basiques.

III.2.1.2. Appareillages de mesure :

- pH – mètre modèle : PHM240 pH/IONMETRE. Radiometer Analytical.
- Un agitateur magnétique modèle : KMO2 électronique. JANKE & KUNKELIKA–WERK. La vitesse est de 750 tours/min.

III.2.2. Cycle de conditionnement – préparation des membranes:

Avant chaque essai, il faut éliminer les éventuelles impuretés ; pour cela il est nécessaire de faire subir à la membrane un cycle de stabilisation.

Les membranes utilisées dans ce travail sont de type NEOSEPTA AMX.

III.2.2.1. Cycle pour la membrane échangeuse d'anions :

Ce cycle est constitué des 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 , HNO_3 ou HCl).

III.2.2.2. 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.

III.2.3. Dispositif expérimental:

Dans ce travail on a utilisé deux dispositifs en plexiglas ; l'un a deux compartiments et l'autre a trois compartiments. Les compartiments sont séparés par une membrane anionique de type NEOSEPTA AMX. Les volumes de solutions dans tous les compartiments sont de 20 ml. Les deux cellules sont représentées dans les figures (III.6) et (III.7).

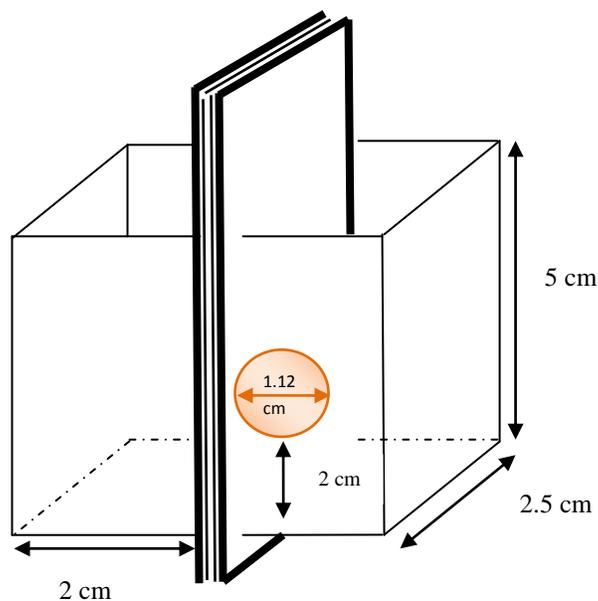


Figure (III.6) : la cellule de dialyse à deux compartiments.

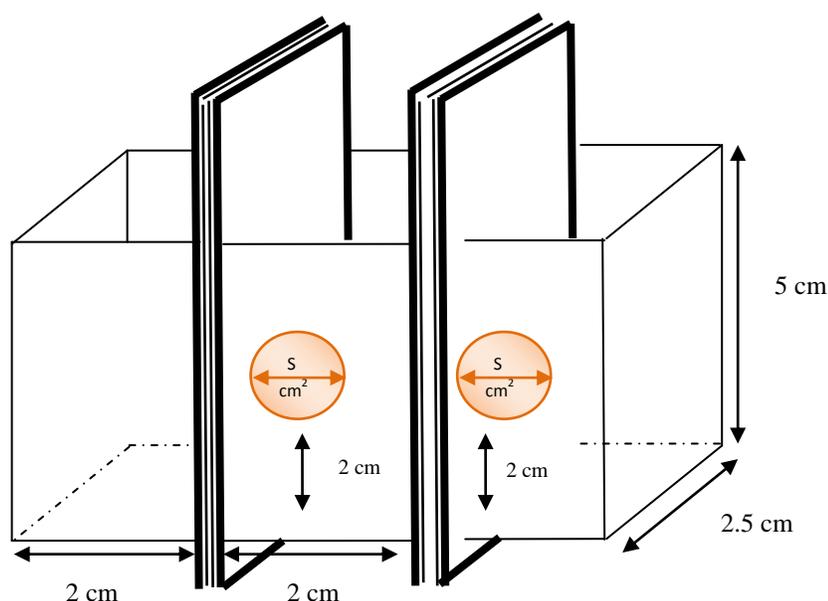


Figure (III.7) : la cellule de dialyse à trois compartiments.

III.2.4. Mode opératoire :

Pour les essais de cellule à deux compartiments on utilise le système suivant :

Solution à traiter – membrane anionique – eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution à traiter.

Compartiment N° 2 : eau distillée.

Pour l'essai à trois compartiments, on utilise le système suivant :

Solution à traiter – membrane anionique – eau distillée – membrane anionique – eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution à traiter.

Compartiment N° 2 : eau distillée.

Compartiment N° 3 : eau distillée

On va suivre les paramètres suivants :

- L'évolution du pH en fonction du temps dans le compartiment N° (2) et N° (3) 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.

Partie 3 :

Résultats et discussions

III.3.1. Introduction :

Dans cette partie, on va appliquer en premier la dialyse acide sur des solutions synthétiques pour étudier l'efficacité, le rendement et l'influence des différents paramètres (agitation, dialyse multiple et co – ion) puis sur des solutions de lixiviation d'une boue réelle (BCR) et une solution de bain de décapage du laiton.

III.3.2. Dialyse des solutions synthétiques :

III.3.2.1 Dialyse de H₂SO₄ seul / influence de la concentration :

Pour étudier la dialyse de H₂SO₄ et l'influence de sa concentration, on a appliqué le système suivant pour 3 différentes solutions (0.1, 0.2 et 0.3 M) sans agitation.

(H₂SO₄) –MEA– eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution d'acide sulfurique [H₂SO₄ 0.1, 0.2 et 0.3M] (pH = 1.1, 0.8 et 0.62 respectivement pour chaque essai)

Compartiment N° 2 : eau distillée : pH=6.28.

La figure (III.8) suivante représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la diffusion :

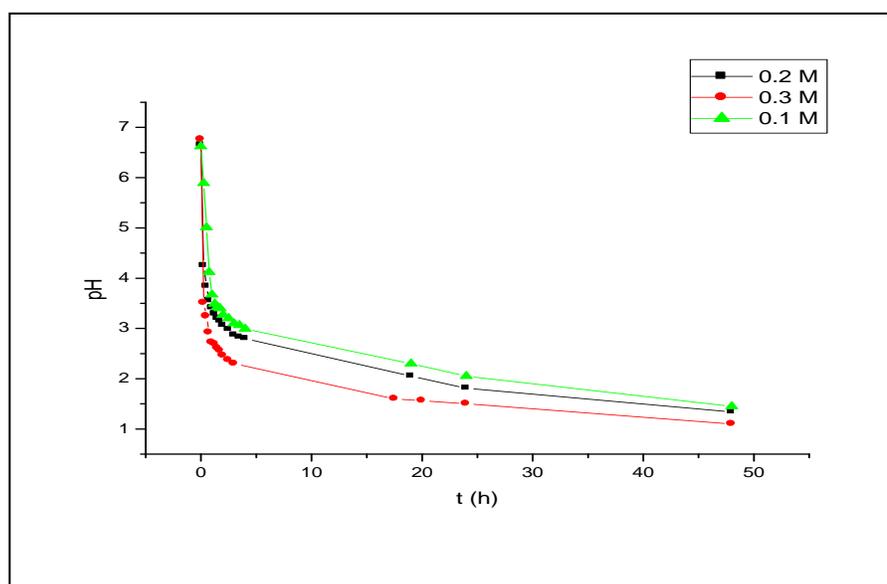


Figure (III.8) : Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse, sans agitation, d'une solution de H₂SO₄ (0.1, 0.2 et 0.3M) dans le système H₂SO₄// H₂O distillée.

Tableau (III.6) : Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse, sans agitation, d'une solution de H₂SO₄ (0.1M) dans le système H₂SO₄// H₂O distillée.

Compartiment	Temps (heure)	pH	[H ₂ SO 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 (III.7) : Variation des paramètres étudiés dans les compartiments de la dialyse, sans agitation, d'une solution de H₂SO₄ (0.2M) dans le système H₂SO₄// H₂O distillée.

Compartiment	Temps (heure)	pH	[H ₂ SO 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 (III.8) : Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse, sans agitation, 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 la membrane AMX à 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 (III.9) : Coefficient de perméabilité de la membrane AMX à l'acide sulfurique. t = 48 heures. l = 0.15 mm.

Essai	J_i (mole/cm ² .heure)	P_i (L/cm. heure)
1	$1.21 \cdot 10^{-5}$	$2.55 \cdot 10^{-6}$
2	$2.54 \cdot 10^{-5}$	$2.74 \cdot 10^{-6}$
3	$3.75 \cdot 10^{-5}$	$2.67 \cdot 10^{-6}$

Résultats et discussions :

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

La vitesse augmente avec la concentration initiale d'acide sulfurique. Ce résultat a été déjà démontré par Suk Jung Oh [18] qui a trouvé que le rendement de récupération augmente avec la concentration d'acide pour les trois acides H₂SO₄, HCl et HNO₃.

La valeur du coefficient de perméabilité est constante, et sa valeur moyenne est $2.65 \cdot 10^{-6}$ L/cm. heure.

III.3.2.2. Dialyse du mélange H₂SO₄/MSO₄ :

Dialyse de H₂SO₄/NiSO₄ :

Système :

(H₂SO₄+NiSO₄) –MEA– eau distillée.

Compartiment N° 1: solution acide de nickel [1g de Ni (OH)₂ dissout dans 100 ml de H₂SO₄ 0.1 M] pH= 1.50

Compartiment N° 2 : eau distillée pH=6.28.

La figure (III.9) suivante représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la diffusion :

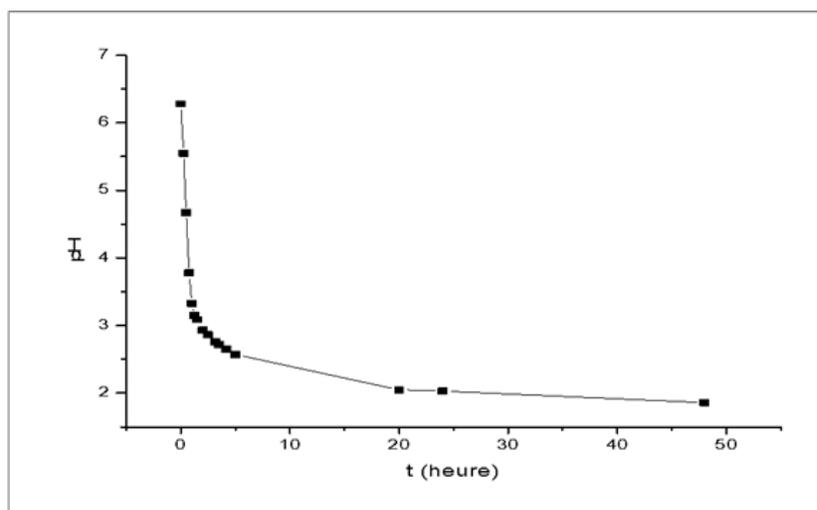


Figure (III.9) : Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4// NiSO_4$.

Tableau (III.10) : Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4// NiSO_4$.

Compartiment	Temps (heure)	pH	$[Ni^{2+}]$ (mg/l)	$[H_2SO_4]$ 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		

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

La fuite de nickel est due à la formation du complexe neutre $NiSO_4$ ($pK_c = 2.4$).

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

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

Système :

$(H_2SO_4+ZnSO_4) - MEA -$ eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution acide de zinc [1g de $Zn(OH)_2$ dans 100 ml de H_2SO_4 0.1 M] pH= 1.56.

Compartiment N° 2 : eau distillée pH = 6.27.

La figure (III.10) représente la comparaison entre la récupération d'acide à partir d'une solution acide de nickel et une autre de zinc.

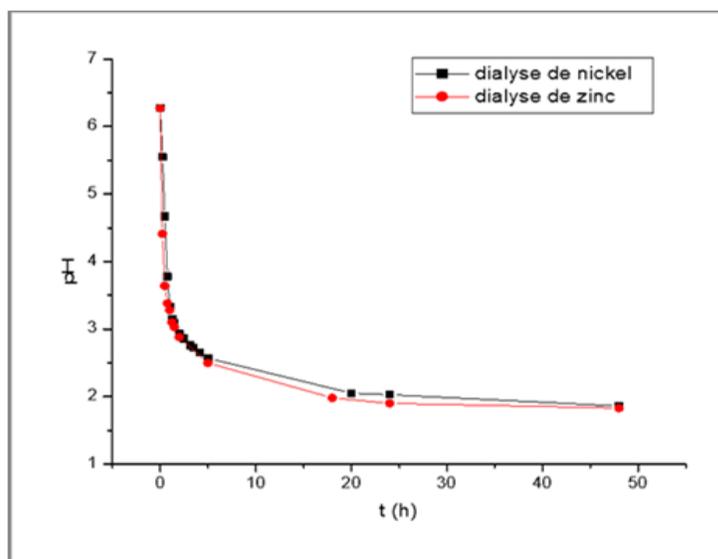


Figure (III.10) : Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4// NiSO_4$ et $H_2SO_4// ZnSO_4$.

Tableau (III.11) : 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		

A partir de ces résultats on remarque que le changement de co – ion n'influe pas sur la dialyse parce que dans les deux cas le cation est rejeté par la membrane.

La formation des complexes négatifs $[Zn(SO_4)_2]^{2-}$, $[Zn(SO_4)_3]^{4-}$ et $[Zn(SO_4)_4]^{6-}$ expliquerait la fuite de zinc à travers la membrane.

Dans notre cas, on a trouvé que le taux de rejet des métaux Zn et Ni est respectivement d'environ 90.27 et 91.7%. Dans la littérature, le taux de rejet dépend du type des membranes et de la nature du métal. La séparation de H_2SO_4 et $NiSO_4$ par dialyse [27] a montré que le taux de rejet de Ni^{2+} est de 99.3%. Chang Wei et al [28] ont étudié la récupération d'acide sulfurique pendant le processus de fabrication du vanadium ; les résultats ont montré que le taux de rejet des métaux V et Fe sont d'environ 93–95 et 92–94% respectivement. Dans la même industrie, de fabrication du vanadium, [29] ils ont démontré que les taux de rejet des métaux V, Al et Fe pourraient atteindre 93%, 92% et 85%, respectivement. $ZnSO_4$ et $NiSO_4$ n'ont pas un effet significatif sur la perméabilité de l'acide sulfurique [20, 30].

III.3.2.4. Influence de l'agitation sur la dialyse :

On étudie maintenant l'influence de l'agitation sur les essais précédents.

Système :

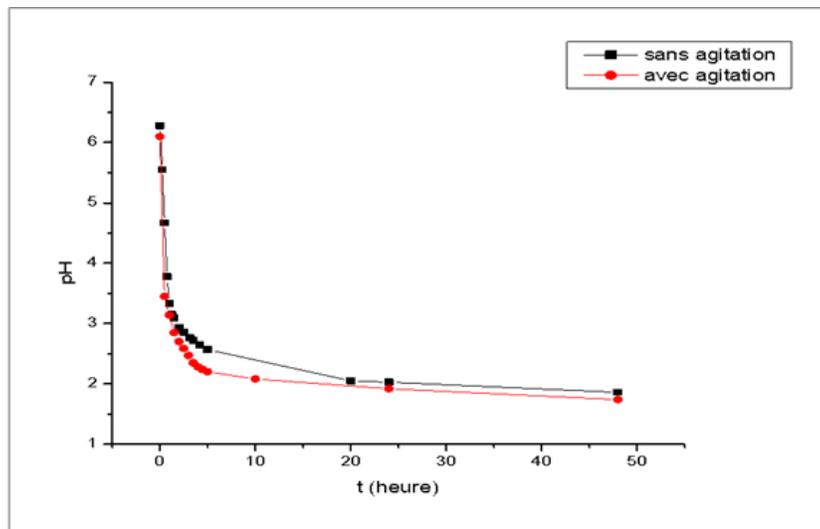
$(H_2SO_4+NiSO_4)$ – membrane anionique – eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution acide de nickel [1g de $Ni(OH)_2$ dans 100 ml de H_2SO_4 0.1 M] pH= 1.70

Compartiment N° 2 : eau distillée pH = 6.1.

L'agitation est assurée par deux agitateurs magnétiques entraînés par un moteur électrique modèle : KMO2 électronique. JANKE&KUNKEL IKA – WERK. La vitesse est de 750 rotation/min.

La figure (III.11) représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la diffusion avec et sans agitation :



La figure (III.11): l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système $H_2SO_4//NiSO_4$ avec et sans agitation.

Tableau (III.12) : 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		

L'agitation augmente le pourcentage récupéré de 43.65% à 90.21% après 48 heures.

III.3.2.5. Dialyse de l'acide nitrique :

Pour comparer et étudier la diffusion de l'acide nitrique à travers une membrane échangeuse d'anions, on applique le système suivant :

Système :

$(HNO_3 + CuO + Zn(OH)_2)$ – membrane anionique – eau distillée

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

La figure (III.12) représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO_3 dans le système $HNO_3//Zn(NO_3) Cu(NO_3)$.

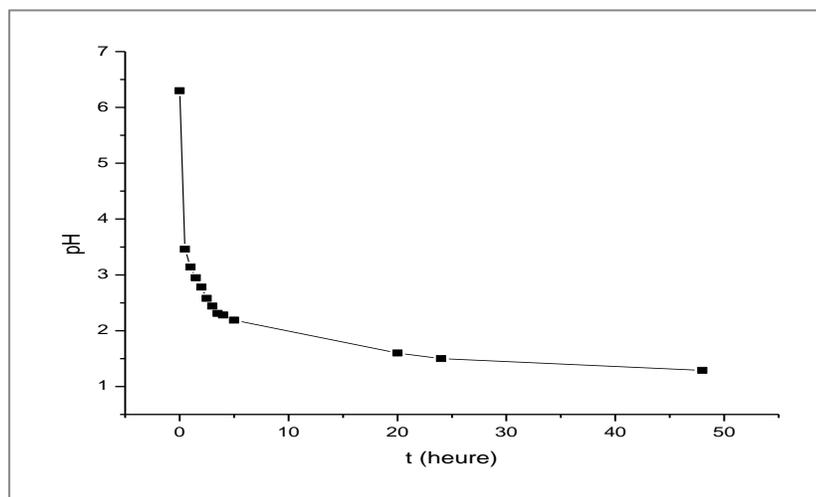


Figure (III.12) : l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO_3 dans le système $\text{HNO}_3//\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Tableau (III.13) : 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		

De même que l'acide sulfurique, on peut récupérer l'excès de HNO_3 (44.6%) par une membrane échangeuse d'anions de type AMX. L'utilisation de la membrane NEOSEPTA AFN donne des résultats plus élevée, à titre d'exemple Suk Jung Oh [18] a récupéré 90% d'acide nitrique par cette membrane.

III.3.3. Dialyse des solutions réelles :

III.3.3.1. Dialyse d'acide nitrique du bain usé de décapage du laiton:

Cet essai a pour but de récupérer l'excès d'acide nitrique du bain de décapage du laiton.

Système :

(Bain usé de décapage du laiton) – MEA – eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution de laiton [dissoudre 1.5484g de laiton dans 5ml d'acide nitrique] pH= 2.45.

Compartiment N° 2 : eau distillée pH = 6.85.

La figure suivante représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de la diffusion :

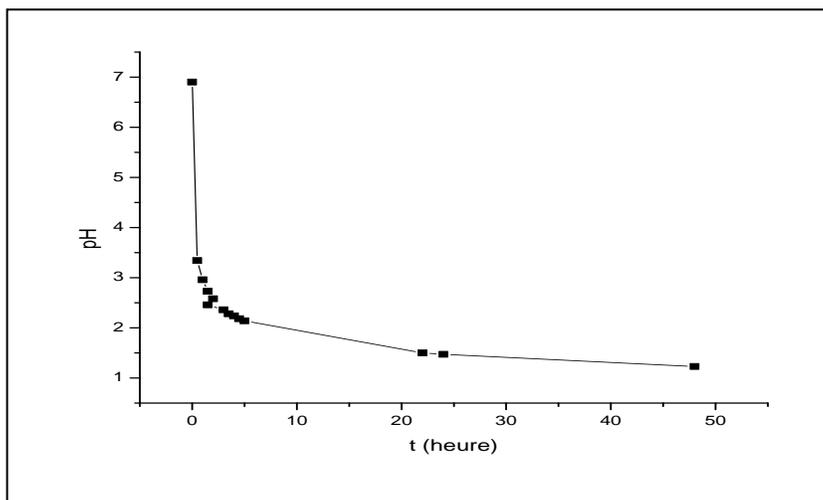


Figure (III.13): l'évolution du pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une solution de HNO_3 dans le système HNO_3 /laiton/ H_2O distillée.

Tableau (III.14) : Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de laiton avec agitation.

Compartiment	Temps (heure)	pH	HNO_3 récupéré	Rendement
1	0	2.45	0.05M	47.86 %
	48	2.65		
2	00	6.85		
	48	2.77		

On peut récupérer l'excès de HNO_3 (47.86%) par une membrane échangeuse d'anions de type (AMX).

La dialyse acide nous permet de récupérer l'excès d'acide nitrique et de simplifier la récupération des métaux de bain (zinc, cuivre et plomb).

III.3.3.2. Dialyse du lixiviat (H_2SO_4) de la boue de BCR :

La récupération de l'excès d'acide sulfurique utilisé pour la redissolution d'une boue réelle (usine traitement de surface voir chapitre IV) a été faite par dialyse acide et le rendement est de 93%.

Système :

(Lixiviat : excès d' H_2SO_4) – MEA – eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution de lixiviation de la boue [1g de boue BCR dans 100 ml d'acide sulfurique (1M)] : pH= 0.84.

Compartiment N° 2 : eau distillée pH = 5.52.

Les résultats sont représentés dans la figure (III.14).

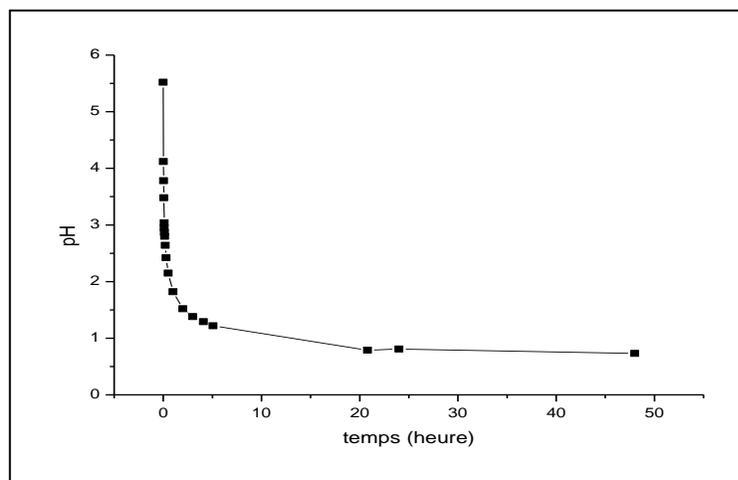


Figure (III.14): Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système H_2SO_4 (boue)// H_2O distillée.

Tableau (III.15) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système H_2SO_4 (boue)// H_2O distillée.

Compartiment	Temps (heure)	pH	$[H_2SO_4]$ récupéré (M)	Rendement
1	0	0.84	0.929	93 %
	48	0.73		
2	0	5.52		
	48	0.73		

Le rendement est élevé, 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.

L'application de la dialyse pour récupérer l'excès d'acide de lixiviation n'a jamais été appliquée, mais l'acide sulfurique est largement récupéré dans les autres cas, surtout les bains de décapage. Jinki Jeong et al [27] a récupéré 80% d'acide sulfurique à partir d'une solution industrielle usée. Chang Wei [11] a récupéré plus de 80% du même acide à partir de l'industrie de fabrication du vanadium. Jing Xu [20] a récupéré 85.25% d'acide sulfurique à partir du bain d'oxydation anodique de l'aluminium.

III.3.3.3. Dialyse du lixiviât (HNO_3) de la boue de BCR :

Dans un but de comparaison, nous avons étudié la lixiviation de la boue par l'acide nitrique. La récupération de l'excès d'acide nitrique utilisé pour la redissolution de la même boue de BCR a été faite par dialyse acide et le rendement est de 56 %.

Systeme :

(Lixiviât : excès d' HNO_3) – MEA – eau distillée.

Compartiment N° 1 : solution de lixiviation de la boue [1g de boue BCR dans 100 ml d'acide nitrique (1M)] : pH= 0.31.

Compartiment N° 2 : eau distillée pH = 5.4.

La courbe suivante présente l'évolution de pH en fonction du temps lors de la dialyse d'une boue dissoute en milieu acide nitrique.

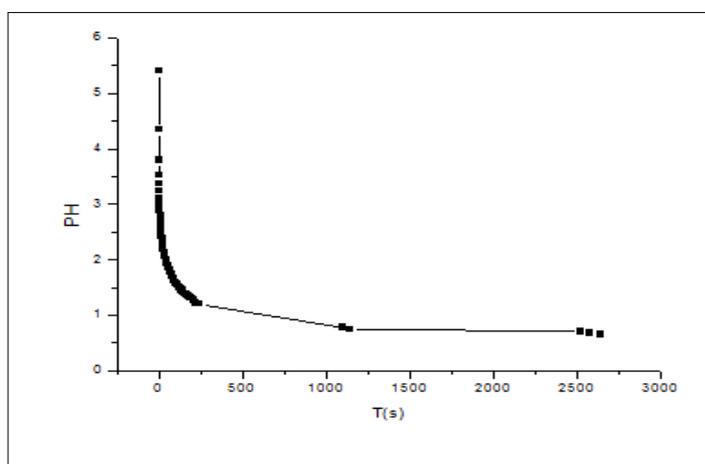


Figure (III.15) : Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de HNO_3 dans le système HNO_3 (boue)// H_2O distillée.

Tableau (III.16) : variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de HNO_3 dans le système HNO_3 (boue)// H_2O distillée.

Compartiment	Temps (heure)	pH	$[\text{HNO}_3]_{\text{récupéré}}$ (M)	Rendement
1	0	0.31	0.56	56 %
	48	0.81		
2	0	5.4		
	48	0.60		

Le rendement est beaucoup plus faible qu'avec acide sulfurique (56% contre 95 %). Outre le prix, cela justifie le choix de H_2SO_4 . Cette différence peut s'expliquer la valence de l'ion SO_4^{2-} qui a une plus forte affinité et entraîne deux ions H^+ .

III.3.4. Dialyse à trois compartiments :

Système : H_2SO_4 (boue) – MEA – eau distillée – MEA – eau distillée.

Compartiment N° (1) : solution de lixiviation de la boue de BCR par une solution d' H_2SO_4 pH : - 0,18

Compartiment N° (2) : eau distillée pH = 7.05.

Compartiment N° (3) : eau distillée pH = 7.05.

La courbe suivante représente l'évolution de pH_1 et pH_2 en fonction du temps lors de la dialyse d'une boue solubilisée en milieu sulfurique (5M).

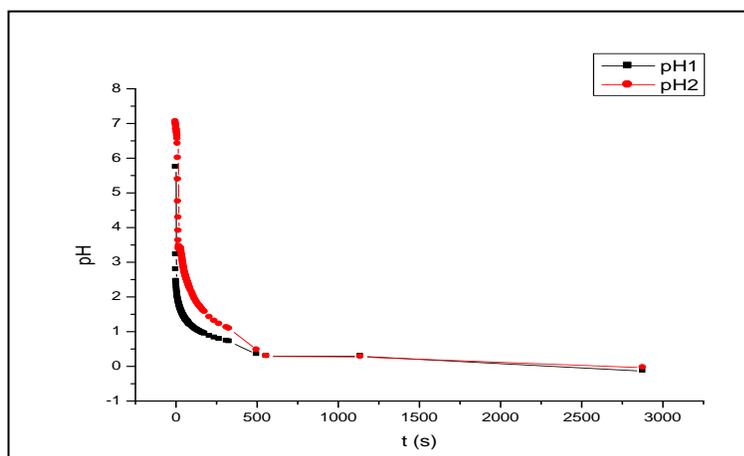


Figure (III.16): Evolution du pH du dialysat lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 (5M) dans le système H_2SO_4 (boue)/ H_2O distillée / H_2O distillée.

On peut récupérer 80 % de l'acide sulfurique (5M) voir tableau (III.17). Malgré un rendement plus faible que la dialyse à deux compartiments la qualité de l'acide récupéré est meilleure.

Tableau (III.17) : Variation des paramètres étudiés dans les compartiments lors de la dialyse d'une solution de H_2SO_4 dans le système H_2SO_4 (boue)/ H_2O distillée / H_2O distillée.

Compartiment	Temps (heure)	pH	$[H_2SO_4]_{\text{récupéré}} (M)$	Rendement
1	0	-0,18	4	80 %
	48	-0,74		
2	0	7.05		
	48	-0,14		
3	0	7,05		
	48	0,04		

III.4. Conclusion :

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

- 43.65 % d'acide sulfurique sans agitation après 48 heures
- 90.21 % avec agitation après 48 heures.
- 47.86 % d'acide nitrique de bain de décapage de laiton.
- 93 % d'excès d'acide sulfurique utilisé pour la lixiviation de la boue BCR.
- 80 % d'acide sulfurique de concentration 5M par la dialyse à trois compartiments.

La dialyse acide est une technique simple, peu onéreuse et facile à mettre en œuvre , permettant ainsi de récupérer l'excès d'acide, de protéger l'environnement et de réduire considérablement les couts et les inconvénients du traitement conventionnel de neutralisation.

Références:

1. Xu Tongwen and Y. Weihua, *Sulfuric acid recovery from titanium white (pigment) waste liquor using diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes — static runs*, Journal of Membrane Science (2001). 183 193-200.
2. X.AONGWEN and Y.WEIHUA, *Industrial recovery of mixed acid (HF + HNO₃) from the titanium spent leaching solutions by diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes*, Journal of Membrane Science (2003). 220 89-95.
3. Miskufova. A, et al., *Hydrometallurgical route for copper, zinc and chromium recovery from galvanic sludge* ", Acta Metallurgica Slovaca (2006). 12 293-302.
4. Yao-Jen Tu, et al., *Recycling of Cu powder from industrial sludge by combined acid leaching, chemical exchange and ferrite process*, Journal of Hazardous Materials (2010). 181 981-985.
5. B. Ramachandra Reddy, et al., *Solvent extraction and séparation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni - Cd batteriers using commercial organo - phosphorus extractans*. Hydrometallurgy (2005). 77 253 - 261.
6. Linyong Feng, et al., *Pelletizing alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores*, Hydrometallurgy (2007). 89 305-10.
7. Ramdane Salhi and K.-e. Bouhidel, *A rigorous calculation method for determining potential-pH diagrams in metal-ammonia-water systems*, Asian Journal of Chemistry (2005). 17 245-258.
8. Jack Selby and L.G. Twidwell, 2006, *Th Recovery and Recycle of Mercury from chloro - alkali plant waste water sludge*. Universal Dynamics Ltd
9. Nanwen Zhu, et al., *Recycling of spent nickel - cadmium batteries based on bioleaching process*. Waste Management (2003). 23 703-708.
10. Jing Xu, Shuguang Lu, and D. Fu, *Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis*, Journal of Hazardous Materials (2009). 165 832-837.
11. C. Wei, et al., *Recovery of H₂SO₄ from an acid leach solution by diffusion dialysis*, Journal of Hazardous Materials (2010). 176 226-230.
12. Azzedine ELMIDAOU, et al., *Transfer of H₂SO₄, Na₂SO₄ and ZnSO₄ by dialysis through an anion exchange membrane*. Desalination (1995). 101 39 - 46.
13. Z.Palaty and A. Zakova, *Separation of H₂SO₄ + ZnSO₄ mixture by diffusion dialyse*, Desalination (2004). 169 277 - 285.
14. Z.Palaty and A. Zakova, *Separation of H₂SO₄ + CuSO₄ mixture by diffusion dialyse*. Desalination (2004). B114 69 - 74.
15. Z Palaty' and H. Bendova, *Separation of HCl + FeCl₂ mixture by anion-exchange membrane*, Separation and Purification Technology (2009). 66 45-50.
16. Z Palaty' and H. Bendova, *Dialysis of aqueous solutions of nitric acid and ferric nitrate*, Chemical Engineering and Processing (2011). 50 160-166.
17. Z Palaty' and H. Bendova, *Transport of nitric acid through anion-exchange membrane in the presence of sodium nitrate*, Journal of Membrane Science (2011). 372 277-284.

18. Suk Jung Oh, Seung-Hyeon Moon, and T. Davis, *Effects of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acids*, Journal of Membrane Science (2000). 169 95-105.
19. J. Xu, S. Lu, and D. Fu, *Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis*, Journal of Hazardous Materials (2009). 168 832-837.
20. Jing Xu, Dan Fu, and S. Lu, *The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminium oxidation solution by diffusion dialysis*, Separation and Purification Technology (2009). 69 168-173.
21. Jingyi Luo, et al., *Diffusion dialysis of hydrochloride acid at different temperatures using PPO-SiO₂ hybrid anion exchange membranes*, Journal of Membrane Science (2010). 347 240-249.
22. Wang Li, et al., *Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis*, Separation and Purification Technology (2012). 96 44-49.
23. Ju-Yup Kim, et al., *Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation*, Separation and Purification Technology (2012). 90 64-68.
24. Alloui, R.G.-. 2012, *Contribution à L'étude Du Vieillissement De Membranes échangeuses D'ions Utilisées Dans Un Procédé D'électrodialyse Pour L'industrie Agroalimentaire*; thèse de doctorat; l'Université Paris-Est et de l'Université de Carthage de Tunis
25. Chahrazad, A., 2008, *Boues Résiduaire De L'industrie Des Traitements De Surfaces : Optimisation De La Lixiviation Sélective Et Valorisation Des Métaux*, thèse de magister; université de BATNA
26. http://mass.gov/envir/STEP/documents/techassessments/Zero_Discharge_Tech_Assessmt.pdf.
27. Jinki Jeong, et al., *Recovery of H₂SO₄ from waste acid solution by a diffusion dialysis method*, Journal of Hazardous Materials (2005). B124 230–235.
28. Chang Wei, et al., *Recovery of H₂SO₄ from an acid leach solution by diffusion dialysis*, Journal of Hazardous Materials (2010). 176 226–230.
29. Li, W., et al., *Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis*, Separation and Purification Technology (2012). 96 44-49.
30. T.W. Xu and W.H. Yang, *Tuning the diffusion dialysis performance by surface crosslinking of PPO anion exchange membranes—simultaneous recovery of sulfuric acid and nickel from electrolysis spent liquor of relatively low acid concentration*, Journal of Hazardous Materials (2004). 109 157-164.
31. Z. Palaty and A. Zakova, *Transport of nitric acid through the anion-exchange membrane NEOSEPTA-AFN*, Desalination (2004). 160 51-66.

**Chapitre IV : récupération
des métaux à partir des
rejets de l'industrie de
traitement de surface.**

Partie 1

Bibliographie, généralités et théories

Dans ce chapitre, on va appliquer quelques méthodes chimiques et électrochimiques pour récupérer les métaux à partir des rejets de l'industrie des traitements de surface. On a choisi cette industrie à cause de son importance et surtout pour ses grandes quantités de rejets métalliques. On a traité une boue réelle BCR, un bain de décapage du laiton et des déchets métalliques (pièces en laiton).

IV.1.1. Généralités sur l'industrie de traitement de surface :

IV.1.1.1. Définition du traitement de surface :

Les traitements de surface ont pour but de conférer de nouvelles propriétés au métal grâce à un dépôt électrolytique ou chimique. La finalité de ce traitement est d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques (résistance à la corrosion et l'usure, la conductibilité électrique, frottement, ...) et aussi d'améliorer l'aspect externe dans un but décoratif (couleur, brillance ...). C'est donc une industrie en plein essor et fortement implantée en Algérie. Sa réussite est ainsi intimement liée à la prévention de la pollution par les métaux lourds.

IV.1.1.2. Les secteurs industriels utilisateurs de traitement des surfaces :

Le traitement de surface est une industrie stratégique, elle intervient dans plusieurs secteurs ; on cite les principaux entre eux : automobile, des télécommunications, électronique, aérospatiale, électroménager, armement, systèmes d'information, médical, monnaie, quincaillerie, emballages, robinetterie, joaillerie, lunetterie, décoration...

IV.1.1.3. Les étapes de traitement des surfaces:

Le traitement de surface se fait en trois étapes : la préparation de l'état de surface, le dépôt métalliques et le rinçage.

IV.1.1.3.1. Préparation de l'état de surface :

Le but de cette étape est de nettoyer la pièce métallique de toutes traces (graisses et oxydes) existant sur la surface du métal. Elle comprend quatre opérations : dégraissage, décapage, démétallisation et neutralisation:

Dégraissage: cette opération permet d'éliminer les graisses et les huiles. Elle se fait par un solvant organique, une solution aqueuse (acide ou basique), un dégraissage électrolytique ou même par ultrasons.

Décapage: cette opération a pour but d'éliminer la couche d'oxydes métalliques. Le décapage se fait par les acides forts (HCl, H₂SO₄, HNO₃...) à froid ou à chaud et des fois même des mélanges d'acides forts (HF/HNO₃), comme pour l'inox. Pour l'aluminium le décapage se fait en milieu alcalin.

Démétallisation: c'est l'élimination de la couche superficielle de la pièce métallique par voie chimique ou électrolytique, s'il y a un quelconque défaut.

Neutralisation: cette étape sert à arrêter la réaction chimique après traitement.

IV.1.1.3.2. Opération de dépôts métalliques:

C'est l'étape de dépôt ou de revêtement c'est-à-dire recouvrir la pièce métallique traitée par un autre métal (Nickelage, cuivrage, dorure...). Il existe deux techniques de revêtement métallique :

Dépôt chimique : utilisation de solutions métalliques acides ou basiques. C'est le cas des dépôts de nickel (milieu phosphite), de l'argent (miroiterie),...

Dépôt électrolytique : utilisation d'une solution contenant des ions du métal à déposer et une source électrique. C'est le cas de beaucoup de métaux qui se prêtent bien à l'électrodéposition.

IV.1.1.3.3. Opération de rinçage :

Après chaque étape de traitement, il faut rincer la pièce afin de rendre sa surface propre et pour éviter la contamination des bains ultérieurs et aussi pour arrêter l'effet chimique du produit sur la surface de la pièce.

Il existe deux méthodes de rinçage : les rinçages par immersion et les rinçages par aspersion, ces deux méthodes sont récapitulées dans le tableau (IV.1) suivant :

Tableau (IV.1) : Récapitulatif des différents types de rinçage [1].

Classes de rinçage	Types de rinçage	Propriétés
Rinçage par immersion	Rinçage statique ou rinçage mort	<ul style="list-style-type: none"> • Cuve sans alimentation continue en eau propre • vidanges périodiques • permet de réduire les pertes par entraînement
	Rinçage éco	<ul style="list-style-type: none"> • Généralement jamais vidangé • utilisé avant et après le bain de traitement • permet de stabiliser la concentration dans les bains de rinçage et de diminuer fortement les entraînements de polluants
	Rinçage statique de compensation	• Placé à la suite d'un bain de traitement chaud, il permet de compenser les pertes par évaporation de ce dernier
	Rinçage courant simple	• Cuve alimentée en continu en eau propre
	Rinçage courant parallèle	<ul style="list-style-type: none"> • Association de plusieurs rinçages courants simples • alimentation en eau individuelle
	Rinçage cascade	• Circulation de la pièce à contre courant par rapport à l'eau
Rinçage par aspersion		<ul style="list-style-type: none"> • Type douchette ou spray • utilisé seul ou combiné à un autre type de rinçage

IV.1.1.4. Les différents types de déchets de traitement de surfaces :

L'industrie de traitements de surface utilise différents bains contenant divers constituants (produits rejets liquides et solides. On peut classer les déchets de cette industrie en trois catégories :

IV.1.1.4.1. Les déchets liquides:

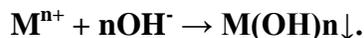
Les déchets liquides sont les solutions de différents bains de traitements : bain de décapage, de dégraissage, de traitement et de rinçage. Les principaux polluants de ces opérations sont : solvants organiques, huiles et graisses, acides concentrés, agents complexants tels que les cyanures, les métaux lourds et autres polluants.

IV.1.1.4.2. Les boues d'hydroxydes métalliques :

Certaines usines de traitement de surface rejettent directement les solutions des bains après utilisation (déchets liquides) alors que certaines autres préfèrent transformer la pollution liquide en pollution solide. Pour cela, ils appliquent un traitement classique avec les étapes suivantes :

- oxydation d'ions cyanures (CN^-) par l'eau de javel dans un milieu basique.
- réduction du chrome hexavalent (Cr^{6+}) par les bisulfites ou autres réactifs réducteur dans un milieu acide.

- neutralisation du mélange des deux solutions précédentes, ainsi que des métaux provenant de la régénération des résines échangeuses d'ions, par la soude ou la chaux suivant la réaction suivantes :



C'est donc la création d'une boue d'hydroxyde métallique contient 60 à 70% d'eau et les mêmes métaux que les bains.

IV.1.1.4.3. 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 [2]. Travaillant en circuit fermé, avec recyclage de l'eau déminéralisée, elles constituent un excellent moyen d'économie de l'eau et de rétention des métaux. Malheureusement leur régénération, source de pollution, est un sérieux inconvénient.

IV.1.1.5. Gestion des rejets de l'industrie de traitement de surface :

Les divers types des polluants et les quantités énormes de métaux engendrés par cette industrie posent de gros problèmes dans la gestion de ces déchets. En Algérie, en l'absence de décharges contrôlées et de recyclages, les boues sont soit stockées au sein des usines soit rejetées dans l'environnement. Outre la pollution ces métaux importés sont perdus constituant une grosse perte.

En Europe, les bous sont soit recyclées soit stockées dans les décharges contrôlées, malgré l'utilisation des décharges en baisse ces dernières années. Ils travaillent pour trouver des solutions radicales au problème, dont le principe est le « Rejet Zero », par des technologies dites propres pour récupérer les métaux directement à leurs sources à partir des bains.

L'usine étudiée dans cette thèse est un complexe industriel de fabrication de robinets dont la matière première est essentiellement le laiton et les métaux nécessaires à son revêtement.

IV.1.2. Généralités sur le laiton :

Les alliages sont des mélanges de plusieurs métaux ; ils ont pour but d'améliorer les propriétés de ces métaux. Parmi ces alliages on s'est intéressé laiton, principale matière première du robinet.

IV.1.2.1. Définition :

Le laiton, parfois appelé cuivre jaune, est un alliage non ferreux composé essentiellement de deux métaux : le cuivre et le zinc mais suivant des proportions variables. Selon les propriétés voulues il peut contenir d'autres éléments d'additions comme le chrome, le magnésium, l'étain, le nickel ou le plomb. Selon la composition, les propriétés et le nom du laiton varient (on trouve le tombac, l'archal, le bronze florentin ou bronze vénitien, similor ou bien pinchbeck).

IV.1.2.2. Propriétés du laiton :

Les propriétés du laiton dépendent directement de sa composition, mais les propriétés connues sont :

- le laiton a une bonne conductivité thermique et fond vers 900°C.
- l'augmentation de la proportion en zinc dans le laiton abaisse la conductivité électrique et thermique.
- Il est dur et résiste à la corrosion.
- il a une grande malléabilité et une excellente aptitude à l'usinage.
- le laiton est relativement fragile par rapport aux autres métaux et alliages.
- une apparence esthétique de couleur brillante donne une importance à son usage dans la décoration et dans les produits artistiques.

IV.1.2.3. Utilisation du laiton:

Les propriétés du laiton et sa couleur esthétique font de lui l'alliage de cuivre le plus utilisé ; on ne peut pas citer toutes les utilisations mais les plus connues entre autres l'automobile, l'électroménager, les pièces d'horlogerie, les instruments de musique, la robinetterie, les crochets, les serrures, les targettes, les portemanteaux, les visserie/boulonnerie, quincaillerie, les charnières, les poignées, les objectifs photo de qualité, les instruments de précision, la fabrication de monnaies, les plaques et les éléments décoratifs, la papeterie, la fabrication des armes...

IV.1.2.4. Industries utilisant le laiton en Algérie :

Les industries utilisant le laiton en Algérie sont nombreuses et diverses, on a choisi quelques exemples qui sont cités dans le tableau (VI.2) suivant :

Tableau (IV.2): les industries utilisent le laiton (fabrication ou décapage) en Algérie :

Nom d'entreprise \ usine		région \ localisation	Produites
BCR	filiale ORFEE	Bordj-Menaïel (Boumerdès).	les articles de coutellerie, platerie, poterie et terrines dans les qualités ménage, orfèvre et argent, les éviers en acier inoxydable, articles robinetterie du groupe.
	filiale ORSIM	Sise à Oued Rhiou (Relizane)	fabrication des moyens de serrage identifiés par la boulonnerie, visserie, écrous et rondelles de différents diamètres et classes de qualité.
	filiale SANIAK	Ain El Kébira (Sétif)	Société de fabrication d'Accessoires Industriels et Sanitaires.
AMC		El Eulma (Sétif)	Compteurs d'électricité, Disjoncteurs, CDR
POVAL SPA		Rouiba (Alger).	Pompes, Pompes hydrauliques, Accessoires vannes et robinets,
GRAVTECH		DAR EL BEIDA (ALGER)	Gravure et découpe de tous types de matières: FOREX, plexiglas, ALUCOBAND, cuivre, laiton, bois, inox, aluminium, ...
CNC PLASMA ETS.PICUT		BABA HASSEN (ALGER)	offrons la prestation de Découpe plasma numérique (CNC plasma) sur toutes tôles métallique fer, inox, cuivre, laiton, bronze ...etc.
Fonderie FONDAMAL		TIZI RACHED (TIZI OUZOU)	Conception, étude et productions des pièces coulées en aluminium et laiton de fonderie (corps de démarreur, coudes et sabots de chapiteau...). Moulage sable, coquilles, noyautage et modelage.
FONDERIE ORAN		ORAN	fabrication pièces moulées en fonte bronze aluminium et laiton ; production de jets en bronze aluminium et laiton ; usinage de pièces mécaniques.
PIMA		ALGER	fonderie d'acier, Aciers bruts et spéciaux, Boulonnerie/clouterie/écrous, Profilés aluminium, Bronze, Laiton & cuivre ; Producteur – Transformateur.
SAFET		ELMOURADIA (ALGER)	fonderie d'acier, Aciers bruts et spéciaux, Fil d'acier, Laiton & cuivre ; Importateur – Distributeur.
YAKO SAFA METAL		KHENCHELA	fonderie d'acier, Aciers bruts et spéciaux, Fonte, Bronze, Laiton & cuivre Producteur – Transformateur.

IV.1.2.5. Le laiton dans l'industrie de traitement de surfaces :

Le laiton est l'un des alliages les plus utilisés dans l'industrie de traitement de surface. Il y a l'opération de laitonage (recouvrir des pièces métalliques avec du laiton : cuivre, zinc et plomb). Il y a aussi l'opération de décapage avant ou après fabrication des pièces en laiton. Il y a aussi l'opération où la pièce de laiton est recouverte par un autre métal (nickel, cuivre...), pratique très courante dans cette industrie.

IV.1.2.5.1. Le bain de décapage du laiton :

Le décapage du laiton se fait généralement par l'acide nitrique, à cause de la présence de cuivre. Ce dernier a un potentiel plus élevé que celui de l'hydrogène ; son se fait donc par l'acide nitrique qui a des propriétés redox qui lui permettent d'oxyder le cuivre. Dans certains cas on utilise l'acide sulfurique chaud, mais c'est très corrosif. Dans certains cas sont utilisés l'acide chlorhydrique et le dichromate de potassium qui est très toxique.

Dans notre cas, on a étudié le bain de décapage le plus utilisé qui est celui de l'acide nitrique ; sa composition est donnée dans le tableau (IV.3) ; son bain usé est généralement chargé d'acide et de métaux lourds composants les pièces métalliques décapées.

Tableau (IV.3): la composition chimique de bain de décapage du laiton :

Métal	Acide utilisé	Concentration	Température
Le laiton	HNO ₃	50 %	20°C

Comme les autres bains de traitement de surface, le bain de décapage du laiton subit un traitement conventionnel de neutralisation de l'acide nitrique et de précipitation des trois cations métalliques, Cu⁺⁺, Zn⁺⁺ et Pb⁺⁺, sous forme de boues d'hydroxydes métalliques, transférant la pollution de la solution vers ce déchet solide, un des principaux objets de cette recherche, très difficile à gérer en l'absence de d'échanges contrôlées. Outre cette boue, les eaux rejetées sont chargées de nitrates. Les autres inconvénients de ce procédé sont évidents ; la perte d'acide et de métaux constituent une grande perte. Cette étude propose donc une technologie propre, essentiellement basée sur le principe du « zero discharge » : récupération de l'acide et valorisation des métaux. Le prochain paragraphe présente donc les possibilités que nous offrent les technologies modernes.

IV.1.3. Méthodes de récupération des métaux :

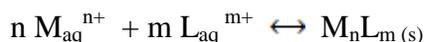
Plusieurs chercheurs ont travaillé sur la récupération des métaux lourds à partir de différents types de rejets. Ils ont appliqué diverses techniques de séparation. Dans cette partie on va présenter les techniques les plus utilisées et on donne des exemples de la littérature pour chaque technique.

Les méthodes présentées sont regroupées comme suit : les techniques chimiques de séparation sélectives, les techniques électrolytiques et les techniques membranaires. Nous avons donc insisté sur les méthodes étudiées dans cette thèse. De nombreuses autres techniques existent mais elles ne font pas l'objet de cette revue bibliographique.

IV.1.3.1. Les techniques chimiques de séparation sélective :

IV.1.3.1.1. La précipitation chimique :

La précipitation chimique correspond au passage d'une espèce de l'état liquide (dissout) à l'état solide par l'ajout d'un réactif précipitant, la précipitation se fait selon l'équilibre général suivant :

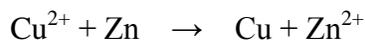


Les métaux lourds forment des précipités avec les carbonates, les sulfures, les phosphates et forment aussi des hydroxydes $M(OH)_n$. Donc on peut proposer plusieurs méthodes de séparation basées sur la précipitation sélective des métaux (dans notre cas on a utilisé entre autres les phosphates). Cette technique est simple et le coût du précipitant est bas ce qui la rend bien acceptée dans l'industrie.

La précipitation sélective a été choisie par de nombreux chercheurs en raison de sa simplicité, efficacité et surtout pour son faible coût. Wang et Yan Chan Chun Zhou [3] utilisent la précipitation sélective pour séparer le fer (III) à partir du cuivre et du zinc par addition de carbonate de sodium. J. Jandova et K. Lisa [4] ont séparé le cuivre et le nickel-cobalt sélectivement à partir d'une solution de manganèse. Ils ont utilisé $(NH_4)_2S$ pour précipiter CuS à $pH = 1$ et $NiS - CoS$ à $pH = 3$, ils ont récupéré 98% de ces métaux. La même approche a été appliquée par T. FUKUTA [5] pour séparer sélectivement le cuivre, le nickel et le zinc à différentes valeurs de pH . Il a utilisé Na_2S et Na_2S_2 , Na_2S_4 pour précipiter CuS à $pH = 1,4 - 1,5$, ZnS à $pH = 2,4$ à $2,5$ et NiS à $pH = 5,5 - 6$. Li Wang Pang et Josiane Ponou [6] ont réussi à précipiter le Cu , Zn et Fe à des pH : 8, 7 et 5 par $NaHS$.

IV.1.3.1.2. La cémentation :

La cémentation est une technique largement utilisée pour la récupération des métaux en particulier le cuivre. C'est une méthode simple et efficace basée sur la différence de potentiel redox de deux éléments où un métal déplace un autre métal moins électro-négatif. Par exemple dans le cas de la cémentation du cuivre par le zinc, le cuivre se dépose et le zinc se dissout selon la réaction suivante :



Plusieurs métaux sont ainsi récupérés. Certains chercheurs utilisent le fer tandis que d'autres utilisent le zinc. L'aluminium est également utilisé pour cémenter le cuivre mais son utilisation est limitée à cause de la formation d'une couche de passivation sur l'aluminium et la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium.

On peut détailler deux exemples de la littérature ; Miskufova .A et Havlik .T [7] 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 température ambiante.

W. Djoudi, F. Aissani-Benissad [8] ont obtenu un rendement de 99.6% de cémentation du cuivre par le fer dans les conditions optimales suivantes : T = 60°C et pH=2.2.

IV.1.3.2. Les techniques électrolytiques :

IV.1.3.2.1. L'électrolyse ou l'électrodéposition:

L'électrodéposition 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, ou l'utilisation d'une anode inerte pour la déposition de l'élément métallique mis en solution.
- le dépôt du métal à la cathode constituée souvent d'une feuille mère du même métal.

A la cathode, le métal à récupérer est déposé, tandis que les métaux moins nobles 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 (cémentation, précipitation, etc.) avant d'effectuer le dépôt électrolytique [1].

F. Veglio et R. Quaresima [9] 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 en milieu acide ($\text{pH} = 2 - 2.2$) puis le nickel en milieu basique ($\text{pH} = 10.5$) ; ils ont séparé sélectivement environ 95% de Cu et Ni.

IV.1.3.2.2. L'électrodialyse :

L'électrodialyse est un procédé électro-membranaire qui utilise une différence de potentiel pour la séparation des cations et des anions présents dans la solution à dialyser, mais en présence d'une série de membranes perméables sur le trajet des ions migrant vers les électrodes positives et négatives [10].

Cifuentes et al [11] ont utilisé l'électrodialyse pour séparer le cuivre et le fer et récupérer l'eau d'une solution d'électrodéposition de cuivre.

IV.1.3.2.3. L'électro-électrodialyse :

L'électro-électrodialyse est une méthode couplée de l'électrodialyse et de l'électrolyse en insérant une membrane échangeuse d'ion entre deux électrodes. Elle permet d'associer les réactions d'oxydoréduction aux électrodes et la migration des ions à travers une membrane semi-perméable (anionique ou cationique) sous l'effet d'un champ électrique.

IV.1.3.3. Les techniques membranaires à gradient de pression:

Les techniques membranaires permettent d'arrêter sélectivement les molécules selon leurs tailles ou leurs masses moléculaires ; voir tableau (V.4). Ils sont regroupés en 2 groupes : les techniques de filtration (NF, UF, μF) et l'osmose inverse.

Tableau (IV.4) : les principales caractéristiques des différents procédés membranaires de filtration :

	Procédés			
	Osmose inverse	Nano filtration	ultrafiltration	Microfiltration
Caractéristique De la membrane	Dense Solubilisation /diffusion	Poreuse Solubilisation /diffusion +tamisage 1à10nm	Poreuse Tamisage 10à100nm	Poreuse Tamisage 100à1000nm
pression	30-80bar	10à40bar	2-10bar	0.2-2bar
Perméation de	solvant	Solvant et les ions monovalents et petite molécule	Solvant, sel et petite molécule	Solvant et espèce dissout
Rétention de	sels	Petite molécule (M>300g /mol), les ions bivalent	Macromolécule, colloïde	Particule, colloïde

Sampera et al ont utilisé l'UF pour enlever le Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} d'une eau synthétique [12].

Mohsean et al ont utilisé l'EDTA sodique pour enlever le Cu^{2+} , Ni^{2+} par osmose inverse ; le taux de récupération de deux métaux est 99.5% [13].

Murthy et Chaudhari ont utilisé la nanofiltration pour enlever les ions de nickel d'une eau usée [14].

Partie 2

Matériels et Méthodes

Dans cette deuxième partie, on va présenter les produits, les appareils et les modes opératoires utilisés dans les différents essais. A cause des différents procédés appliqués et les différents rejets traités (boue, bain et pièces du laiton), on a divisé le chapitre en 4 parties chacune spécifique à un processus de traitement.

IV.2.1. Séparation des métaux d'une boue industrielle réelle (usine de BCR) :

IV.2.1.1. Le Site d'étude (usine BCR Ain Kebira):

BCR est une usine créée en 1983, elle fabrique la robinetterie, les articles de coutellerie et la boulonnerie-visserie. Cette usine utilise beaucoup le traitement des surfaces : dégraissage, décapage, revêtement...

la restructuration de cette usine (entre janvier 2001 et janvier 2003) crée trois filiales : filiale ORFEE à ...qui fabrique les articles de coutellerie, platerie, poterie et terrines dans les qualités ménages, ainsi que les éviers en acier inoxydable , filiale ORSIM à Oued Rhiou qui fabrique la boulonnerie-visserie (boulons, écrous, rondelles, tiges filetés, produits ferroviaires,...) ; et filiale SANIAK Ain Kebira qui fabrique le produit de la robinetterie domestique ; mélangeurs, mitigeurs, produit bâtiment (puisage, vanne d'arrêts), gaz.

IV.2.1.2. Matériels et produits :

IV.2.1.2.1. Les produits :

- Boue réelle de l'usine de BCR.
- Acide nitrique HNO_3 60%, $d=1.38$;
- Acide sulfurique H_2SO_4 96%, $d=1.84$;
- Solution de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ de concentration 1M ;
- Poudre de zinc ;
- Solution du NaOH 1M.

IV.2.1.2.2. Matériels :

- pH – mètre modèle inolab series WTW ;
- Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) SHIMADZU AA-6800;
- Spectrophotomètre UV-Visible « SHIMADZU UV-1700 » ;
- Agitateur magnétique modèle : KM02electronic .JANKE& KUNKEL IKA-WERK ;
- dispositif de dialyse (voir chapitre dialyse).

IV.2.1.3. Mode opératoire :

IV.2.1.3.1. La composition de la boue :

On verse 5ml d'acide nitrique à 60% dans un bécher contenant 0,5 g de la boue de BCR ; on met le bécher sous agitation et chauffage jusqu'à la dissolution complète ; après filtration on complète le lixiviat jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée (la solution est bleu-verte). Pour le 2^{ème} essai on remplace l'acide nitrique par l'acide sulfurique à 96% et on fait les analyses pour déterminer la concentration de chaque métal.

IV.2.1.3.2. La récupération de l'excès d'acide de la lixiviation de la boue : (voir chapitre III).

On a rempli le compartiment I de la cellule avec de la solution de lixiviation, tandis que le compartiment II a été rempli avec de l'eau distillée puis on a suivi les paramètres suivants:

- L'évolution de pH en fonction de temps dans le compartiment II.
- La quantité d'acide récupérée est déterminée par dosage acido-basique.

IV.2.1.3.3. La séparation des métaux de la boue, du retentât de la dialyse :

- Versons 30 ml de lixiviat de boue dialysé, on ajoute les phosphates jusqu'à pH environ 2.86 pour éliminer le fer sous forme de précipité blanc jaunâtre « $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ » ; après la filtration la solution est bleu vert.

- Pour séparer le chrome sous forme de précipité vert-brun « $\text{Cr}(\text{PO}_4)$ », on ajoute les phosphates jusqu'à $\text{pH} = 3.2$. Après filtration, la solution est bleu verte (la couleur verte qui reste dans la solution est la couleur du nickel, le cuivre bleu, le plomb incolore et le zinc incolore).

- Pour séparer le cuivre par cémentation on met un excès de poudre de zinc (0,1g) sous agitation et chauffage à 70°C pendant une heure.

- Pour séparer le plomb sous forme de précipité blanc « $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ », On ajoute les phosphates jusqu'à $\text{pH} = 3,7$ pour éliminer le plomb.

- Pour séparer le nickel et le zinc on va les précipiter sélectivement. On augmente le pH jusqu'à l'apparition d'un précipité gris-blanc d'hydroxydes de nickel et de ; on continue l'augmentation du pH jusqu'à la redissolution du précipité du zinc à $\text{pH} = 13,13$ en $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$; et le nickel ne se redissout pas. Pour récupérer le zinc on acidifie le milieu jusqu'à $\text{pH} = 6,39$ et on ajoute la quantité suffisante de phosphates.

IV.2.2. Traitement de bain de décapage du laiton :

IV.2.2.1. Matériels et produits :

IV.2.2.1.1. Les produits :

- Bain synthétique de décapage du laiton ;
- Solution de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ de concentration 1M ;
- Acide nitrique HNO_3 60%, $d=1.38$;
- poudre de zinc.

IV.2.2.1.2. Matériels :

- pH-mètre de modèle : inolab series WTW ;
- Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) « SHIMADZU » ;
- Spectrophotomètre UV-Visible « SHIMADZU UV-1700 » ;
- dispositif de dialyse (voir chapitre dialyse) ;
- Agitateur magnétique model KMO2.

IV.2.2.2. Mode opératoire :

IV.2.2.2.1. Récupération de l'excès d'acide nitrique dans le bain de décapage : (voir chapitre III).

On a rempli le compartiment I de la cellule avec de la solution de décapage du laiton, tandis que le compartiment II a été rempli avec de l'eau distillée puis on a suivi les paramètres suivants:

- L'évolution du pH en fonction du temps dans le compartiment II.
- La quantité d'acide récupéré est déterminée par dosage acido-basique.

IV.2.2.2.2. Séparation des métaux par précipitation sélective par les phosphates :

- On verse 1.5 ml d'acide nitrique dans un bécher contenant 0.345 g de laiton, après la dissolution on complète la solution jusqu'à 10 ml par l'eau distillée.
- on ajoute les phosphates jusqu'à pH d'environ 2.3 pour éliminer le plomb sous forme de phosphates $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Après la filtration la solution est bleue (zinc incolore et cuivre bleu).

- pour séparer le cuivre et le zinc : On ajoute les phosphates jusqu'à pH d'environ 3.8 pour éliminer le cuivre. Après la filtration on ajoute les phosphates jusqu'à le pH environ 6 pour éliminer le zinc.

IV.2.2.2.3. Séparation des métaux par précipitation sélective et cémentation :

En première étape, on a dissous une masse de 1.518 g du laiton par 3 ml d'acide nitrique, après la réaction on complète la solution jusqu'à 30 ml.

On ajoute les phosphates jusqu'à un pH d'environ 2.3 pour précipiter le plomb, après la filtration on met un excès de poudre de zinc (4g) dans la solution filtrée et on agite pendant 3 heures. On fait deux essais sans et avec chauffage.

IV.2.3. Récupération des métaux à partir des déchets du laiton par électrodéposition:

IV.2.3.1. Matériels et produits :

IV.2.3.1.1. Les produits :

- Pièces de laiton ;
- Acide sulfurique $d=1.84$ à 96%.

IV.2.3.1.2. Matériels :

- Générateur de tension : de la marque : MCP, référence : M10-SP-303^E ;
- Agitateur magnétique model KMO2 ;
- Chronomètre ;
- Métrix simple (voltmètre/ampèremètre) ;
- Electrodes : électrode de platine, électrode de graphite, des plaques en cuivre, plaque de zinc, plaques d'aluminium passivée.

IV.2.3.2. Mode opératoire :

Pour récupérer les métaux à partir des pièces de laiton, on réalise un système à deux électrodes ; la cathode est une pièce de cuivre et l'anode est une pièce de laiton à récupérer; les deux pièces sont immergées dans un bécher qui contient un électrolyte support (acide sulfurique H_2SO_4) et liées à un générateur de tension ; la manipulation se fait sous agitation (Le montage est représenté sur la figure (IV.1). Pour oxyder la pièce du laiton et récupérer le cuivre, on applique un courant connu et on déclenche le chronomètre. Après la saturation de la surface de la cathode, on remplace cette dernière par une autre pièce. À la fin de l'électrolyse ; on pèse la masse finale de l'anode et de la

cathode pour obtenir la masse oxydée et la masse déposée et le rendement de déposition en fonction du temps et de la surface des pièces de cuivre.

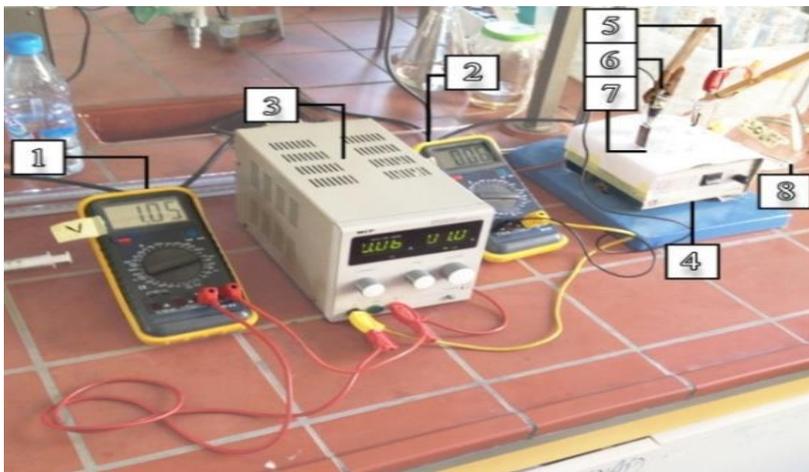


Figure (IV.1) : Le montage de l'électrolyse du laiton.

1. Voltmètre ; 2. Ampèremètre ; 3. Générateur ; 4. Agitateur ; 5. Anode (Laiton) ;
6. Cathode (cuivre) ; 7. Bécher ; 8. Electrolyte (H_2SO_4).

Récupération du cuivre restant dans la solution :

- Après avoir oxydé la masse voulue et la récupération d'une quantité de cuivre en même temps, il faut récupérer le reste du cuivre dans la solution.

- Les mêmes étapes sont suivies mais en remplaçant l'anode avec une électrode inerte (platine ou graphite) et la substitution des pièces de cuivre (cathode) jusqu'à l'obtention d'une solution incolore (disparition totale du cuivre).

- on pèse les pièces de cuivre avant et après l'opération de déposition.

Récupération du zinc :

- Pour la récupération de zinc il faut utiliser une cathode en aluminium et une anode inerte.

- On pèse la cathode avant et après l'opération.

Récupération du plomb :

La quantité de plomb oxydée de la pièce du laiton s'accumule dans la solution jusqu'au début précipitation de $PbSO_4$.

Partie 3 :

Résultats et discussions

Dans la partie expérimentale, on a appliqué différentes méthodes chimiques et électrochimiques pour traiter des différents types de rejets : une boue, un bain de décapage et des pièces métalliques en laiton. Dans cette partie, on va donc présenter les résultats obtenus pour chaque traitement.

IV.3.1. Séparation des métaux d'une boue industrielle réelle (usine de BCR) :

Le traitement appliqué dans cette partie contient trois étapes : lixiviation et analyse de la boue pour déterminer sa composition, récupération de l'excès d'acide de lixiviation et finalement la séparation des métaux par précipitation sélective et cémentation.

IV.3.1.1. La composition de la boue :

La première étape de traitement est la détermination de la composition de la boue, pour cela on a effectué une lixiviation acide par l'acide sulfurique puis par l'acide nitrique pour comparer les effets des deux acides. Les résultats sont représentés dans le tableau (IV.5) :

Tableau (IV.5) : la composition de la boue de BCR.

	Concentration mg /l	Pourcentage
Fer (III)	4450	44,5%
Chrome (III)	235,2	1,147%
Cuivre (II)	1310,72	13,10%
Plomb (II)	529	5,29 %
Nickel (II)	24	0,24 %
Zinc (II)	912	9,12%

Les deux acides donnent les mêmes résultats. La boue contient 6 métaux avec des pourcentages différents. Ces résultats nous permettent de faire les calculs nécessaires pour la précipitation sélective.

IV.3.1.2. La récupération de l'excès d'acide utilisé pour la lixiviation de la boue :

Cette étape est décrite en détail dans le chapitre (III) paragraphe (III.3.3.3 et III.3.3.2), exclusivement dédié à la dialyse. On a récupéré 56 % d'acide nitrique et 93 % d'acide sulfurique utilisés dans l'étape de lixiviation.

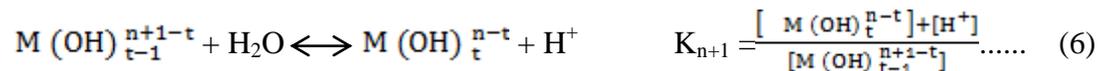
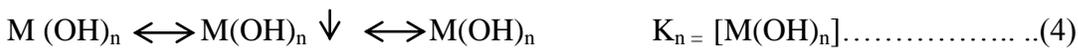
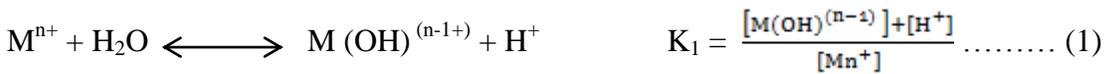
IV.3.1.3. La séparation des métaux de la boue :

Pour séparer les métaux par précipitation sélective et cémentation il faut d'abord faire les calculs thermodynamiques de prévision et tracer les courbes log de la solubilité S en fonction du pH pour déterminer les conditions optimales de séparation.

IV.3.1.3.1. Calcul thermodynamique :

Pour effectuer les calculs thermodynamiques, on prend en considération les réactions suivantes : la formation du précipité de phosphate avec le métal, la formation des hydrocomplexes métalliques, et les réactions acido – basique des phosphates :

Les équilibres des hydrocomplexes sont :



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

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

$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}]_L \cdot \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \dots\dots\dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n \dots K_1}{[H^+]^t} \right] \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{Donc : } [M^{n+}]_T = [M^{n+}]_L \cdot \alpha_{M(OH)} \iff [M^{n+}]_L = \frac{[M^{n+}]_T}{\alpha_{M(OH)}} \dots\dots\dots (8)$$

Où :

$$\alpha_{M(OH)} = \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \dots\dots\dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n \dots K_l}{[H^+]^l} \right]$$

$$\alpha_{M(OH)} = \left[1 + 10^{PH - PK_1} + \dots\dots\dots + 10^{tPH - PK_1 - \dots - PK_t} \right]$$

Pour l'acide phosphorique nous écrivons :



$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [H_3PO_4].$$

$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L + \frac{[PO_4^{3-}]_L [H^+]}{K_{a3}} + \frac{[PO_4^{3-}]_L [H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[PO_4^{3-}]_L [H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}$$

$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L \left[\frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \right].$$

$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L \left[1 + 10^{pK_{a3} - pH} + 10^{pK_{a2} + pK_{a3} - 2pH} + 10^{pK_{a1} + pK_{a2} + pK_{a3} - 3pH} \right]$$

$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L \cdot \alpha_{HPO_4} \implies [PO_4^{3-}]_L = \frac{[PO_4^{3-}]_T}{\alpha_{HPO_4}} \dots\dots\dots (12)$$

$$\alpha_{HPO_4} = 1 + 10^{12,4 - pH} + 10^{19,6 - 2pH} + 10^{21,7 - 3pH}$$

La réaction de précipitation des phosphates avec les métaux est la suivante:



On remplace (12) et (8) dans (13), on obtient :

$$K_s = \frac{[M^{n+}]_T^3 [PO_4^{3-}]_T^n}{(\alpha_{M(OH)})^3 (\alpha_{HPO_4})^n}.$$

Pour les métaux trivalents (Fe³⁺ et Cr³⁺) :



$$S = [M(PO_4)] = [M^{2+}]_T = [PO_4^{3-}]_T$$

$$K_s = \frac{[M^{n+}]_T [PO_4^{3-}]_T}{(\alpha_{M(OH)}) (\alpha_{HPO_4})}$$

$$S^2 = K_s \cdot \alpha_{M(OH)} \cdot \alpha_{HPO_4}$$

$$\log S = \frac{1}{2} \log \alpha_{M(OH)} + \frac{1}{2} \log \alpha_{HPO_4} - \frac{1}{2} pK_s$$

Pour les métaux bivalents (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) :



$$K_s = \frac{[M^{2+}]_T^3 [PO_4^{3-}]_T^2}{(\alpha_{M(OH)})^3 (\alpha_{HPO_4})^2}$$

$$S = [M_3(PO_4)_2] = [M^{2+}]_T/3 = [PO_4^{3-}]_T/2$$

$$[M^{2+}]_T = 3 S \text{ et } [PO_4^{3-}]_T = 2 S$$

$$\log S = \frac{3}{5} \log \alpha_{M(OH)} + \frac{2}{5} \log \alpha_{HPO_4} - \frac{1}{5} pK_s - 0.31$$

Le tableau (IV.6) représente les valeurs de $\log \alpha_{HPO_4}$ et de $\log \alpha_{M(OH)}$ des métaux (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+}) en fonction du pH.

Tableau (IV.6) : Les valeurs de $\log \alpha_{M(OH)}$ des métaux (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+}) en fonction de pH [15].

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\text{Log} \alpha_{NiOH}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.7	1.6			
$\text{Log} \alpha_{CuOH}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7
$\text{Log} \alpha_{CrOH}$	0	0	0	0	0.2	0.89	2	3.68	5.8	8.6	12.2	16.2	20.4	24.2	28.2
$\text{Log} \alpha_{ZnOH}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	2.4	5.4	8.5	11.8	15.5
$\text{Log} \alpha_{PbOH}$	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.5	1.4	2.7	4.7	7.4	10.4	13.4
$\text{Log} \alpha_{FeOH}$	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
$\log \alpha_{HPO_4}$	21,7	18,7	15,9	13,6	11,6	9,6	7,6	5,8	4,5	3,4	2,4	1,4	0,5	0,1	0,01

Le tableau (IV.7) représente les valeurs des constantes de solubilité des métaux avec les phosphates :

Tableau (IV.7) : les valeurs des constantes de solubilités des métaux avec les phosphates [16].

Métal	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺
pKs	30	22.6	36.9	32	43.5	30.5

A partir de ces données et les équations de log S en fonction de pH, on peut calculer et tracer la courbe log S = f (pH) pour chaque métal. Le tableau (IV.8) représente les valeurs de log S pour chaque valeur de pH pour chaque métal.

Tableau (IV.8) : les valeurs de log S en fonction de pH pour Fe³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ et Ni²⁺.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Log S _{Fe}	-4,14	-5,63	-7,02	-7,97	-8,29	-8,34	-8,33	-8,24	-7,91	-7,44	-6,94	-6,44	-5,87	-5,10	-4,14
Log S _{Cr}	-0,44	-1,93	-3,32	-4,47	-5,39	-6,05	-6,48	-6,55	-6,16	-5,29	-3,99	-2,49	-0,82	0,84	2,80
Log S _{Cu}	0,99	-0,2	-1,3	-1,91	-3,04	-3,84	-4,63	-5,36	-6,09	-5,84	-5,7	-5,5	-5,25	-4,83	-4,26
Log S _{Zn}	1,97	0,783	-0,33	-1,25	-2,06	-2,86	-3,66	-4,385	-4,92	-5,22	-4,3	-2,9	-1,39	0,4	2,59
Log S _{Pb}	-0,33	-1,6	-2,62	-3,54	-4,36	-5,16	-5,95	-6,62	-6,92	-6,8	-6,42	-5,62	-4,26	-2,73	-0,96
Log S _{Ni}	2,27	1,08	-0,03	-0,94	-1,76	-2,56	-3,36	-4,08	-4,62	-4,98	-5,02	-4,88	-6,19	-6,37	-6,4

Ces résultats sont représentés dans le diagramme suivant (Figure (IV.2)).

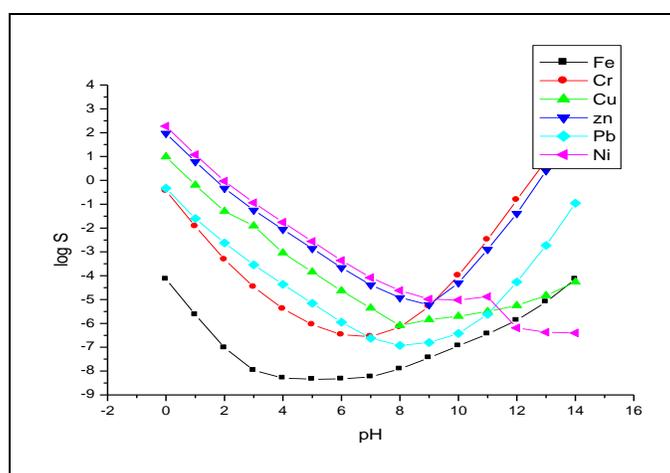


Figure (IV.2) : Diagramme log S en fonction de pH en milieu phosphate des métaux (Fe³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ et Ni²⁺).

Ces diagrammes nous permettent de préciser la gamme de pH pour séparer les métaux sélectivement (pour éviter les co – précipitations).

IV.3.1.3.2. Séparation des métaux de la boue:

La séparation des métaux se fait sélectivement ; on base sur les courbes $\log S = f(\text{pH})$ et la stœchiométrie pour chaque métal.

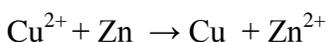
On commence par l'élimination du fer en augmentant le pH jusqu'à 2.86 par une solution de Na_3PO_4 1 mol/l. à cette valeur de pH la solubilité de fer est d'environ 10^{-7} mol/l. après filtration on a récupéré 84,6% du fer sous forme de phosphates. Selon les travaux de Twidell et al [17, 18] les phosphates sont récupérables et recyclables par une simple basification à chaud qui transforme le fer en hydroxydes ; c'est la principale raison d'utilisation des phosphates. On augmente de nouveau le pH jusqu'à 3.2 pour éliminer le chrome. Le rendement est d'environ 78,46%.

Le tableau (IV.9) représente les couleurs des précipités des métaux avec les phosphates.

Tableau (IV.9) : les couleurs des précipités des métaux avec les phosphates.

Le précipité	$\text{Fe}(\text{PO}_4)$	$\text{Cr}(\text{PO}_4)$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
La couleur	Blanc jaunâtre	Vert-brun	blanc	blanc	Vert-clair

Le cuivre est ensuite récupéré sous forme de cuivre métallique pur en utilisant la cémentation par le zinc sous agitation et chauffage suivant la réaction suivante (ce processus est détaillé dans le paragraphe traitement du bain de décapage du laiton) :



Le rendement de la récupération du cuivre est presque de 100%.

Pour éliminer le plomb on augmente toujours le pH par la solution du phosphate de sodium jusqu'à une valeur de 3.7. Un précipité blanc de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ est récupéré avec un excellent rendement de 98, 11,%.

A cette étape, il nous reste que le zinc et le nickel. Il est clair que les courbes de $\log S = f(\text{pH})$ de ces deux métaux sont presque superposables dans la gamme de pH de 0 – 9, donc on doit solubiliser le zinc seul en milieu alcalin. Dans cette partie le zinc forme des hydrocomplexes et se redissout dans la solution tandis que le nickel ne se redissout pas. Donc on va augmenter le pH par les phosphates jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc gris « c'est le précipité de nickel et zinc » ; on continue l'augmentation du pH par la soude jusqu'à $\text{pH} = 13,13$, on filtre un précipité vert clair de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ et la

solution devienne incolore. Pour précipiter le zinc par les phosphates on acidifie le milieu jusqu'à pH = 6,39 en ajoutant les phosphates. Le rendement d'élimination de nickel et de zinc est 99% et 100% respectivement.

Les résultats de la séparation sont résumés dans le tableau (IV.10) suivant :

Tableau (IV.10) : résultats des rendements de récupération des métaux lourds dans la boue de BCR.

Le métal	Pks	Rendement
Fe ³⁺	30	84,6%
Cr ³⁺	22,6	78,46%
Cu ²⁺	36,9	100%
Zn ²⁺	32	100%
Pb ²⁺	43,5	98, 11,%
Ni ²⁺	30,5	99%

La méthode de séparation utilisée dans notre travail est simple, peu onéreuse et donne un excellent rendement. On a suivi les étapes de séparation par la spectrophotométrie UV – Visible et les protocoles d'analyse sont cités dans l'annexe.

En littérature, le chercheur le plus connu dans ce domaine (précipitation par les phosphates) est LG. Twidell (USA). Il a appliqué cette technique pour séparer le fer et le chrome à partir des boues d'hydroxydes métalliques [17, 18]. Il a réussi d'obtenir un excellent rendement a cause de la stabilité de précipité et la très bonne filtrabilité de phosphates des métaux.

Après la récupération des métaux sous forme de phosphate, il est alors légitime de trouver une application utile et rentable à ces précipités ; le tableau suivant (IV.11) en donne les possibilités :

Tableau (IV.11) : Quelques domaines d'application les phosphates métalliques.

Le phosphate métallique	Utilisation
$\text{Fe}(\text{PO}_4)$	Produit chimique agricole, la fabrication des engrais phosphates, additif alimentaire, nouvelle batterie phosphate de fer-lithium...
$\text{Cr}(\text{PO}_4)$	Catalyseur dans l'industrie des polymères, Revêtement anti-corrosion (peinture)...
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	l'industrie du plastique et récemment, il a été développé comme un revêtement en acier...
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	les pigments de peinture et les revêtements anticorrosion, ciments dentaires, phosphatation...
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	Revêtement (semi-conducteur, l'industrie de la connectique, phosphatation, pigment...

Tous les phosphates métalliques sont utilisés dans la phosphatation qui est un revêtement rapide et facile pour améliorer les propriétés de certaines pièces. Donc dans une usine de traitement de surface on peut récupérer les métaux sous forme de phosphates puis on les utilise dans le processus de phosphatation dans la même usine (recyclage directe dans l'usine).

IV.3.2. Traitement du bain de décapage du laiton :

IV.3.2.1. La composition du laiton :

Une pièce du laiton est dissoute dans un excès d'acide nitrique. La solution résultante est similaire au bain de décapage industriel (voir tableau (IV.12)).

Tableau (IV.12) : la composition du laiton (m = 1.5484g).

	La masse de métal (mg)	Pourcentage %
Cuivre	1011.4	65.32
Zinc	509.1	32.88
Plomb	27.8	1.8

IV.3.2.2. Récupération de l'excès d'acide nitrique dans le bain de décapage du laiton :

Cette étape est décrite en détail dans le chapitre (III) paragraphe (III.3.3.1), consacré à la dialyse. On a récupéré environ 47.86% d'acide nitrique du bain de décapage du laiton.

IV.3.2.3. Séparation des métaux de bain de décapage du laiton :

Pour récupérer les trois métaux du bain (cuivre, zinc et plomb) on utilise deux procédures : la séparation par précipitation sélective par les phosphates et la combinaison de la précipitation avec la cémentation.

IV.3.2.3.1. Séparation des métaux par précipitation sélective par les phosphates :

Si on compare les ΔpK_s des trois métaux on trouve que la séparation est possible. Cependant, les calculs précis et les vérifications expérimentales sont nécessaires.

Les réactions et les calculs sont détaillés dans le paragraphe (IV.3.1.3.1.). Les trois équations correspondant aux trois métaux du bain sont les suivantes :

Pour le cuivre :

$$\text{Log } S = 3/5 \text{ Log } \alpha_{\text{Cu(OH)}} + 2/5 \text{ Log } \alpha_{\text{HPO}_4} - 7.786.$$

Pour le zinc:

$$\text{Log } S = 3/5 \text{ Log } \alpha_{\text{Zn(OH)}} + 2/5 \text{ Log } \alpha_{\text{HPO}_4} - 6.806.$$

Pour le plomb:

$$\text{Log } S = 3/5 \text{ Log } \alpha_{\text{Pb(OH)}} + 2/5 \text{ Log } \alpha_{\text{HPO}_4} - 9.106.$$

A partir de ces équations nous avons tracé les courbes log S en fonction du pH pour choisir les conditions optimales de séparation pour ces trois métaux dans le milieu phosphate.

La figure (IV.3) représente la courbe $\log S = f(\text{pH})$ des trois métaux de bain :

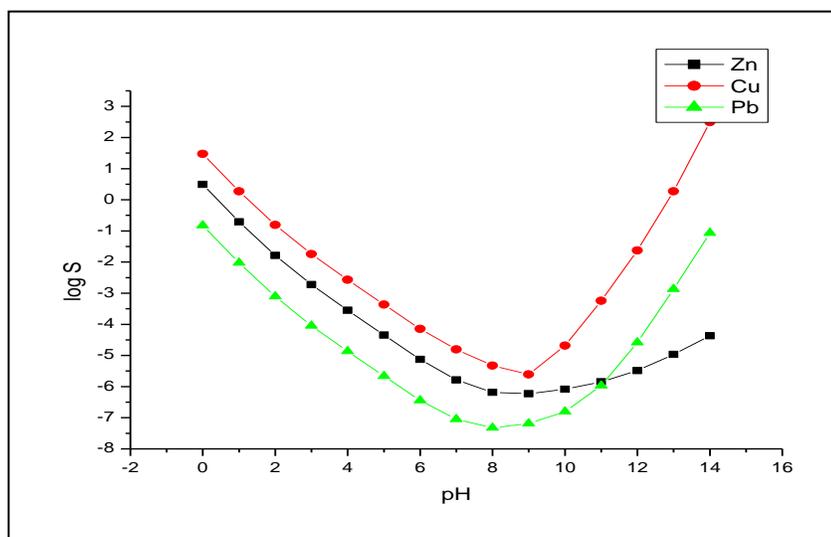


Figure (IV.3) : Diagramme log S en fonction de pH pour le cuivre, le zinc et le plomb.

Ces courbes nous permettent de choisir le pH de la séparation des trois métaux quelque soit leurs concentrations.

- Les phosphates sont ajoutés jusqu'à un pH d'environ 2.3 pour éliminer le plomb sous forme de phosphate de plomb $Pb_3(PO_4)_2$. Après filtration, la solution contient seulement le zinc et le cuivre.
- Pour séparer le cuivre et le zinc, on a ajouté les phosphates jusqu'à un pH 3.8 pour enlever le cuivre. Après la filtration, des phosphates ont été ajoutés jusqu'à un pH environ 6 pour enlever le zinc.

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

Tableau (IV.13) : Pourcentage de la récupération des métaux dans le bain de décapage du laiton par la précipitation sélective par les phosphates.

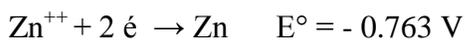
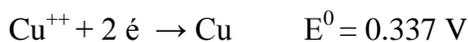
	pk _s	L'absorbance	La masse initiale en mg	La masse reste en mg	Rendement D'élimination
Plomb (II)	43.5	ND	6.21	≅ 0	100%
Cuivre (II)	36.9	0.042	225.354	19.6625	91.25%
Zinc (II)	32	0.049	113.436	15.19	86.61%

On peut récupérer les métaux du bain avec un excellent rendement et les phosphates métalliques récupérés sont utilisés dans différentes industries. Le phosphate de zinc est largement répandu dans des colorants de peinture et des revêtements anticorrosifs. Le phosphate de cuivre dans les engrais. Le phosphate de plomb est particulièrement employé dans l'industrie des plastiques et récemment il a été développé comme revêtement de l'acier. On peut aussi utiliser ces phosphates dans la procédure de phosphatation dans les usines de traitement de surface elle-même.

IV.3.2.3.2. Séparation des métaux par précipitation sélective et cémentation :

Il est également possible de récupérer le cuivre par la cémentation par le zinc après la précipitation du phosphate de plomb (comme la méthode précédente).

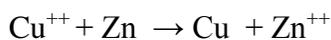
La cémentation des ions de cuivre (II) par le zinc est basée sur les deux demi-réactions :



La réaction spontanée si ΔG^0 est négatif

$$\Delta G^0 = - R T \ln k$$

La Constante d'équilibre de réaction :



$$K = \frac{[\text{Cu}][\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}][\text{Zn}]}$$

A l'équilibre on peut écrire aussi :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{Zn}^{++}]$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{Cu}^{++}]$$

A l'équilibre $E_1 = E_2$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0.03 \log \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0.03 \log K$$

$$\text{Log } K = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0.03}$$

$$K = 10^{36.6}$$

$$\Delta G^\circ = - 8.32 * 293 * \ln 10^{36.6}$$

$$\Delta G^\circ = - 205.44 \text{Kj} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 20\text{C}$$

La valeur très négative de ΔG° indique clairement que la réaction de la réduction de cuivre (II) par le zinc se fait spontanément et quantitativement.

On élimine le plomb sous forme de phosphate (méthode précédente) puis on ajoute une quantité excessive de zinc (quatre fois la quantité de cuivre). Un essai a été fait à la température ambiante et un autre à une température de 80°C. Après la filtration la solution est transparente. Les résultats sont récapitulés dans le tableau (IV.14) :

Tableau (IV.14) : Pourcentage de la récupération du cuivre dans le bain de décapage en laiton par la cémentation :

La masse initiale de cuivre II en mg	La masse reste de cuivre II en mg	Pourcentage d'élimination	Pourcentage d'élimination à T=80°C
991.557	255.56	74.23%	98%

On conclue qu'on peut récupérer (74.23%) de Cu^{++} à température ambiante et 98 % pour $T = 80^\circ\text{C}$ de bain de décapage du laiton par une méthode rapide et la solution de zinc finalement récupéré sous forme d'hydroxyde (précipitation par la soude) ou sous forme de phosphate (précipitation par les phosphates).

La littérature confirme les excellents rendements de cémentation de cuivre par le zinc, on peut citer à titre d'exemple : Ahmed et al [19] qui a réussi de récupérer 99% de cuivre.

Karavasteva [20] qui fait une étude sur la cémentation de cuivre et conclue que la cémentation du cuivre par le zinc est plus efficace que la cémentation avec du fer et l'aluminium.

IV.3.3. Récupération des métaux à partie de rejets du laiton par électrodéposition:

Dans cette partie, on a utilisé une technique électrochimique pour récupérer le cuivre, le zinc et le plomb à partir des déchets (pièces) du laiton.

Cette technique est une électrolyse où l'anode est la pièce du laiton et la cathode est une plaque de cuivre, l'électrolyte support est l'acide sulfurique. L'oxydation de la pièce et la

déposition du cuivre se font en même temps. Le montage est représenté dans la figure suivante :

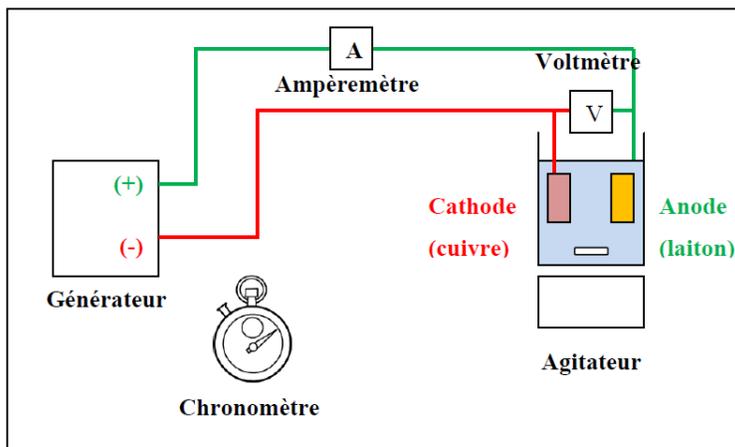
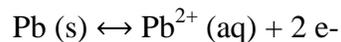
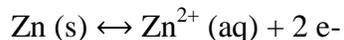
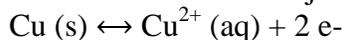


Figure (IV.4): montage de la récupération des métaux à partir des rejets de laiton.

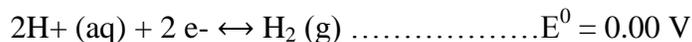
Pour récupérer les métaux à partir des rejets de laiton on poursuit l'oxydation anodique jusqu'à la lixiviation totale des pièces.

Lorsqu'on démarre l'électrolyse, les réactions mises en jeu sont les suivantes :

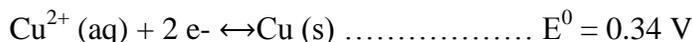
- Sur l'anode : une oxydation, et les réactions mises en jeu sont :



- Sur la cathode : au démarrage il va y avoir un dégagement d'hydrogène :



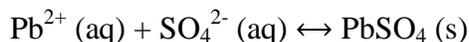
Après quelques instants, on observe la réduction du cuivre :



Ensuite, la déposition du zinc se fait selon la réaction de réduction :



Finalement le plomb est filtré et récupéré sous forme de précipité blanc de sulfate de plomb :



IV.3.3.1. Courbe I-V de l'électrolyse :

La première étape de cette procédure est le tracé de la courbe $I=f(E)$ et la détermination du courant limite; pour cela on a appliqué l'électrolyse sur la cellule suivante :

La cathode en cuivre ; la surface immergée ($S= 12 \text{ cm}^2$) ; l'anode en laiton (tube de longueur = 1.5 cm) ; la solution de l'électrolyte support est d'acide sulfurique H_2SO_4 (0.5 M ; 100 ml) :

La courbe suivante présente les variations du courant en fonction de la différence de potentiel entre les deux électrodes $I=f(E)$:

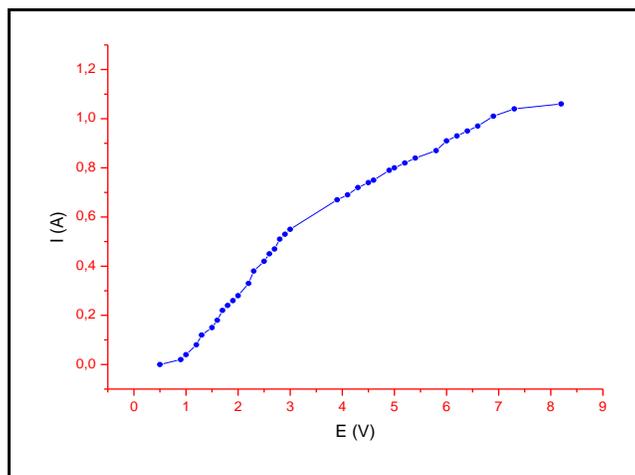


Figure (IV.5): Courbe $I = f(E)$ de l'électrolyse du laiton et dépôt du cuivre sur une cathode de cuivre.

On peut donc oxyder le laiton et déposer le cuivre en même temps, et d'après la courbe le courant limite : $I_{lim} = 1.06 \text{ A}$.

IV.3.3.2. Le choix de l'électrolyte support:

On a choisi l'acide sulfurique non seulement à cause de son prix faible et de son électro-inactivité, mais surtout pour récupérer le plomb sous forme de sulfate précipité au fur et à mesure de l'électrolyse ($K_s = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 2.53 \times 10^{-8}$).

Pour choisir la concentration de l'électrolyte support, on a fixé le courant à environ 1A (une valeur dans l'intervalle du courant étudié), et on change la concentration d'acide sulfurique (0.1 M ; 0.5M et 1 M).

- Cathode en cuivre dont la surface immergée est $S= 12 \text{ cm}^2$.

- Anode en laiton : tube de longueur 1.5 cm.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.15) : Influence de la concentration de l'électrolyte support H₂SO₄ sur les rendements de récupération par électrolyse des métaux des déchets de laiton.

Essai	[H ₂ SO ₄] (M)	I (A)	Δm_{laiton} (g)	Δm_{cuivre} (g)	t (s)	Rendement (g/H*m ²)
Essai 1	0.1	1.05	0.0812	0.0048	214	67.2897
Essai 2	0.5	1.05	0.0799	0.0065	213	91.5493
Essai 3	1	1.02	0.0253	0.0060	41	439.0243

Dans le premier essai on a essayé d'utiliser une concentration faible pour réduire la consommation de l'acide sulfurique, mais d'après les résultats on observe un faible rendement de déposition. Dans le deuxième essai on a augmenté la concentration de l'acide sulfurique à 0.5 M, on observe alors une augmentation dans le rendement de déposition et une réduction du temps. L'essai 3 a donné un rendement de déposition très élevé par rapport aux autres essais (439.0243 g/H*m²).

L'augmentation de la concentration de l'électrolyte support augmente le rendement de récupération de cuivre, mais aussi la consommation de l'acide sulfurique. Donc, pour des raisons économiques, on a choisi la concentration 0.5 M qui avait donné un bon rendement et un temps acceptable.

IV.3.3.3. influence du courant sur l'électrolyse :

Pour étudier l'influence du courant, on applique des intensités croissantes (0.06 A, 0.10 A, 0.55 A, 0.62 A, 0.75 A, 0.82 A, 0.92 A et 1.07 A) et on garde la concentration de l'électrolyte constante (Solution : acide sulfurique H₂SO₄ 0.5 M ; 100 ml).

- A l'anode, la pièce de laiton à traiter ; (tube de longueur = 1.5 cm).
- A la cathode, la pièce cathodique de cuivre sur laquelle on va réduire le métal à déposer dont la surface immergée est de 12 cm².

Les résultats sont rassemblés dans le tableau (IV.16) :

Où :

I : le courant imposé par le générateur.

ΔE (V) : la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.

Δm_{laiton} : la différence de masse finale et initiale de la pièce du laiton (l'anode).

Δm_{cuivre} : la différence de masse finale et initiale de la plaque de cuivre (la cathode).

Rendement : la quantité de cuivre récupérée sur la cathode.

Tableau (IV.16) : résultats de l'influence du courant sur l'électrolyse.

Essai N	I (A)	ΔE (V)	Δm_{laiton} (g)	Δm_{cuivre} (g)	t (s)	Rendement (g/H*m ²)
Essai 1	0.06	1.08	0.0252	0.0076	872	26.1468
Essai 2	0.1	1.35	0.0477	0.0081	1201	20.2331
Essai 3	0.55	2.77	0.3428	0.0984	1908	154.7169
Essai 4	0.62	2.74	0.0515	0.0058	240	72.5
Essai 5	0.75	3.65	0.0705	0.0048	262	54.9618
Essai 6	0.82	4.03	0.0415	0.0034	112	91.0714
Essai 7	0.92	4.13	0.0445	0.0057	100	171
Essai 8	1.07	5.26	0.0381	0.0053	87	182.7586

Quelques soit la valeur du courant imposé, on observe l'oxydation de la pièce du laiton et la déposition de cuivre (voir les figure (IV.6) et (IV.7)).

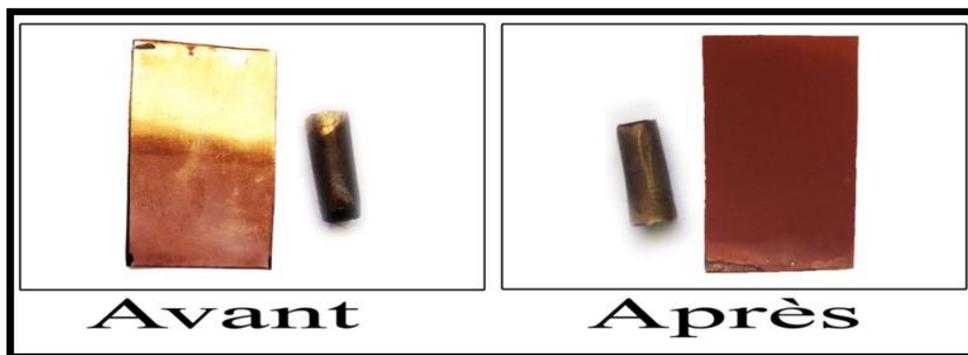


Figure (IV.6): photo des deux pièces (laiton et cuivre) avant et après l'électrolyse pour un courant I = 0.55 A (essai N°3).

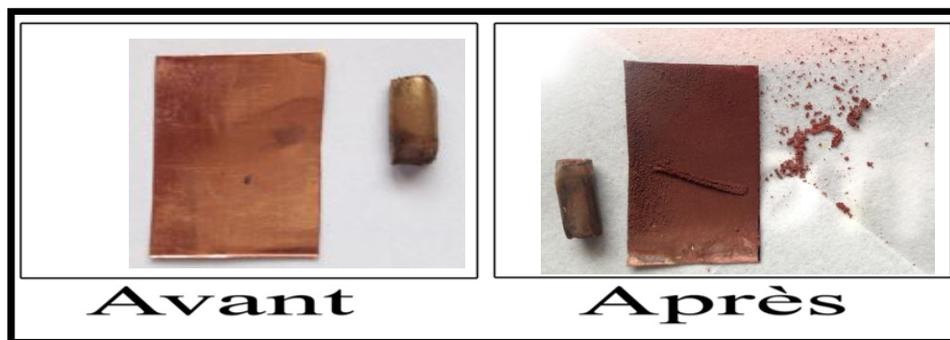


Figure (IV.7): photo des deux pièces (laiton et cuivre) avant et après l'électrolyse pour un courant I = 0.82 A (essai N°6).

L'augmentation du courant résulte une augmentation de rendement de déposition de cuivre et une diminution de temps jusqu'à le courant limite 1.07A. Donc pour les essais de récupération on va appliquer un courant d'environ 1.07A.

IV.3.3.4. Récupération des métaux à partir des déchets du laiton:

Dans ce travail, on a utilisé deux types de pièces pour ce processus de récupération : un tube de robinet et une pièce de plomberie.

a) Pour la pièce de plomberie :

Récupération de cuivre :

Premièrement, on commence par le cuivre. On utilise la pièce du laiton (pièce de plomberie) comme anode, une plaque de cuivre comme cathode. Les conditions sont les suivantes :

La surface de cuivre immergée : $4 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 2 \text{ faces} = 24 \text{ cm}^2 \times 6 \text{ pièces}$, l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique (100 ml, 0.5 M) :

- Courant: $I = 1.05 \text{ A}$.

- Tension: $E = 1.7 \text{ V}$.

Le courant imposé n'est pas forcément égale à 1 A, mais on a choisi la valeur du courant limite pour augmenter le rendement et réduire le temps de la procédure.

Dans cette étape on a récupéré $61.6790 \text{ g/H} \cdot \text{m}^2$ ou $540.3081 \text{ kg/An} \cdot \text{m}^2$.

Après la redissolution d'une quantité suffisante de la pièce de laiton, on remplace l'anode par une électrode inerte, le platine dans ce cas, et on continue l'électrolyse. Dans cette étape on a récupéré $17.2454 \text{ g/H} \cdot \text{m}^2$ ou $151.0695 \text{ kg/An} \cdot \text{m}^2$. Donc au total on a récupéré $691, 3776 \text{ kg/An} \cdot \text{m}^2$.

Récupération du zinc :

Après déposition de cuivre, l'élimination de zinc est l'étape suivante. On applique l'électrodéposition de zinc sur une électrode d'aluminium passivé pour récupérer le zinc sous forme métallique pure.

Le choix de la cathode n'est pas aléatoire, on a fait plusieurs essais dans le laboratoire afin de choisir la cathode. La déposition de zinc sur une plaque de cuivre n'est pas réussie à cause du dégagement d'hydrogène qui concurrence la déposition de zinc (le rendement de zinc est d'environ 4-5 % seulement). Ensuite, on a essayé de déposer le zinc sur une

plaque de zinc mais cette dernière est redissout elle-même dans l'acide. Donc pour déposer le zinc on a utilisé les conditions suivantes :

- Cathode : plaque d'Aluminium passivé (surface émergée : 4.5 cm x 2 cm x 2 faces =18 cm²).
- Anode : Platine (inerte).
- solution déjà utilisé dans l'essai de récupération de cuivre (paragraphe précédent).
- Courant: 1.06 et la tension: 6.6 V

La figure (IV.8) représente la cathode avant et après l'électrodéposition de zinc.

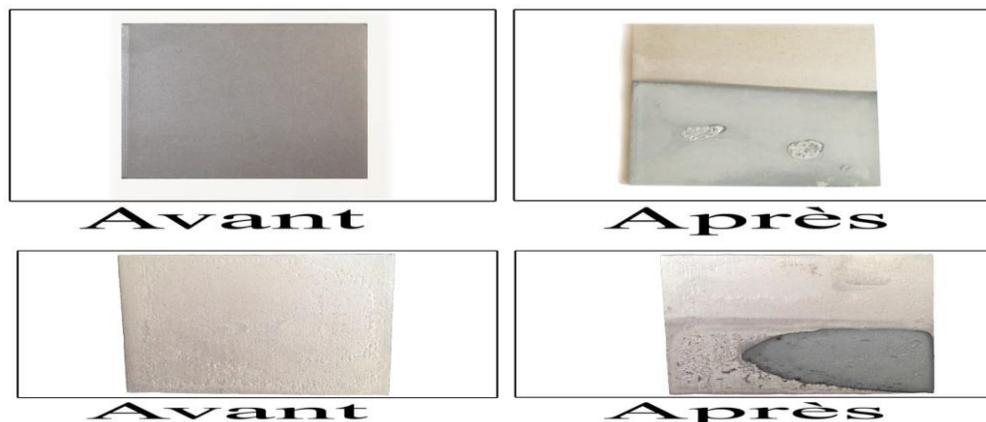


Figure (IV.8) : La pièce d'Aluminium avant et après la déposition de zinc de la solution de récupération des déchets de laiton.

On a fait plusieurs essais, on note que la quantité de zinc récupérée est entre 72.5459 et 185.874 kg/An*m². La déposition de zinc sur l'aluminium passivé nous donne un excellent rendement et un métal de très bonne qualité.

La combinaison des deux procédures : l'électrodéposition de cuivre et l'électrodéposition de zinc donne un excellent rendement, par exemple dans un essai de récupération on a oxydé 2.9727 g du laiton et on a récupéré 2.6933 g de cuivre et de zinc, c'est-à-dire un rendement de 90.60 % de la quantité oxydé sans compter la quantité de plomb récupérée.

Récupération du plomb :

La récupération du plomb est faite par précipitation avec les sulfates de la solution (électrolyte support), mais à cause de la très petite proportion du plomb en laiton (environ 1 %) il faut d'abord le concentrer. Sa concentration va être augmenté en fonction de temps et de la répétition des essais précédents ; quand la concentration de plomb atteint

un seuil limite ($K_s = 2.53 \times 10^{-8}$), il va précipiter. Donc si un précipité blanc apparaît lors des manipulations c'est le sulfate de plomb.

La figure suivante présente la précipitation de plomb dans une solution de décapage de laiton :



Figure (IV.9): Précipité de sulfate plomb dans une solution de décapage de laiton.

Après quelques essais, on filtre la solution pour obtenir le sulfate de plomb.

Finalement, on peut récupérer les rejets de bain de décapage du laiton et des pièces métalliques en laiton avec une procédure simple et peu onéreuse. L'avantage majeur de cette procédure est qu'on a fait la lixiviation (ou le décapage), l'électrodéposition de cuivre et la précipitation de plomb dans une seule étape.

b) pour le tube de robinet en laiton:

On a utilisé un tube de robinet en laiton (voir figure (IV.10)) ; de longueur ≈ 22 cm, et de diamètre ≈ 1.8 cm. Il faut couper ce tube en plusieurs pièces (11 pièces) et les peser avant et après l'électrolyse (voir figure (IV.11)). La masse totale de la pièce est : 45.0331 g



Figure (IV.10): tube de robinet en laiton.



Figure (IV.11): Les pièces de laiton avant et après l'électrolyse.

La figure suivante présente les deux pièces de cuivre qu'on a utilisées comme cathode avant et après l'électrolyse :

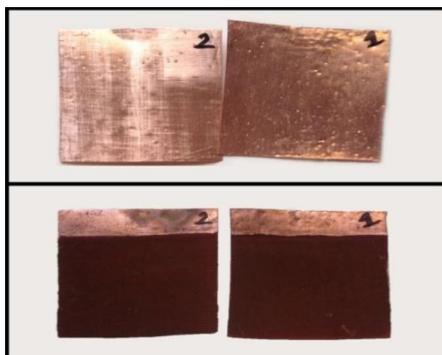


Figure (IV.12): Cathodes en cuivre avant et après déposition du cuivre lors de l'électrolyse de la pièce anodique en laiton

Dans cette partie on a récupéré environ 82.5361 g/H.m^2 ou $723.0162 \text{ kg/An}^*\text{m}^2$ de cuivre.

La quantité de cuivre restante dans la solution est récupérée en changeant l'anode par une électrode inerte et on fait l'électrolyse à nouveau. On fait l'électrolyse dans les conditions suivantes :

- Cathode en cuivre ; la surface immergée : $(4 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 2 \text{ faces} = 24 \text{ cm}^2; 8 \text{ pièces})$.
- Anode en graphite inerte.
- Solution : restante de la lixiviation électrochimique du laiton.
- Courant : $I = 1.01 \text{ A}$.
- Tension : $E = 4.0 \text{ V}$.

La figure suivante présente les pièces de cuivre avant et après l'électrolyse :

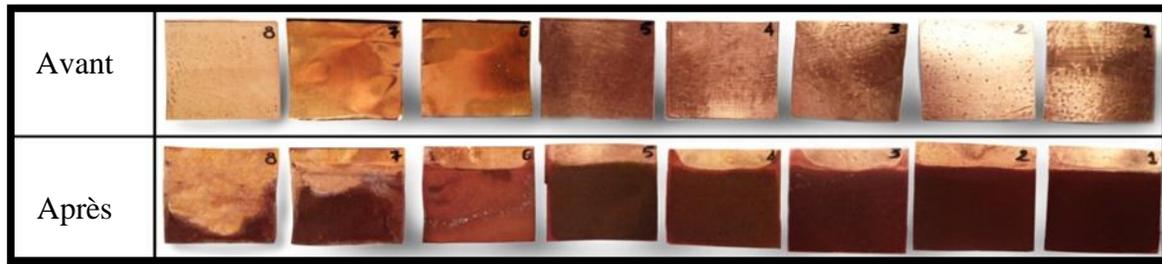


Figure (IV.13): Les pièces de cuivre avant et après la déposition de cuivre restant dans la solution de lixiviation du laiton

Dans cette partie, on a récupéré environ $5.7980 \text{ g/H}\cdot\text{m}^2$ ou $50.7905 \text{ kg/An}\cdot\text{m}^2$.

Les deux autres métaux : zinc et plomb sont aussi récupérés par la même procédure électrolytique. On a ainsi récupéré $24.3178 \text{ kg/An}\cdot\text{m}^2$ de zinc. Le plomb est récupéré à 100 % sous forme de sulfate. On peut dire aussi que la récupération des métaux de ce bain pourrait atteindre 100 % si on pratiquait des électrolyses successives.

Dans la littérature on n'a pas trouvé beaucoup de recherches sur le laiton soit comme rejets soit dans le bain de décapage, on peut citer les exemples trouvés comme suit :

- M. Aghazadeh et al [21] ont appliqué la même technique utilisée dans ce travail mais dans le but d'étudier la qualité de dépôt de cuivre et non pas la récupération. Ils ont utilisé une anode de laiton et une cathode de cuivre, une solution d'acide sulfurique contient une quantité initiale de cuivre. Ils ont étudié l'influence des différents paramètres sur la qualité de dépôt de cuivre, ces paramètres sont le courant, la température, la concentration initiale de cuivre...

- S.M. Abdel Basir et M.A. Rabah ont réussi à récupérer 98% des métaux à partir des rejets solide du laiton utilisant différents types de lixiviation : acide, basique, oxydante...[22]

- I.M. Ahmed, A.A. Nayl et J.A. Daoud [23] ont utilisé la lixiviation acide pour traiter les déchets du laiton. Ils ont récupéré 95% et 99 % de zinc et de cuivre respectivement. Ils ont étudié aussi l'influence des différents paramètres tel que : l'agitation, la température, la concentration d'acide,...

IV.4. Conclusion :

Les rejets et déchets métalliques, particulièrement ceux de l'industrie de traitement de surface, présentent un problème environnemental et économique majeur. Une puissante industrie de la récupération des métaux s'est développée dans la plupart des pays ; elle a permis de protéger l'environnement, de valoriser ces métaux et de créer une activité économique très bénéfique, créatrice d'emplois et contribuant aux politiques de développement durable.

Cette activité de récupération reste particulièrement absente, ou juste limitée à certaines ferrailles (acier, aluminium ménager ou cuivre), dans notre pays où une grande variété de déchets métalliques (piles, ordinateurs, catalyseurs usés, boues métalliques, solutions de radiologie...) se retrouvent dans la nature, polluant les sols, les ressources en eau... Ces aspects font ressortir la pertinence de ce chapitre de la présente thèse qui s'est intéressé à la valorisation des déchets métalliques des usines algériennes de traitement de surface, spécifiquement ceux du complexe de robinetterie de BCR à Ain Kebira. Nous présentons donc les principaux résultats de ce quatrième chapitre.

Le traitement de la boue de BCR avec la précipitation sélective en milieu phosphate nous donne un excellent rendement de récupération des métaux : 84,6% de fer, 78,46% de chrome, 100% de cuivre, 100% de zinc, 98, 11,% de plomb et 99% de nickel.

On a aussi proposé et appliqué un traitement de bain de décapage du laiton utilisant la précipitation sélective et la cémentation par le zinc. Cette technique permet de récupérer 100 % du plomb, 98 % de cuivre et 86.61% de zinc. Les métaux récupérés sous forme de phosphates peuvent utiliser dans d'autres industries ou bien les réutiliser dans le procédé de phosphatation dans l'usine de traitement de surface elle-même. Ces résultats montrent la faisabilité de la récupération des métaux des boues d'hydroxydes métalliques rejetées par nos usines.

Outre les méthodes membranaires (récupération d'acide et séparation de métaux par dialyse) et les méthodes chimiques (lixiviation des boues et précipitation sélective des métaux), nous avons étudié une méthode électrochimique de lixiviation anodique des déchets de laiton. Cette récupération des métaux à partir des déchets du laiton est réussie ; on a fait la lixiviation et on a récupéré le cuivre, le zinc et le plomb en même temps. Cette technique nous permet de récupérer 100 % des trois métaux avec une bonne qualité.

Références:

1. Laforest, V., 1999, *Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface*, thèse de doctorat, L'institut National Des Sciences Appliquées De Lyon Et L'ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne.
2. Chahrazad, A., 2008, *Boues Résiduelles De L'industrie Des Traitements De Surfaces : Optimisation De La Lixiviation Sélective Et Valorisation Des Métaux* , thèse de magister; université de BATNA
3. Yan Wang and C.S. Zhou, *Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue* Hydrometallurgy (2002). 63 225 - 234.
4. J. Jandova, et al., *Separation of copper and cobalt - nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules* Hydrometallurgy (2005). 77 75 - 79.
5. Fukuta, H., F. Matsuda, and K.Y. Seto, *sulfuration treatment of Electroplating Waste water for Selective Recovery of copper, zinc et nickel* Resource Global Nest Journal (2006). 8 131 - 136.
6. Li Pang Wang, et al., *Integrating sulfidization with neutralization treatment for selective recovery of copper and zinc over iron from acid mine drainage* Minerals Engineering (2013). 45 100-107.
7. Miskufova. A, et al., *Hydrometallurgical route for copper, zinc and chromium recovery from galvanic sludge*. Acta Metallurgica Slovaca (2006). 12 293-302.
8. W. Djoudi, F. Aissani-Benissad, and S. Bourouina-Bacha, *Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments* Chemical Engineering Journal (2007). 133 1-6.
9. F. Veglio, et al., *Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning* Waste Management (2003). 23 245 - 252.
10. Violleau, V.J., 1999, *déminéralisation par électrodialyse présence d'un complexant Application au lactosérum in l'institut National Polytechnique de Toulouse. L'institut National Polytechnique ; Toulouse*
11. L.Cifuentes, et al., *The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from CuSO₄-H₂SO₄-Fe solutions* Separation and Purification Technology (2009). 68 105-108.
12. Sampera, E., et al., *Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS)* Separation and Purification Technology (2009). 65 337 - 342.
13. Mohsen-Nia. M, P. Montazeri, and H. Modarress, *Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes* Desalination (2007). 217 276-281.

14. Z.V.P.Murthy and L. B.Chaudhari, *Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters* Journal of Hazardous Materials (2008). 160 70 - 77.
15. B.TREMILLION, 1993, *Electrochimie, analytique et réaction en solution*, Masson
16. J.Y.GAL, 1983, *Etude analytique des réactions chimique dans l'eau*, Masson
17. Twidell, L.G. and D.R. Dahnke, *Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value" Review* The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection (2001). 1 76-88.
18. Twidell, L.G. and D.R. Dahnke, 1988, *EPN600/S2-881019*, United States Environmental Protection Agency.
19. Ahmed. I. M, El-Nadi. Y. A, and D.J. A, *'Cementation of copper from spent copper-pickle sulfate solution by zinc ash* Hydrometallurgy (2011). 110 62-66.
20. M. Karavsteva, *'Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminum* Hydrometallurgy (2005). 76 149-152.
21. M. Aghazadeh and M.S.B. A.Z., *Modeling and optimization of surface quality of copper deposits recovered from brass scrap by direct electrowinning* Hydrometallurgy (2012). 111-112 103-108.
22. S.M.Abdel Basir and M. A.Rabah, *Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag*. Hydrometallurgy (1999). 53 31-44.
23. I.M.Ahmed, A.A.Nayl, and J.A.Daoud, *Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid* Journal of Saudi Chemical Society (2016). 20 S280-S285.
24. Fenglian fu and Q. wang, *Removal of metal ions froms waste Water, A Review*, Environmental Management (2011). 92 407-418.

Chapitre V :
Devenir des métaux lourds
dans l'environnement : cas
du barrage de Timgad

Partie 1

Bibliographie, généralités et théorie

V.1.1. Introduction :

La contamination par les métaux peut atteindre les trois principaux compartiments de l'environnement : l'eau, l'atmosphère et les sols. Son impact sur l'être humain, à travers la chaîne alimentaire et autres véhicules, devient alors inévitable ; l'exemple de la catastrophe de Minamata au Japon en est une forte illustration, où une grave intoxication massive par le poisson chargé de mercure toucha des milliers de personnes. Cela provoqua une onde de choc, et une prise de conscience mondiale, quant au danger de la pollution par les métaux lourds et à sa prévention.

La présente thèse s'est penchée sur l'étude de la pollution par les métaux lourds de l'usine BCR / SANIAK de Ain Kebira dans la wilaya de Sétif, dont les eaux résiduaires se jettent dans l'oued et enfin dans le barrage de Ain Zada. Il est ainsi légitime, et même nécessaire, de se questionner sur l'impact des rejets de cette usine sur son environnement immédiat et lointain. Cela n'a, malheureusement, pas été fait dans cette thèse à cause de l'éloignement. Cependant nous avons évalué, de manière approfondie, l'état de pollution par les métaux lourds du barrage de Koudiet Lemdouar (Timgad, Batna). Nous expliquons les raisons de ce choix; le paramètre proximité géographique a certes joué, mais d'autres arguments ont aussi influé:

- La menace que font peser les rejets domestiques métalliques sur les trois compartiments de l'environnement. Le simple exemple du cycle de vie d'une pile ou d'une batterie de portable, objets de très large consommation, va illustrer cette menace; en l'absence de circuits organisés de récupération, ces dizaines, centaines de milliers ou millions de piles usagées ou périmées vont se retrouver dans les décharges, les eaux usées ou dans la nature; cela impacterait directement ou indirectement les ressources en eau.
- Cette situation n'est pas spécifique au barrage étudié; la plupart des barrages algériens sont sous la menace des pollutions domestiques ou industrielles; certes un effort immense a été réalisé pour subvenir aux besoins quantitatifs, cependant l'évaluation de la qualité des eaux, particulièrement celle des barrages constitue une priorité et une urgence.
- L'augmentation des maladies à origines «inconnues» incite donc à prospecter l'influence de la pollution des eaux sur toute la chaîne alimentaire (sols, plantes...).

Le devenir de ces métaux, très toxiques, dans l'environnement pose donc un grand problème.

Nous avons choisi de faire une étude complète sur certains métaux lourds dans le barrage de Timgad à BATNA. Pour cela on a analysé ces métaux dans :

- les différentes catégories d'eaux : naturelles, station de traitement, fond de barrage...),
- les phases solides: sédiments, boues du décanteur, boue de lavage des filtres.... avec une fréquence mensuelle de prélèvement.

On a divisé ce chapitre en trois grandes parties : partie bibliographique, matériels et méthodes, et finalement résultats et discussions.

V.1.2. Les éléments traces métalliques dans l'environnement aquatique:

Les métaux existent dans le milieu aquatique sous plusieurs formes, ou spéciations, selon les propriétés physico – chimiques du milieu et la relation de ce milieu avec les deux autres compartiments constituant le milieu naturel: l'atmosphère et le sol (incluant les sédiments). Cette relation présentée dans la figure (V.1).

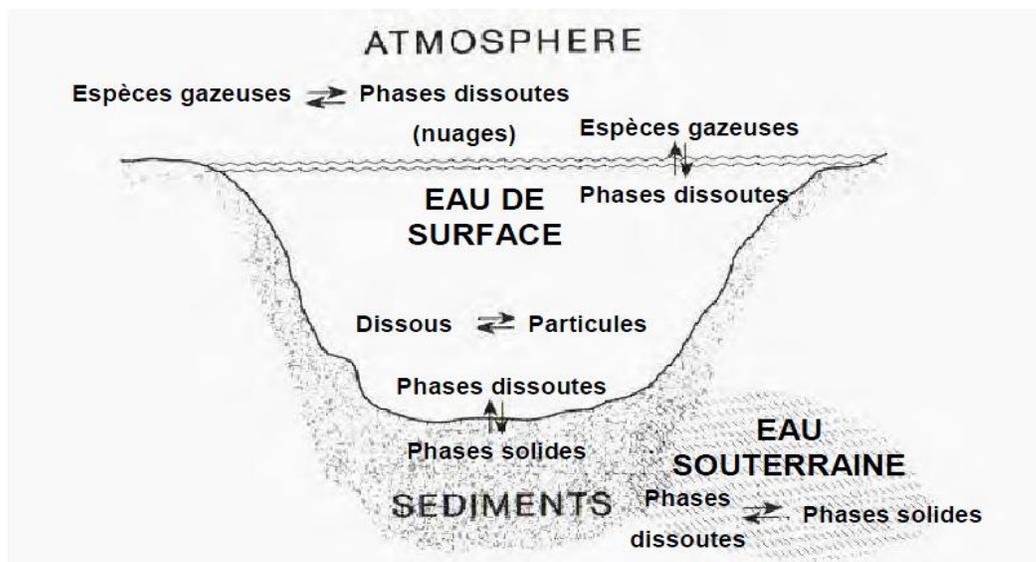


Figure (V.1) : Les différents constituants du milieu naturel [1].

La composition et les conditions physico – chimiques du milieu contrôlent la spéciation des métaux dans le milieu naturel. Par composition on entend la présence de ligands inorganiques (Cl^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- ...) et organiques (substances humiques et fulviques...); les conditions physico – chimiques sont imposées par le pH, potentiel redox, la complexation...qui influent sur la précipitation ou la solubilisation des métaux. Outre la physico – chimie du milieu l'activité bactérienne a aussi une influence non négligeable sur la spéciation des métaux; l'activité anaérobie en est un exemple.

Les métaux peuvent ainsi exister sous différentes formes, se répartissant entre la phase dissoute et la phase particulaire. Ces formes peuvent être un ion libre hydraté, complexé par un ligand organique ou inorganique, adsorbé sur des composés colloïdaux organiques ou inorganiques, précipité ou co – précipité,...

La figure suivante représente les interactions entre les éléments traces métalliques et les différents ligands (particules, composés inorganiques, organismes vivants,...), influençant la spéciation des métaux dans le milieu aquatique.

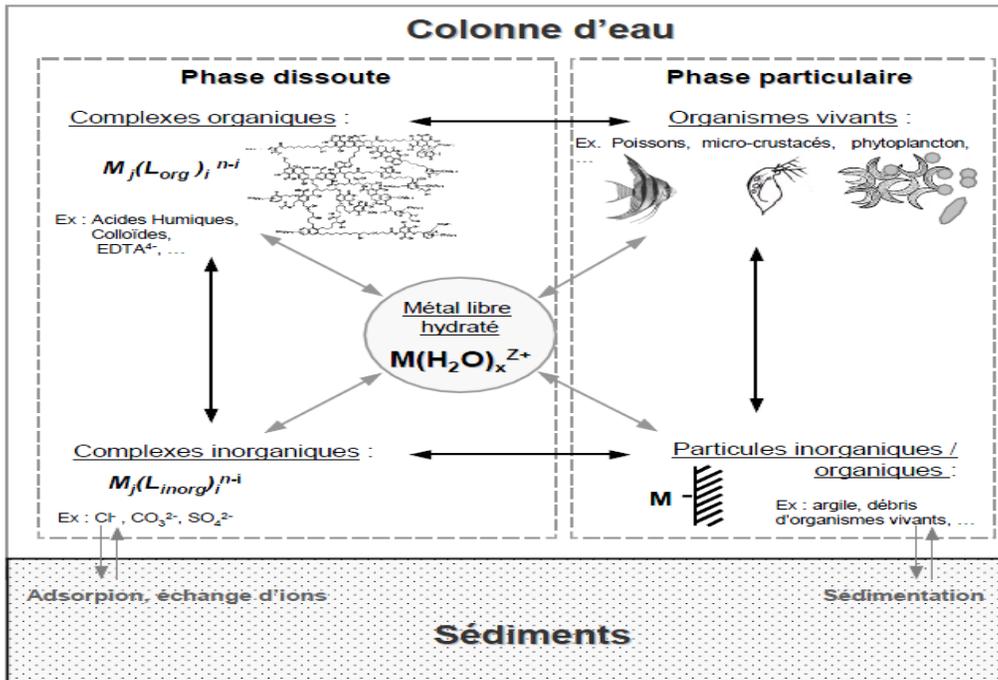


Figure (V.2) Principales interactions d'un métal M avec les constituants particulaires, organiques et inorganiques et les organismes vivants du milieu aquatique [2].

Toute évaluation des métaux lourds dans le milieu aquatique nécessitera donc l'examen aussi bien de la phase liquide (eau), que solide (sédiments, colloïdes, MES,...). La présence de ces métaux lourds dans les milieux aquatiques naturels, est elle normale et comment s'explique t elle?

V.1.2.1. Origine des ETM dans l'environnement aquatique :

L'origine de ces métaux peut être naturelle ou anthropique.

a) origine naturelle :

Les métaux sont présents naturellement dans la croûte terrestre à de faibles concentrations dans ce qu'on appelle le « fond géologique ». Ils sont présents dans les roches magmatiques ou sédimentaires et suivent un certain cycle biogéochimique qui résulte d'une distribution hétérogène dans l'environnement. Les métaux les plus abondants dans la croûte terrestre sont l'aluminium et le fer.

Une autre source naturelle des métaux provient de retombées atmosphériques telles le volcanisme, l'érosion et le transport éolien de poussières...

b) origine anthropique :

Les métaux lourds sont une matière première très importante dans différentes industries tels le raffinage des métaux non ferreux, les encres et peintures, le raffinage du pétrole, la sidérurgie, la photographie et la radiologie, les tanneries, le bois, les piles et accumulateurs et surtout l'industrie de traitement de surface.

Les rejets de ces industries (gazeux, liquide ou solide) ainsi que les rejets de pièces métalliques après utilisation sont considérés comme la source anthropique principale des métaux, sans oublier les rejets urbains.

V.1.3. Les ETM dans les sédiments :

V.1.3.1 Généralités sur les sédiments : interface eau/sédiment :

Le sédiment est une matrice hétérogène et complexe composée principalement d'éléments chimiques majeurs (K, Ca, Mg, S...), de nutriments (carbone organique, azote et phosphore) et d'éléments métalliques à l'état de traces. Elle est composée ainsi de deux phases, l'une liquide appelée eau interstitielle et l'autre solide constituant un piège pour les particules qui transitent dans l'eau.

A l'interface eau – sédiment se produisent plusieurs processus chimiques et physiques; les métaux dissous présents dans l'eau interstitielle peuvent être transférés dans la phase solide à cause des réactions de précipitation, de substitution et/ou d'adsorption sur des

particules. Inversement, certains métaux liés aux particules dans la phase solide peuvent également passer dans la phase liquide grâce à des processus chimiques (dissolution ou désorption), ou sous l'effet de certaines activités bactériennes.

La figure (V.3) présente la séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments, de plus en plus anoxiques avec la profondeur.

eau	$\Delta G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$
sédiment	
Réduction de l'oxygène : $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	- 479
Dénitrification : $5CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	- 453
Réduction des hydroxydes de manganèse : $CH_2O + 3CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$	- 349
Réduction des hydroxydes de fer : $CH_2O + 7CO_2 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O$	- 114
Réduction des sulfates : $2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^- + H^+$	- 77
↓ profondeur	

Figure (V.3): Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiment [1].

La répartition des métaux dans le sédiment est donc liée à sa composition, aux différentes réactions chimiques et à l'activité bactérienne, c'est-à-dire les cycles biogéochimiques des éléments.

V.1.3.2. Les bactéries du sédiment :

Les sédiments sont chargés par diverses populations bactériennes. Celles ci sont considérées comme le moteur des processus biogéochimiques car elles participent dans tous les cycles biogéochimiques des éléments dans la nature. La composition bactérienne de chaque sédiment est liée principalement à sa nature (eau douce ou marine, oxique ou anoxique,...).

La figure (V.4) montre un exemple d'une population bactérienne intervenant dans la réduction du soufre dans les eaux interstitielles de sédiments anoxiques. Dans cet exemple la formation des sulfures va fortement contribuer à la précipitation des métaux

lourds qui vont s'accumuler dans le sédiment, ou les MES, et ainsi disparaître de la phase aqueuse.

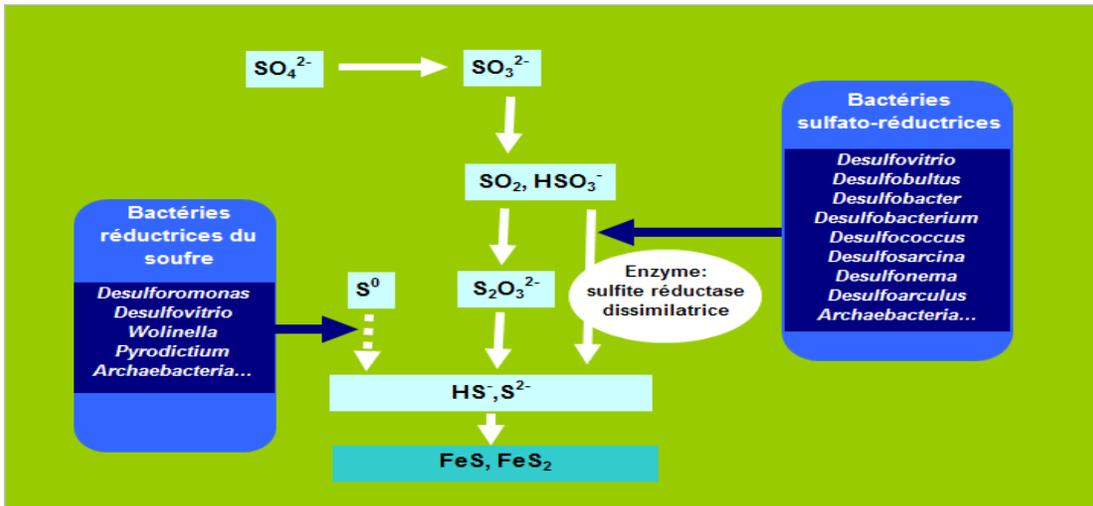


Figure (V.4): Populations bactériennes intervenant dans la réduction du soufre et de ses formes oxydées dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques [3].

On peut classer les bactéries selon leur métabolisme et on distingue les types suivants :

- ❖ Les hétérotrophes aérobies ;
- ❖ Les chimiolithotrophes ;
- ❖ Les bactéries oxydant le soufre ;
- ❖ Les bactéries qui oxydent le fer, ou ferrugineuses;
- ❖ Les bactéries nitrifiantes et méthanotrophes ;
- ❖ Les bactéries qui réduisent les nitrates ou dénitrifiantes;
- ❖ Méthanogènes et Acétogènes ;
- ❖ Les bactéries sulfato-réductrices.

Les bactéries sulfato-réductrices représentent un groupe de bactéries anaérobies qui nécessitent le sulfate comme accepteur final des électrons lors de l'oxydation de la matière organique. Elles transforment les sulfates en sulfures; ce groupe comprend les bactéries anaérobies facultatives comme *Shewanella putrefaciens*, les anaérobies stricts tels que *Wollinella*, *Desulfuromonas*, *Desulfobacter*, *Desulfovibrio* et d'autres bactéries.

V.1.4. Les mécanismes de transfert des ETM dans les sédiments :

Les métaux existent dans les deux compartiments eau et sédiment; le transfert entre ces deux phases est contrôlé par différents mécanismes ou processus. Ce sont :

V.1.4.1. La diffusion interstitielle des ETM :

La diffusion est le déplacement des espèces, sous l'effet d'un gradient de concentration, du milieu de forte concentration vers le milieu de faible concentration jusqu'à l'équilibre (homogénéisation de la concentration).

Ce mécanisme obéit à la première loi de Fick :

$$J_{Dif} = -D_{sed} \frac{\partial[A]}{\partial z}$$

Où D_{sed} ($m^2 \cdot s^{-1}$) est le coefficient de diffusion interstitielle.

Cette théorie s'applique pour les espèces dissoutes et colloïdales.

V.1.4.2. Echanges solide – liquide :

Les échanges solide – liquide résultent des interactions et des réactions entre les métaux et la surface solide du sédiment. Ce mécanisme contient les processus suivants :

- Adsorption / désorption.
- échange ionique.
- Précipitation et co – précipitation.
- Absorption.

Plusieurs paramètres influents sur ce processus, on peut citer, entre autres, la nature et la taille des grains du sédiment, la réactivité des différentes particules du sédiment et des métaux, les paramètres physico – chimiques du milieu.etc.

V.1.5. Facteurs contrôlant la spéciation et la répartition des métaux dans les sédiments :

Les différents paramètres physico – chimiques du milieu sont considérés comme les facteurs principaux de la spéciation et de la répartition des métaux entre l'eau et le sédiment. Parmi ces facteurs on cite le pH, le potentiel redox, la matière organique et d'autres paramètres tels que la température, l'âge de la contaminations.etc. Dans le prochain paragraphe nous exposons plus en détail l'influence de ces paramètres :

V.1.5.1. Influence du pH :

Le pH influe sur tous les types de réactions (acido – basique, précipitation, complexation et redox); Son augmentation provoque la formation de composés insolubles tels les hydroxydes, les carbonates.etc. et solubles tels les hydrocomplexes métalliques. Elle joue

un rôle très important dans la stabilité des différents complexes organiques et inorganiques. Le pH influe aussi sur le potentiel de Nernst des couples redox.

L'influence du pH n'apparaît pas seulement dans les réactions chimiques, mais aussi dans certains processus physico-chimiques tel que l'adsorption. A titre d'exemple l'adsorption de métaux traces sur les (hydr) oxydes de fer amorphes et sur les argiles pourrait passer de 0%, à faible pH, à 100 %. Nous venons donc de voir le rôle déterminant du pH sur le comportement des métaux lourds dont les diagrammes E – pH font nettement ressortir l'influence du potentiel redox.

V.1.5.2. L'influence du potentiel redox :

Les interfaces liquide – atmosphère et liquide – sédiment des milieux aquatiques sont respectivement exposées à l'oxygène de l'air, fortement soluble et oxydant, et à un milieu en anoxie, généralement réducteur. Ces états sont responsables des changements de valence du métal qui peut soit précipiter soit se redissoudre;

Le changement du potentiel du milieu peut donc modifier la solubilité de différents métaux ; par exemple un milieu réducteur favorisera la solubilisation des oxydes métalliques, alors que la bio - réduction des sulfates en sulfures précipite immédiatement les métaux sous forme des sulfures.

Le diagramme E – pH illustre clairement la répartition des espèces en cas de changement du pH ou du potentiel.

V.1.5.3. Les (hydr) oxydes métalliques :

Le sédiment est un milieu riche en oxydes métalliques en particulier les (hydr) oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Ces oxydes interviennent dans le processus d'adsorption et de désorption des éléments métalliques et influent directement sur leur mobilité et leur fixation. Ces oxydes sont des échangeurs d'ions qui adsorbent les cations métalliques et leurs complexes anioniques selon le pH iso – électrique de l'oxyde solide. Ce rôle d'échange et de complexation peut aussi être joué par la matière organique dissoute ou particulaire.

V.1.5.4. Influence de la matière organique :

Les pouvoirs échangeurs et complexants de la matière organique naturelle humique sont très bien connus; elle peut donc :

- former des complexes solubles avec des ions métalliques.
- précipiter les ions métalliques par réduction.
- immobiliser les ions métalliques via des processus de sorption ou d'échange d'ion.
- former une couche de complexes organiques à la surface minérale.

Comme la matière organique, et même inorganique, est fortement impliquée dans les processus biologiques, les micro-organismes peuvent ainsi fortement influencer sur la spéciation des métaux.

V.1.6. Rôle des microorganismes dans la mobilité des ETM.

Les microorganismes jouent un rôle extrêmement important dans le cycle et la mobilité des métaux dans les sédiments. Les microorganismes, dans le but d'obtenir l'énergie nécessaire à leur croissance et à leur multiplication, peuvent intervenir dans les différentes interactions avec les métaux. La figure suivante (Figure (V.5)) résume ces interactions microorganismes - métaux.

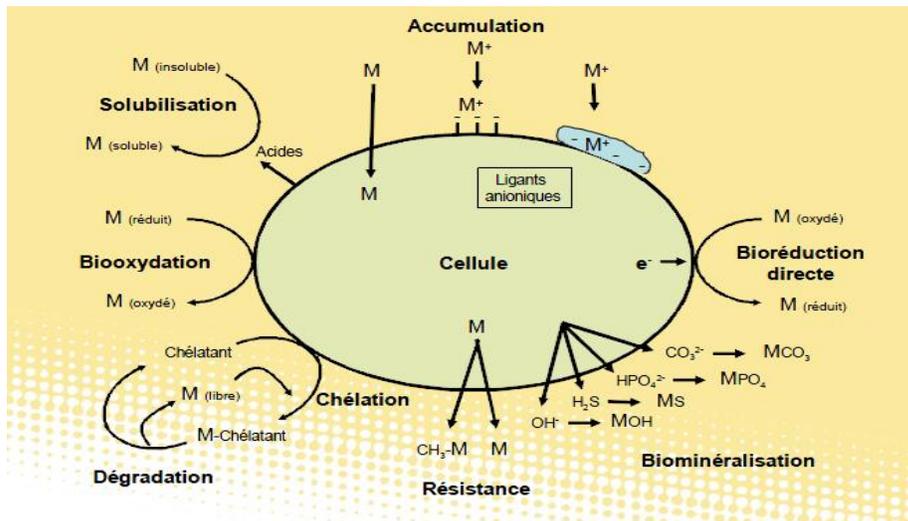


Figure (V.5): Interactions microorganismes-métaux [4].

Une mobilisation des ETM par les microorganismes peut être due à une oxydation du soufre conduisant à une acidification du milieu et donc à une dissolution des ETM par baisse du pH. La réduction des oxydes de fer entraîne la dissolution des ETM déjà adsorbés. A l'inverse, l'immobilisation des ETM peut être due à une réduction des sulfates en sulfures qui réagissent avec les cations métalliques pour précipiter sous forme

de sulfures métalliques. D'autres bactéries, en oxydant le Fe(II) en Fe(III) vont conduire à la formation d'oxydes de fer sur lesquels les ETM peuvent s'adsorber. [5]

Plusieurs autres paramètres influencent les interactions microorganismes-métaux ; Ce sont les conditions physico – chimiques du milieu, le type de bactéries, la température, le taux d'oxygène, ...

V.1.7. Méthodes d'extraction et de spéciation des ETM dans les sédiments :

Pour analyser les métaux dans les sédiments il faut d'abords les extraire en solution, soit par une extraction totale, soit séquentielle selon l'objectif recherché, détermination totale ou spéciation. Ces deux méthodes d'extraction sont exposées dans ce qui suit.

V.1.7.1. Extraction totale :

L'extraction totale se fait par une attaque à l'aide d'un mélange d'acides forts. Les mélanges les plus utilisés sont l'eau régale, mélange d'un volume d'acide nitrique pour trois volumes d'acide chlorhydrique, et le mélange HF/HClO₄. Ces mélanges d'acides forts attaquent les différentes formes des métaux. L'eau régale, utilisée dans notre cas, peut dissoudre certains métaux nobles tels que l'or et le platine mais elle n'attaque pas les métaux sous forme de silicates, justifiant l'expression d'attaque pseudo – totale.

L'attaque par l'eau régale se fait pendant 16 heures à température ambiante puis 2 heures à reflux pour extraire tous les métaux. L'analyse des échantillons attaqués par cette méthode donne la concentration totale du métal quelque soit sa forme.

V.1.7.2. Extraction séquentielle :

L'extraction séquentielle est une méthode de spéciation des métaux. Elle permet de déterminer la fraction et le pourcentage de cette fraction dans la totalité du métal à étudier. Cette méthode consiste à attaquer la même quantité du sédiment (ou sol) successivement par différents réactifs pour identifier les différentes fractions du métal.

Tessier et al (1979) ont proposé le premier protocole destiné à la spéciation des métaux dans les sédiments puis ce protocole est appliqué aux sols. Le protocole de Tessier propose cinq fractions : échangeable, liée aux carbonate, liée aux oxyde, liée à la matière organique et sulfure et enfin la fraction résiduelle. Après Tessier plusieurs auteurs ont modifié ce protocole et proposé d'autres réactifs et d'autres fractions (tableau (V.1)). Ces différents protocoles, non homogènes, rendent les résultats non comparables; pour cela le

bureau communautaire de référence BCR a proposé un protocole à quatre fractions, et en quatre étapes : fractions acido – soluble, réductible, oxydable et résiduelle.

La technique d'extraction séquentielle est beaucoup utilisée dans la littérature incluant plusieurs domaines d'application; on peut citer quelques exemples situés entre 1995 et 2015.

F. Baffi et M. Ravera (1995) [6] ont testé la méthode BCR (attaque totale et séquentielle) sur un échantillon standard de référence pour extraire le cuivre, le chrome, le fer et l'aluminium. Ils ont obtenu une reproductibilité satisfaisante.

Constantine D et al (1999) [7] ont appliqué la méthode séquentielle de Tessier pour évaluer la distribution des métaux dans des sols agricoles irrigués par l'eau polluée d'un lac.

Ana Fuentes et al (2004) [8] ont appliqué la méthode BCR pour la concentration et la spéciation des métaux dans différentes boues de stations d'épurations utilisées comme fertilisants.

Elisangela de Andrade Passos et al (2010) [9] l'ont utilisée pour évaluer la contamination des sédiments d'un estuaire.

Mayank Pandey et al (2015) [10] ont étudié l'impact des effluents urbains sur l'eau et les sédiments du Gange utilisant l'extraction séquentielle.

On peut voir que cette technique est très appliquée, pour les sols, les sédiments et même pour les boues d'épuration.

Tableau(V.1) : Méthodes d'extraction séquentielle communément utilisées [11].

Auteurs	Réactifs	Fractions
Gatehouse	H ₂ O	Solubles à l'eau
	NH ₄ Ac/Hac	Echangeables
	NH ₂ OH HCl/Hac	Oxydes
	H ₂ O ₂ /HNO ₃	Sulfures et organiques
	N ₂ H ₄ HCl	Fe non lié aux silicates
Tessier	HClO ₄	Résiduels
	MgCl ₂	Echangeables
	NaAc/Hac	Carbonates
	NH ₂ OH HCl/Hac	Oxydes
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	Sulfures et organiques
Sposito	HF/HClO ₄	Résiduels
	KNO ₃	Echangeables
	NaOH	Eléments adsorbés
	EDTA	Organiques
Miller et McFee	HNO ₃	Carbonates et sulfures
	H ₂ O	Solubles à l'eau
	KNO ₃	Echangeables
	Na ₄ P ₂ O ₇	Organiques
	EDTA	Carbonates, Fe (amorphe)
Psenner	NH ₂ OH HCl/HNO ₃	Oxydes de Mn
	Na-citrate/NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄	Oxydes de Fe cristallin
	HNO ₃	Sulfures
	HNO ₃ / H ₂ O	Résiduels
	HCO ₃ ⁻ /S ₂ O ₄ ²⁻	Organiques et humiques (partielles)
	NaOH	Humiques
	HCl	Carbonates, hydroxydes de Fe, sulfures (partielles)
Shuman et Hargrove	NaOH chaud	Kaolinite (partiellement) sulfures
	Mg(NO ₃) ₂	Echangeables
	NaOCl	Organiques
	NH ₂ OH HCl/NH ₄ Ac	Oxydes de Mn
	(NH ₄) ₂ Ox	Oxydes de Fe (amorphe)
	Acide ascorbique/tampon d'oxalate	Oxydes de Fe (cristallin)
Karsten et Förstner	HCl/HF/HNO ₃	Résiduels
	NH ₄ Ac	Echangeables
	NaAc/Hac	Carbonates
	NH ₂ OH HCl/HNO ₃	Oxydes de Mn
	Tampon d'oxalate	Oxydes de Fe (amorphe)
Zeien et Brümmer	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	Sulfures et organiques
	HNO ₃	Résiduels
	NH ₄ NO ₃	Echangeables (non adsorbés)
	NH ₄ Ac	Echangeables (adsorbés)
	NH ₂ OH HCl/NH ₄ Ac	Oxydes de Mn
	(NH ₄) ₂ EDTA	Organiques
	(NH ₄) ₂ Ox	Oxydes de Fe (amorphe)
	Acide ascorbique/tampon d'oxalate	Oxydes de Fe (cristallin)
	HF/HClO ₄ /HNO ₃	Résiduels

Dans notre travail on utilise le schéma BCR pour étudier la spéciation des métaux dans les sédiments, les boues de décantation et la boue de lavage des filtres dans le barrage de Timgad. Le schéma d'extraction séquentielle de BCR contient quatre fractions ; elles sont décrites sommairement dans le tableau suivant:

Tableau (V.2) : schéma d'extraction séquentielle du bureau communautaire de référence [12].

Réactifs	Terminologie	Phases supposées extraites
CH_3COOH 0.11 mol/l	Métaux présents dans la phase acido – soluble (AcOH)	Acido – soluble, soluble dans l'eau et échangeable.
$\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.1 mol/l, pH = 2	Métaux présents dans la phase réductible ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$)	Oxydes de fer et de manganèse.
H_2O_2 8.8 mol/l, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1-mol/l, pH = 2.	Métaux présents dans la phase oxydable	Organique + sulfure.

Fraction 1 : acido – soluble :

La fraction 1 acido – soluble contient les métaux liés aux carbonates, ce type de métaux est sensible au changement du pH. La fraction carbonate, basique, est extraite à pH 2.86 avec l'acide acétique ($\text{pK}_a = 4.76$) à 0.11 mol/l. La Figure (V.6), tracée à l'aide du logiciel Hydra Medusa, montre la distribution des espèces carbonatées en fonction du pH. On remarque que pour un $\text{pH} = 2.86$ le carbonate existe sous forme de H_2CO_3 .

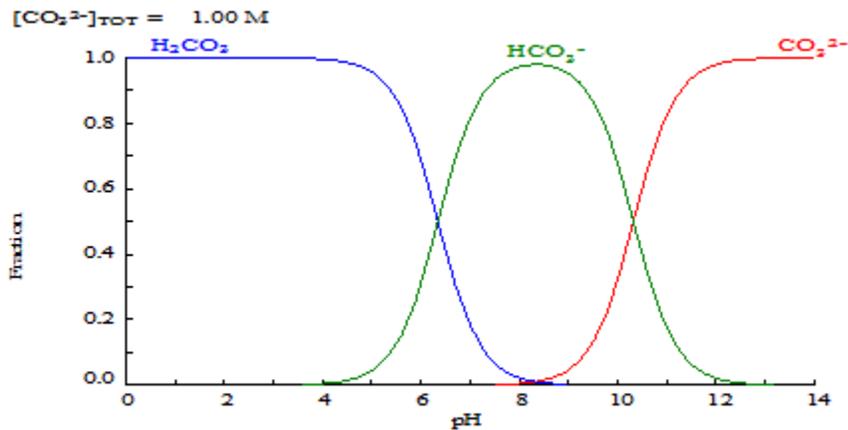


Figure (V.6) : fraction des carbonates en fonction du pH.

Par contre, au même pH, les sulfures métalliques ne se dissolvent pas. La figure suivante présente la solubilité des sulfures de plomb et de zinc exprimée en $\log S$ en fonction du

pH. Pour un pH = 2.86 la solubilité de ces métaux est d'environ 10^{-6} et 10^{-8} M donc la fraction 1 contient uniquement les métaux liés aux carbonates.

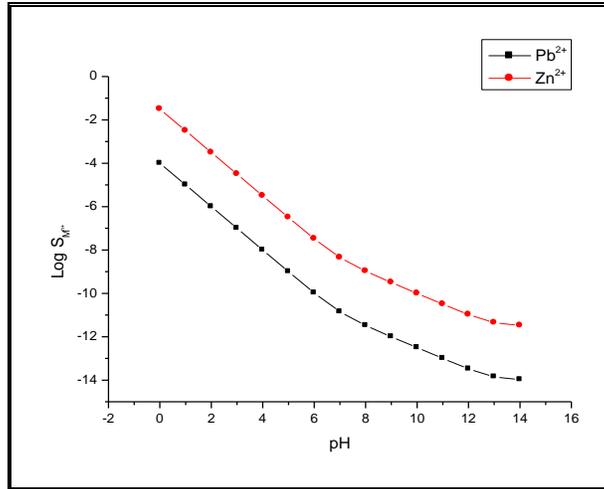


Figure (V.7) : Variation de log S des sulfures métalliques en fonction du pH.

Fraction 2 : réductible.

Cette fraction contient les métaux liés aux oxydes et hydroxydes. L'attaque par un agent réducteur acide ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) provoque un changement du potentiel du milieu et dissout les métaux sous forme d'oxyde. La redissolution des oxydes de fer et de manganèse libère les métaux adsorbés en surface (les oxydes sont d'excellents pièges pour les métaux lourds). Le diagramme E – pH du fer, sur la figure suivante, explique les changements de l'état d'oxydation du fer en cas de changement du potentiel.

$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$

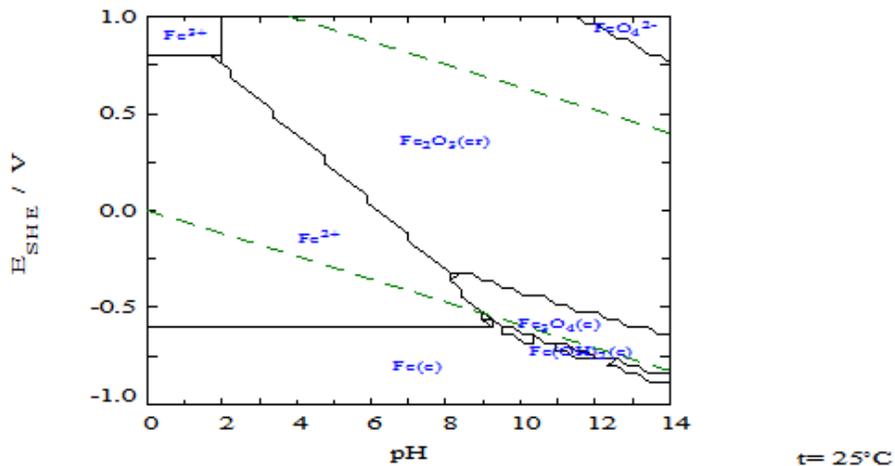


Figure (V.8) : diagramme E – pH du fer tracé par Hydra MEDUSA.

Fraction 3 : oxydable :

Cette fraction contient les métaux liés à la matière organique et aux sulfures. L'ajout d'un oxydant fort (H_2O_2) provoque la dégradation de la matière organique et conduit à une mobilisation des métaux liés à cette matière organique. Cette fraction contient aussi les métaux liés aux sulfures. La courbe précédente (V.7) représentant $\log S$ en fonction du pH montre clairement que les sulfures métalliques sont stables même à un pH fortement acide mais les sulfures peuvent être oxydés et transformés en sulfates plus solubles. Le diagramme E – pH représenté dans la figure (V.9) suivante montre les états d'oxydation des sulfures.

$$[HS^-]_{TOT} = 100.00 \text{ mM}$$

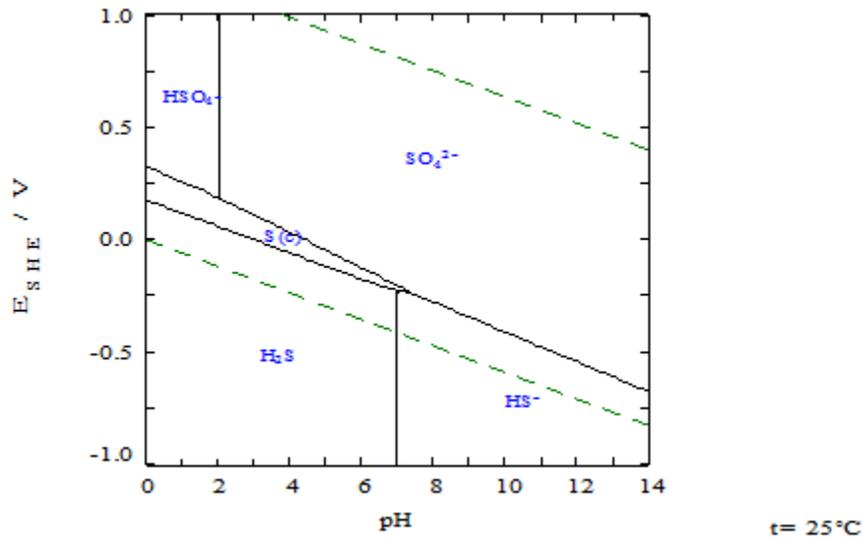


Figure (V.9) : diagramme E –pH du soufre tracé par Hydra MEDUSA.

Fraction 4 : résiduelle

Cette fraction contient le reste des métaux non dissous dans les trois premières fractions tels que les silicates et d'autres minéraux résistants. La digestion par les mélanges d'acides forts est ainsi la seule solution.

V.1.7.3. Critique de la technique d'extraction séquentielle :

Si les méthodes d'extractions séquentielles sont largement utilisées, elles sont en même temps beaucoup critiquées pour leur non – sélectivité [13]. On peut dire aussi que certains réactions sont sous estimées telle que la complexation des acétates par le plomb.

Sheppard et Stephenson (1995) font une revue critique des différentes méthodes utilisées et indiquent que des phénomènes de ré-adsorption et re-distribution peuvent se produire suivant le pH d'extraction [14].

C'est pourquoi, aujourd'hui, il est généralement admis que ces protocoles ne permettent au mieux qu'une estimation opérationnelle de la localisation des éléments traces (l'acide acétique extrait la phase « extractible par l'acide acétique »), dépend fortement du protocole utilisé [15].

L'extraction séquentielle reste à ce jour la seule approche chimique relativement simple de caractérisation des différentes formes d'un métal dans un sol ou un sédiment [13].

Partie 2

Matériel et Méthodes

Cette deuxième partie est consacrée à la description du matériel, du site d'étude et des méthodes utilisées pour le prélèvement, le traitement et la préparation des échantillons ainsi que les types d'attaques utilisées pour l'extraction des métaux à partir des sédiments, des boues du décanteur celles du lavage des filtres.

V.2.1. Matériels et produits.

V.2.1.1. Produits :

- Acide acétique.
- Acide nitrique.
- Acide chlorhydrique.
- Chlorhydrate d'hydroxyle amine.
- L'eau oxygénée.
- Acétate d'ammonium.

V.2.1.2. Matériels:

- Agitateur magnétique (plaque chauffante).
- Thermomètre.
- Centrifugeuse.
- Papier filtre.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) modèle : SHIMADZU AA-680.
- Un chauffe ballon et un montage à reflux.

V.2.2. Site d'étude : Barrage de Koudiat Medouar (Timgad).

Le barrage de Koudiet Lamdaouar est un ouvrage récent construit en 1994 sur l'oued Reboa ; il est situé à 7 km au nord-est de Timgad et à 35 km de Batna. Sa station de traitement a été mise en service en 2004. Il est limité :

- au Nord par Chemora
- à l'Est par Toufana
- à l'Ouest par Tazoult et Batna
- au Sud par Arris et Ichemoul

Il reçoit donc les eaux de crues de ces bassins versants.

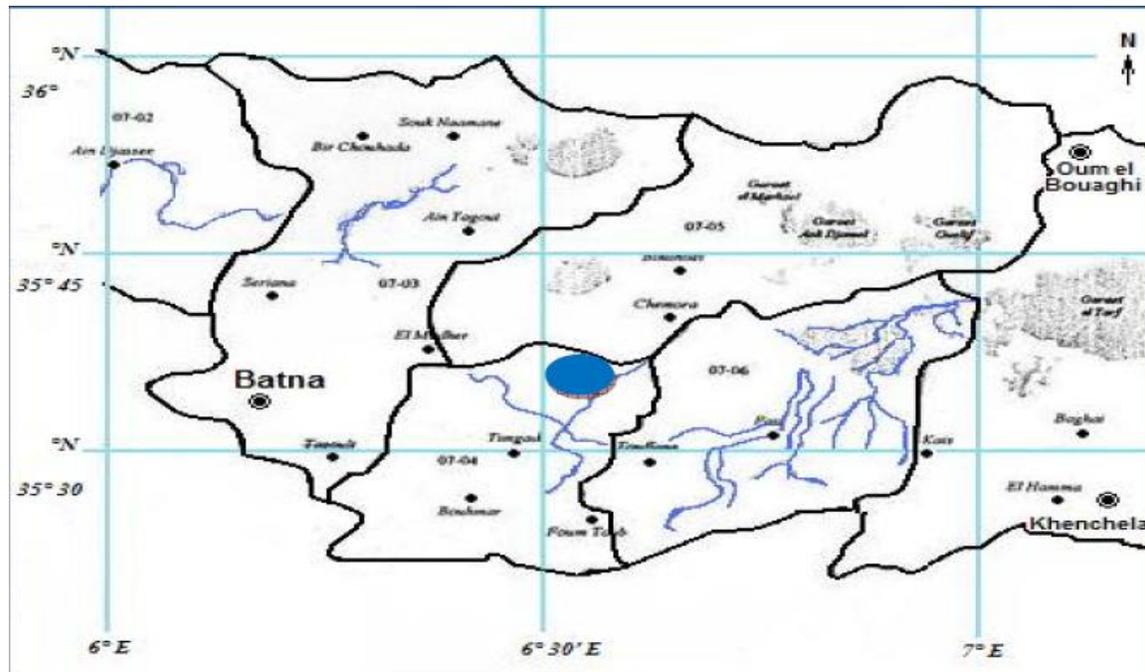


Figure (V.10): Localisation du barrage de Timgad (sous bassin de l'Oued Reboa à Koudiat Medouar).

C'est un barrage réservoir qui mobilise les eaux superficielles de l'oued Reboa dont le bassin versant couvre 59 000 km² et une capacité de 62 Mm³. 48,72 % de la population de la Wilaya de Batna boit l'eau provenant de ce barrage. Il alimente ainsi les villes de Batna, Tazoult, Timgad, Ain Touta, Barika, Arris et enfin Ouled Rechache dans la wilaya de Khenchela.

V.2.3. Prélèvement et préparation des échantillons :

Les prélèvements des échantillons d'eaux superficielles du barrage et celles de la station de traitement ont été effectués au cours des dates suivantes : 26/04/2012, 09/07/2012 et 22/01/2013. L'eau du fond du barrage a été prélevée séparément.

Les prélèvements des échantillons des eaux et des boues du décanteur ont été effectués chaque fin de mois entre décembre 2012 et juin 2013.

Les échantillons du sédiment ont été prélevés le 29/12/2012 au niveau de quatre sites:

- site 1 : Rive gauche de l'oued Reboa,
- site 2 : le fond de l'oued,
- le site 3 : est situé à environ 200 du site 2
- le site 4 : est situé à environ 400 du site 2

Les échantillons d'eau ont été prélevés manuellement à l'aide d'une bouteille en plastique préalablement lavée par une solution d'acide dilué et bien rincée à l'eau de la station avant chaque prélèvement. Ils ont été acidifiés par l'acide nitrique HNO_3 jusqu'à un pH inférieur ou égal à 2, ensuite conservés à 4°C puis analysés.

N.B : les échantillons d'eau n'ont pas été filtrés puisque la turbidité de l'eau du barrage est minimale (3 NTU).

Les échantillons des sédiments ont été prélevés sur la couche superficielle du site (5 premiers cm) (dans une surface de 1 m^2) à l'aide d'une spatule en plastique (rincée entre chaque utilisation), l'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à obtention d'une quantité suffisante et homogène du sédiment. Ils ont été séchés à l'étuve à 70°C jusqu'à déshydratation totale puis broyés et tamisés. Les sédiments tamisés ont été conservés dans des flacons en plastique avec un ruban en plastique autour du dispositif de fermeture afin de les protéger contre l'humidité, puis stockés dans une armoire à l'obscurité et au frais (20°C).

V.2.4. Méthode d'extraction :

Après séchage et tamisage, on a appliqué deux processus d'extraction :

V.2.4.1. Extraction pseudo totale :

Pour l'attaque totale des sédiments et des boues du décanteur on utilise l'eau régale (3 volumes de HCl concentré pour 1 volume de HNO_3 concentré), suivant le protocole ci-après :

On met 1 g de sédiment traité (séchage, broyage et tamisage) dans 10 ml d'eau régale pendant 16 heures à température ambiante; la température est ensuite augmentée peu à peu jusqu'au reflux pendant 2 heures. On récupère la solution par filtration dans une fiole de 50 ml ; on rince le résidu solide et on complète jusqu'à 50 ml par HNO_3 à 0.5 mol/l. Finalement on fait l'analyse des métaux par la spectrophotométrie d'absorption atomique.

V.2.4.2. Extraction séquentielle :

L'attaque séquentielle se fait en plusieurs étapes :

Extraction de la fraction 1 : 1 g de sédiment dans 40 ml d'acide acétique à 0.11 mol/l ; on agite la solution pendant 16 heures à température ambiante ; puis on augmente l'agitation à 300 tour/min pendant 20 minutes. La solution est récupérée par

centrifugation et le résidu solide est rincé par 20 ml d'eau distillée, on élimine l'eau de lavage et on garde le résidu solide pour l'extraction de la fraction 2.

Extraction de la fraction 2 : le résidu de l'étape précédente est dissous dans un mélange de 40 ml de chlorhydrate d'hydroxyle amine à 0,5 mol/l et 25 ml de HNO₃ à 2 mol/l. On complète par l'eau distillée jusqu'à 1 litre. La solution est récupérée par centrifugation ou bien par filtration sous vide ; le résidu solide est conservé pour l'étape ultérieure.

Extraction de la fraction 3: on met le résidu de l'étape précédente dans 10 ml de H₂O₂ à 8,8 mol/l à béccher couvert et à température ambiante pendant 1 heure avec agitation manuelle. On ajoute un mélange de 10 ml de H₂O₂ et 50 ml d'acétate d'ammonium à 1 mol/l puis l'ensemble est mis dans un bain d'eau à 85° C pendant 1 heure. Finalement on procède à la récupération de la solution par centrifugation et on garde le résidu solide pour la dernière étape.

Extraction de la fraction 4 : le résidu de l'étape précédente est attaqué par la digestion à l'eau régale de la même façon que l'extraction pseudo totale.

Les résultats issus des analyses de chaque étape d'extraction sont présentés et discutés à la prochaine partie.

Partie 3 :

Résultats et discussions

Dans cette partie, on va présenter les résultats des analyses des eaux, des sédiments et des boues de décanteur.

V.3.1. Analyse des eaux :

Les analyses des cuivre, zinc, nickel, plomb, cadmium, chrome et fer ont été effectuées sur l'eau de surface appelée brute, l'eau filtrée, l'eau de lavage des filtres, l'eau du fond du barrage, l'eau traitée et enfin l'eau du décanteur.

Les résultats (en mg/l) sont présentés dans le tableau suivant(V.3):

Tableau (V.3) : Concentrations (en mg/l) des métaux dans les différentes eaux du barrage de Timgad.

échantillon	Fe	Pb	Zn	Cu	Ni	Cd	Cr
Eau décanteur 1 (décembre)	0.01	ND	ND	0.1593	0.062	ND	ND
Eau décanteur 2 (Janvier)	0.1099	ND	ND	0.052	0.0194	ND	ND
Eau décanteur 3 (Février)	0.0699	ND	ND	0.0715	0.1201	ND	ND
Eau décanteur 4 (Mars)	0.0400	ND	ND	0.0553	0.1007	ND	ND
Eau décanteur 5 (Avril)	0.1152	ND	ND	0.0598	0.0985	ND	ND
Eau décanteur 6 (Mai)	0.4695	ND	ND	0.065	0.093	ND	ND
Eau décanteur 7 (Juin)	0.9790	ND	0.1086	0.078	0.0813	ND	ND
Eau brute de surface	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Eau traitée	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Eau filtrée	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Eau lavage filtres	0.0954	ND	ND	0.0163	0.0620	ND	ND
Eau de fond	0.2697	ND	ND	ND	0.0968	ND	ND

Ces résultats montrent l'absence des métaux lourds étudiés, que ce soit dans le barrage même ou dans les différentes étapes du traitement de potabilisation.

V.3.2. Analyse des sédiments :

Après préparation des échantillons (séchage et tamisage), on a appliqué les deux processus d'extraction : totale par l'eau régale et séquentielle qui comprend 4 fractions. Les résultats sont résumés dans le tableau (6) de l'annexe et représentés sur les diagrammes suivants :

V.3.2.1. Attaque totale des sédiments :



Figure (V.11): Concentration totale des métaux dans les sédiments des 4sites échantillonnés du barrage.

On remarque que les métaux prépondérants dans les sédiments sont le fer et le zinc avec une présence beaucoup moindre pour le cuivre, le nickel, le plomb et le chrome ; le cadmium se trouve à l'état de traces.

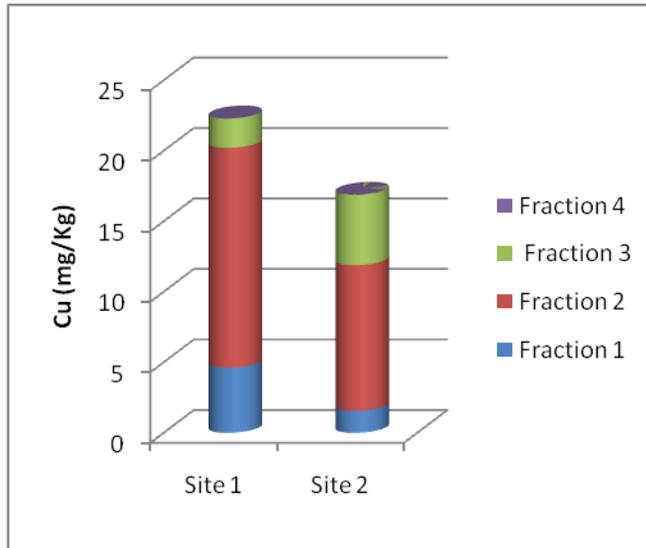
La composition des sites 1 et 2 de l'oued est presque la même, avec une petite différence avec les sites 3 et 4 du barrage.

V.3.2.2. Attaque séquentielle des sédiments :

L'attaque séquentielle a été faite pour les sites 1 et 2 et les analyses pour Cu, Cr, Fe, Ni, Pb et Zn. On n'a pas effectué l'analyse de cadmium à cause de sa très petite quantité.

Les résultats sont résumés dans les tableaux (7) et (8) de l'annexe et représentés sur les diagrammes suivants :

Analyse du cuivre :



Figure(V.12) : les fractions du cuivre présentes dans les sédiments du barrage.

Pour le cuivre la fraction prépondérante est la fraction 2 d'oxydes et d'hydroxydes. On remarque aussi l'importante proportion de la fraction 3 qui contient les métaux liés à la matière organique et aux sulfures.

Analyse du chrome :

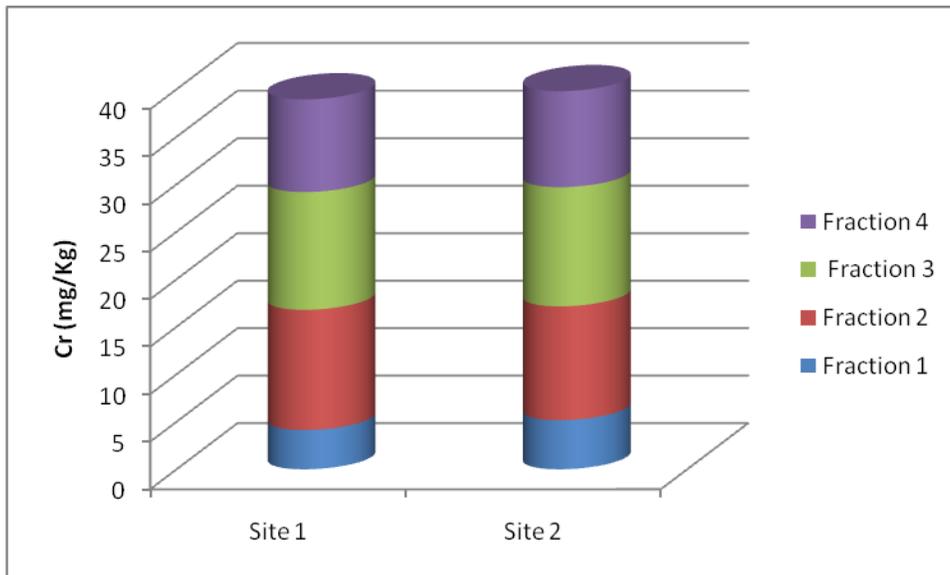


Figure (V.13): les fractions du chrome présentes dans les sédiments du barrage.

Le chrome apparaît dans les 4 fractions surtout dans les fractions d'hydroxydes et de sulfures.

Analyse du fer :

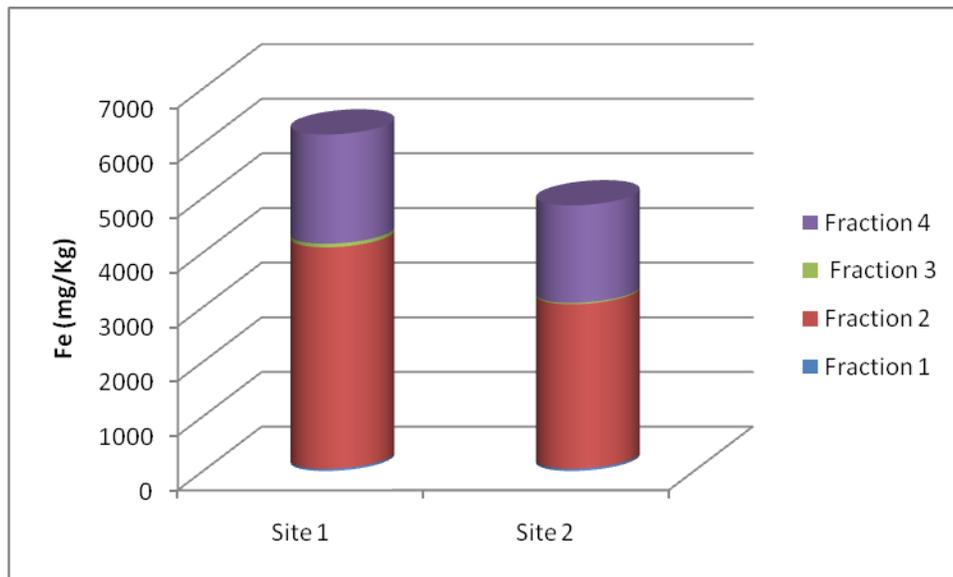


Figure (V.14): les fractions du fer présentes dans les sédiments du barrage.

Le fer existe principalement sous forme d'hydroxydes dans la fraction 2 et aussi dans la fraction résiduelle.

Analyse du nickel :

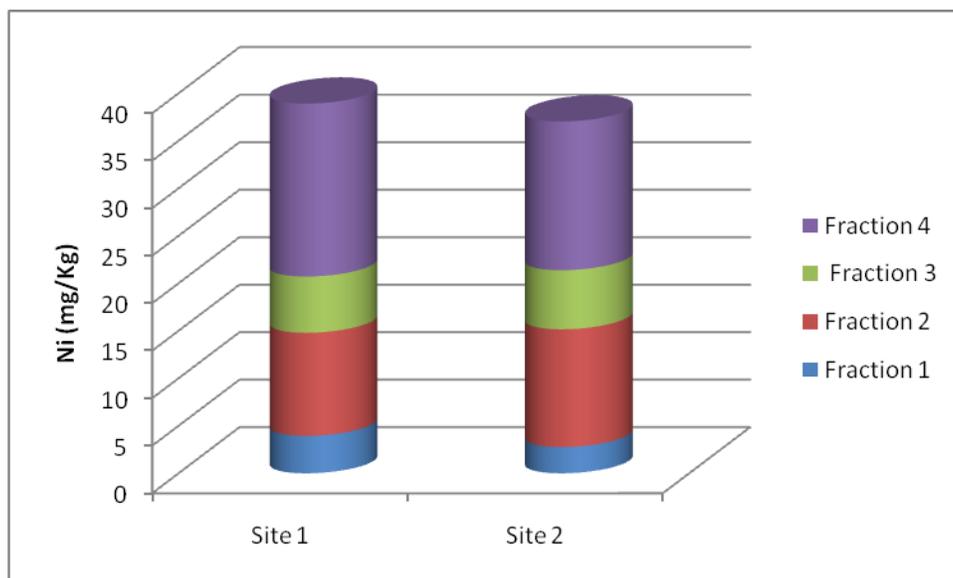


Figure (V.15): les fractions du nickel présentes dans les sédiments du barrage.

Le nickel est représenté dans toutes les fractions, mais en prépondérance dans les fractions 2 et 4.

Analyse du plomb :

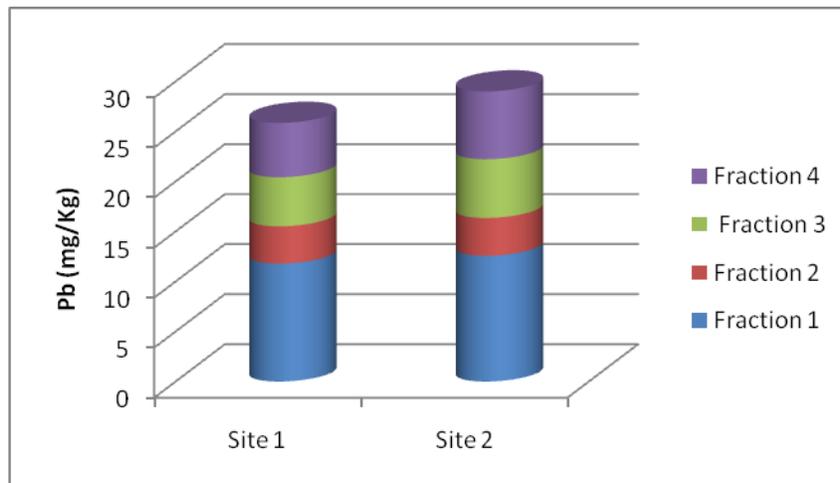


Figure (V.16): les fractions du plomb présentes dans les sédiments du barrage.

Le plomb existe surtout dans la fraction 1 (carbonates) et la fraction 4 (résiduelle). L'extraction du plomb dans la première fraction est due à la stabilité des complexes entre le plomb et l'acétate.

Analyse du zinc :

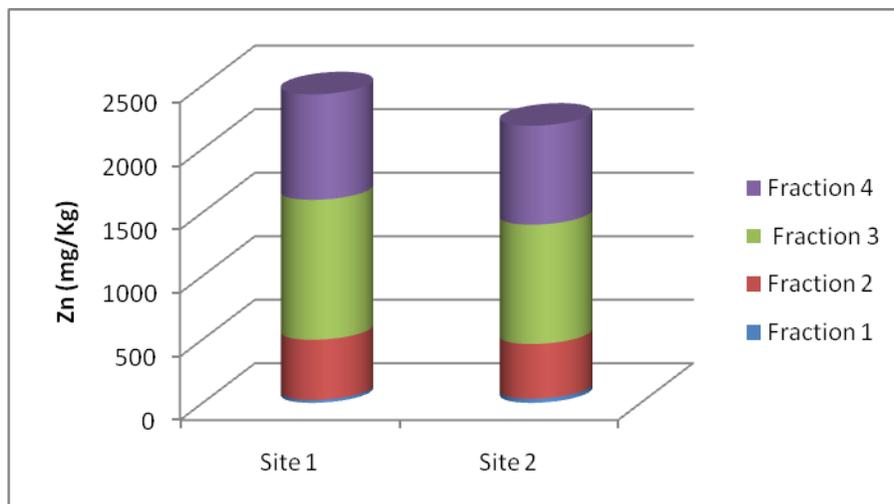


Figure (V.17): les fractions du zinc présentes dans les sédiments du barrage.

Les fractions prépondérantes du zinc sont celles des sulfures et la partie résiduelle.

V.3.3. Analyse des boues du décanteur :

La préparation et l'attaque des échantillons des boues de décanteur ont été traitées de la même façon que celles des échantillons des sédiments. Les résultats sont résumés dans le tableau (9) de l'annexe et présentés sur les diagrammes suivants :

V.3.3.1. Attaque totale :

V.3.3.1.1. Composition mensuelle de la boue du décanteur (attaque totale) :

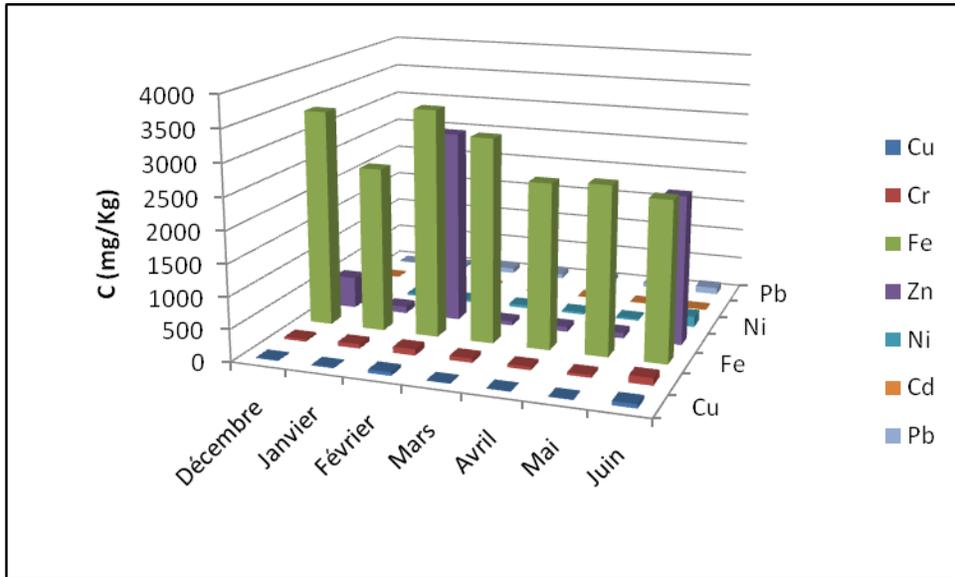


Figure (V.18): Concentration totale mensuelle des métaux dans la boue du décanteur

On remarque que la composition des boues du décanteur est similaire à celles des sédiments avec une très forte prépondérance du zinc et du fer. Les éléments qui existent en grand pourcentage sont le fer et le zinc.

V.3.3.1.2. Variation mensuelle de la concentration de chaque métal

Les résultats sont résumés sur les courbes suivantes :

1 : Analyse du cadmium (mg/Kg) :

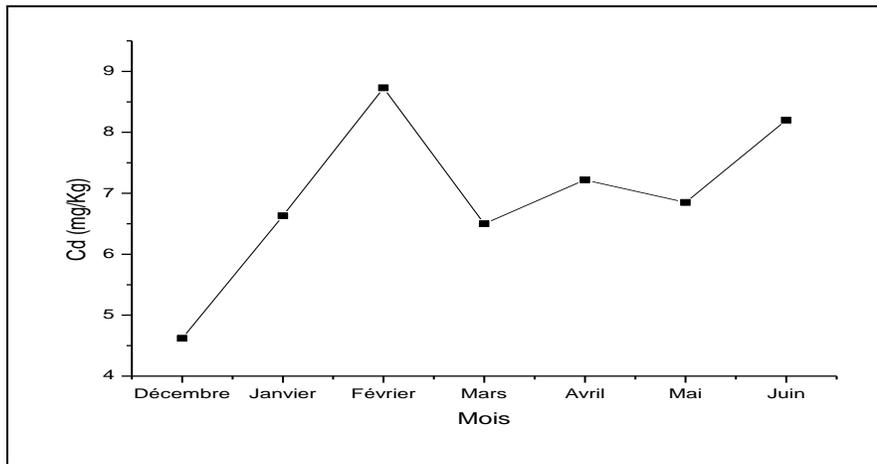
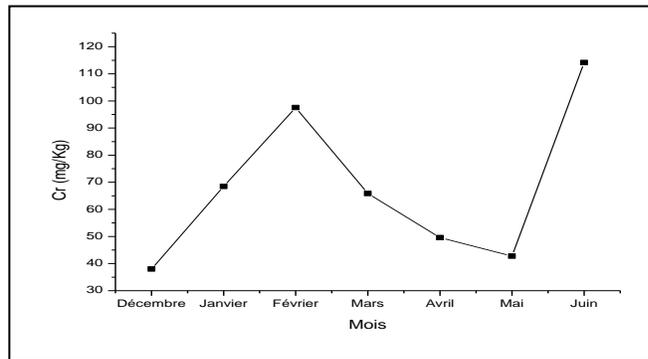


Figure (V.19): concentration mensuelle du cadmium dans les boues du décanteur

2 : Analyse du chrome (mg/Kg) :



Figure(V.20) : concentration mensuelle du chrome dans les boues de décanteur

3 : Analyse du cuivre (mg/Kg) :

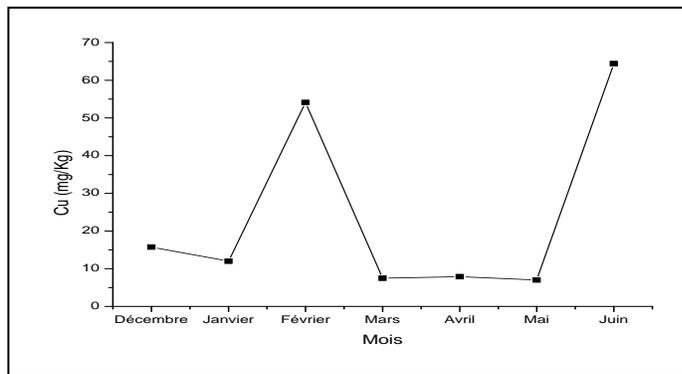


Figure (V.21): concentration mensuelle du cuivre dans les boues du décanteur

4 : Analyse du fer (mg/Kg) :

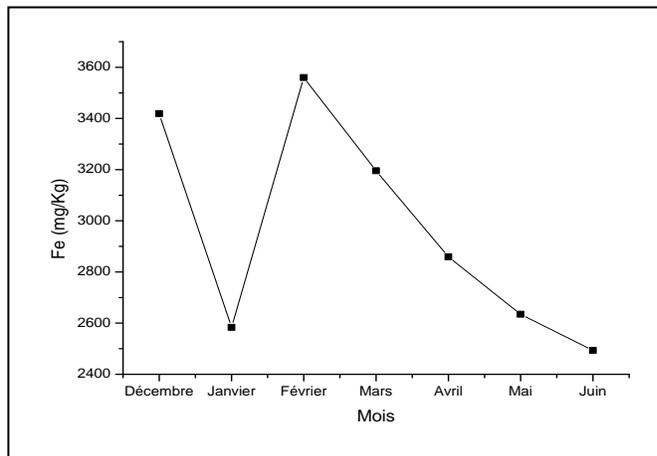


Figure (V.22): concentration mensuelle du fer dans les boues de décanteur.

5. Analyse du nickel (mg/Kg) :

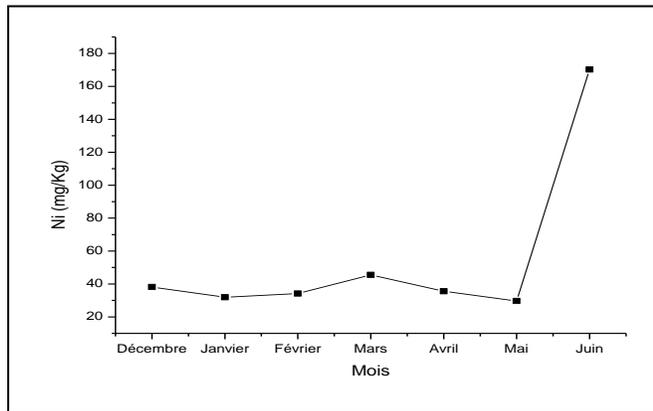


Figure (V.23): concentration mensuelle du nickel dans les boues de décanteur.

6. Analyse du plomb (mg/Kg) :

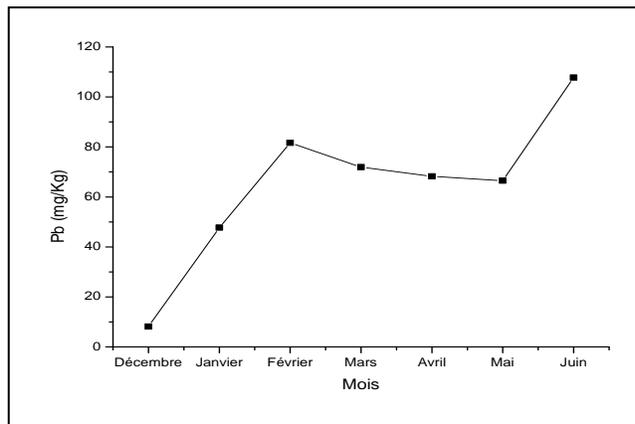


Figure (V.24): concentration mensuelle du plomb dans les boues du décanteur.

7. Analyse du zinc (mg/Kg) :

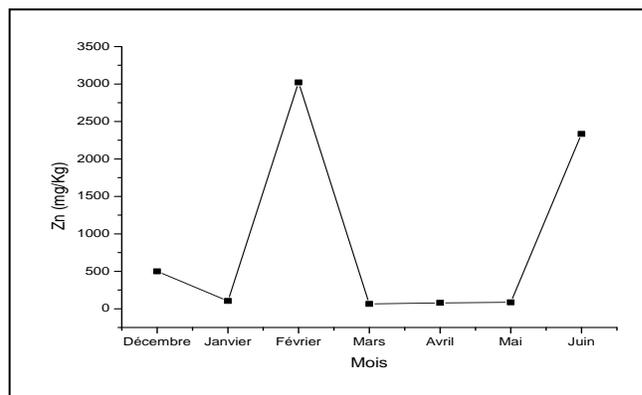


Figure (V.25): concentration mensuelle du zinc dans les boues de décanteur.

Discussion :

On remarque que presque tous les éléments présentent des pics aux mois de février et juin correspondant à une période de crue.

V.3.3.2: Attaque séquentielle :

Les résultats sont résumés dans les tableaux (10, 11, 12, 13, 14 et 15) et représentés sur les courbes suivantes :

1- Le chrome :

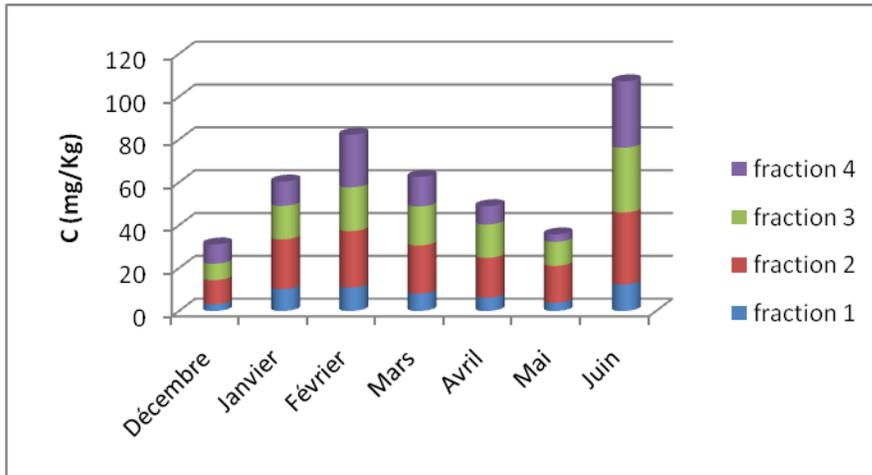


Figure (V.26): spéciation du chrome dans les boues du décanteur.

2- Le cuivre :

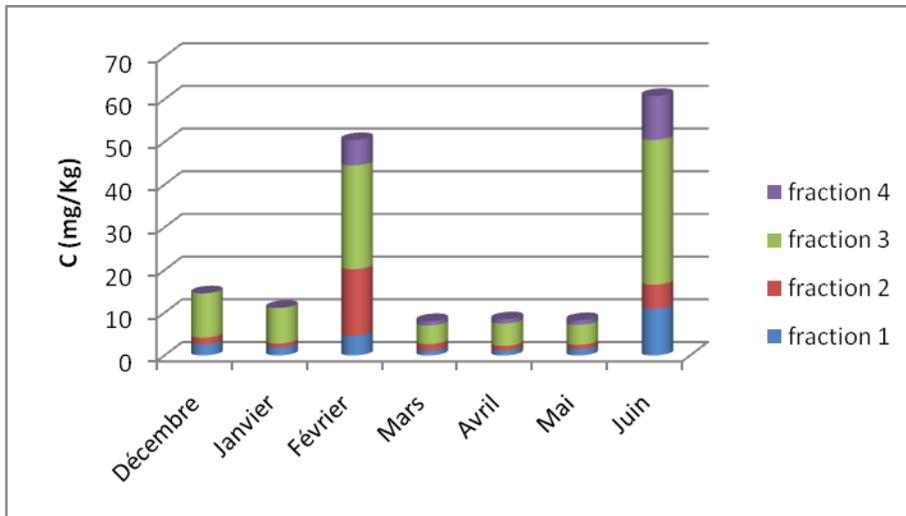


Figure (V.27): spéciation du cuivre dans les boues du décanteur.

3- Le fer :

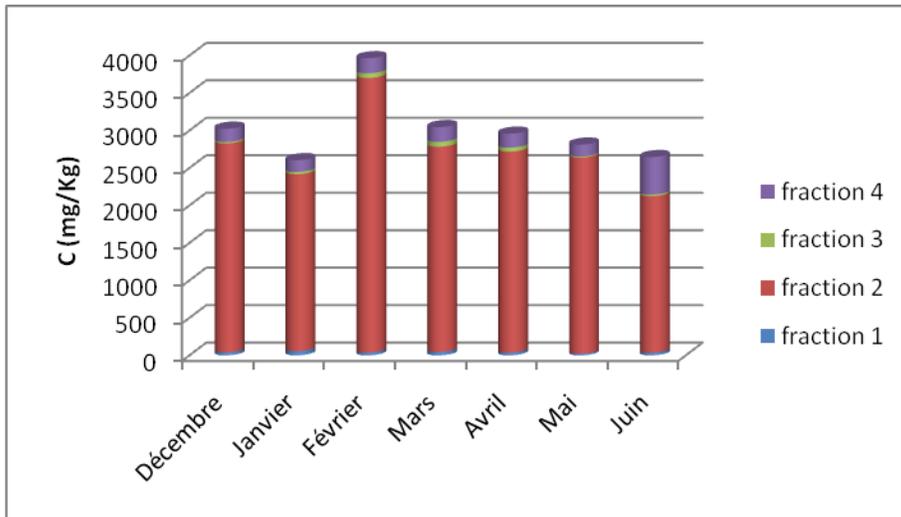
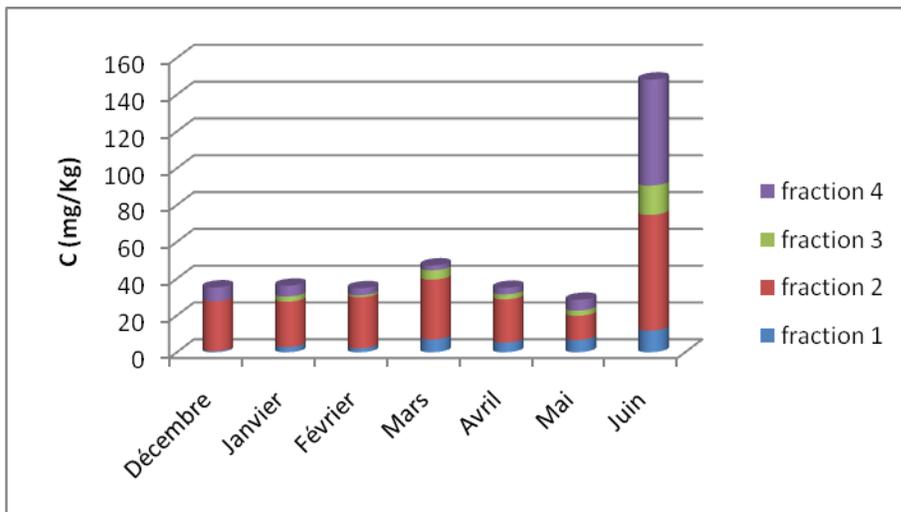


Figure (V.28): spéciation du fer dans les boues du décanteur.

4- Le nickel :



Figure(V.29) : spéciation du nickel dans les boues du décanteur.

5- Le plomb :

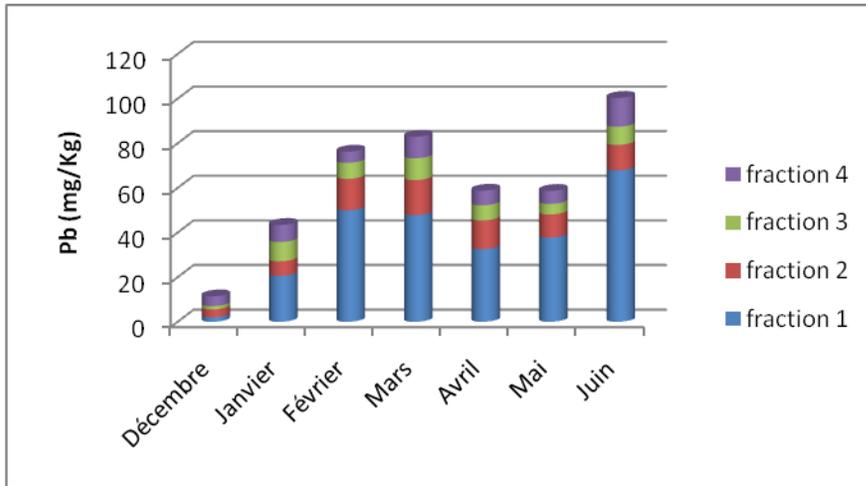


Figure (V.30): spéciation du plomb dans les boues de décanteur.

6- Le zinc :

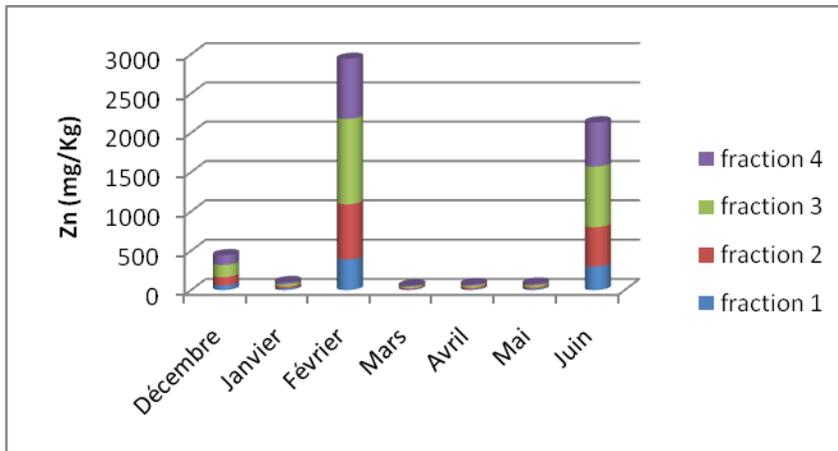


Figure (V.31): spéciation du zinc dans les boues du décanteur.

Discussion :

La composition de ces boues est similaire à celles des sédiments. La boue du décanteur résulte de la coagulation de la turbidité provenant du barrage.

V.3.4. Analyses des métaux dans la boue du fond et du lavage des filtres :

Pour confirmer l'origine des métaux et bien comprendre la distribution des métaux dans le barrage, on a fait l'analyse des métaux dans la boue du fond de barrage et la boue de lavage des filtres, les résultats sont résumés dans le tableau (16) de l'annexe.

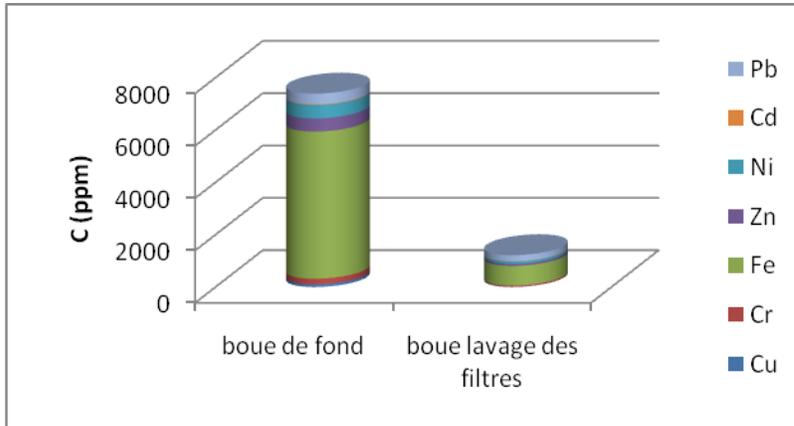


Figure (V.32) : la concentration des métaux dans la boue du fond du barrage et la boue de lavage des filtres.

La boue de fond de barrage est chargée en métaux lourds surtout le fer. L'analyse de la boue de lavage des filtres confirme que les métaux qui restent à l'eau de décanteur sont retenus par les filtres.

V.3.5. discussion des résultats :

Les analyses prouvent que l'eau du barrage de Timgad ne contient pas de métaux lourds. Les sédiments et les boues du décanteur et du fond de barrage sont chargés en métaux lourds. Les métaux de sédiments sont véhiculés par la turbidité et ils sont éliminés au niveau du décanteur et des filtres.

L'attaque séquentielle nous donne une idée sur la spéciation des différents éléments métalliques.

Les métaux existent sous les quatre fractions. Ce qui nous oblige de faire une étude précise sur les possibilités de remobilisation de ces ions métalliques.

Pour la fraction 1, le plomb existe en grand pourcentage sous forme de carbonate ; la courbe suivante montre qu'une simple variation de pH peut facilement provoquer la redissolution du plomb dans le milieu polluant ainsi l'eau de barrage.

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

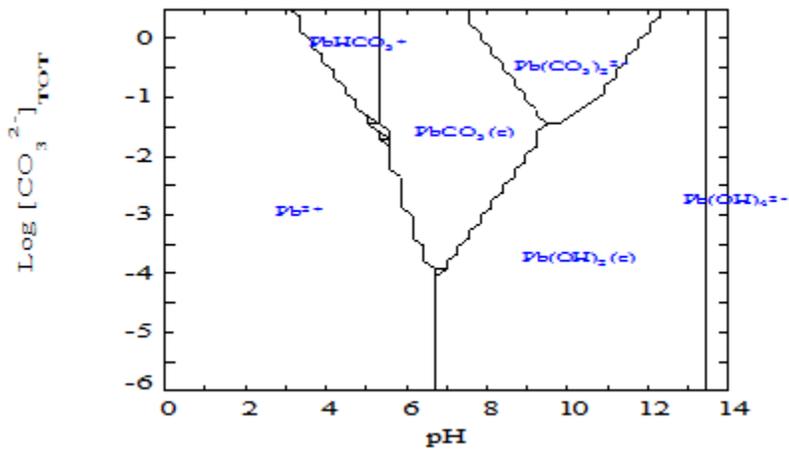
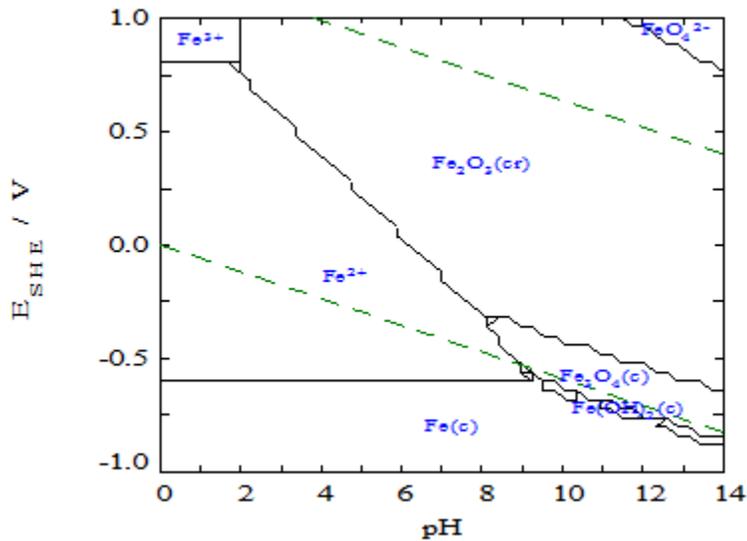


Figure (V.33): distribution des espèces du plomb en milieu carbonate en fonction du pH.

Pour la fraction 2 ; le métal le plus prépondérant dans cette fraction est le fer ; la figure suivante montre que le changement des conditions de potentiel peut provoquer la redissolution les éléments présents dans cette fraction. Même chose pour le nickel :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$



Figure(V.34) : Diagramme E – pH du fer tracé par Hydra MEDUSA.

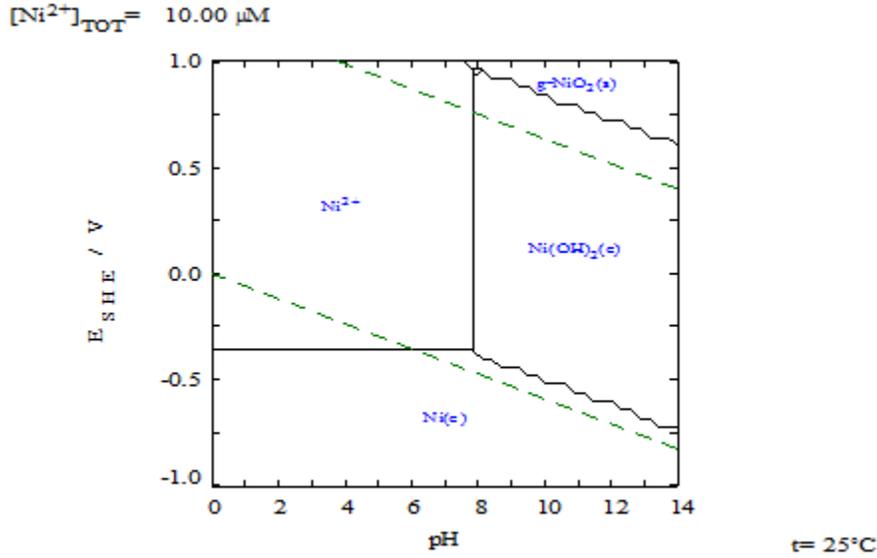


Figure (V.35) : Diagramme E – pH du nickel tracé par Hydra MEDUSA

On peut voir aussi dans la figure suivant la solubilité des hydroxydes de fer et du plomb en fonction du pH. Une baisse de pH peut provoquer la redissolution et la remobilisation de ces ions métalliques.

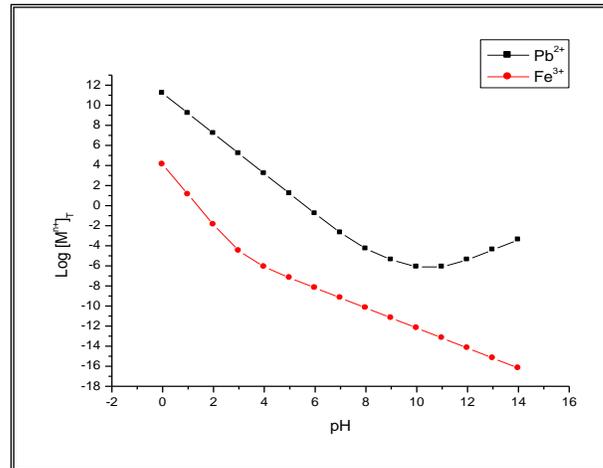


Figure (V.36): Variation de $\log [M^{n+}]_T$ des hydroxydes métalliques en fonction du pH.

Pour la fraction 3, Le zinc est présent surtout dans cette fraction, donc la courbe suivante présente le risque de remobilisation des sulfures métalliques dans le milieu : (changement de potentiel au de pH).

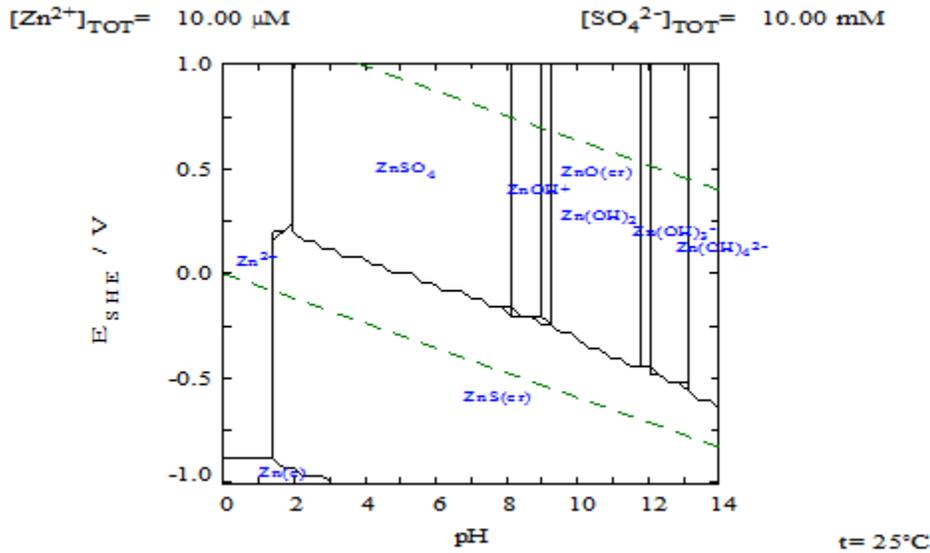


Figure (V.37) : distribution des espèces du zinc en milieu sulfure en fonction du pH et du potentiel.

En plus du changement des paramètres physico – chimiques du milieu, il est possible de remobiliser certains ions métalliques sous l'effet d'autres réactions. A titre d'exemple une publication de David Rickard et George W [16]. Luther, en 2006, qui a étudié la chimie des sulfures de fer montre que le fer forme des complexes avec les sulfures, donc ces complexes peuvent se redissoudre et remobiliser le fer du sédiment vers l'eau.

V.4. Conclusion :

Cette dernière partie de la thèse s'est intéressée à l'évaluation de la contamination par les métaux lourds du barrage de Timgad, source d'eau potable pour un million d'habitants. Malgré l'apparente absence d'une pollution industrielle directe et connue aux alentours du barrage, il y a toujours la menace des rejets domestiques, solides et liquides, fortement chargés de métaux en l'absence de décharges contrôlées. En effet quel est le devenir du nombre phénoménal de piles et batteries, et autres objets électroniques, que nous rejetons ? Évidemment, en l'absence de décharges contrôlées et de circuits organisés de récupération - recyclage, les eaux usées, les déchets solides domestiques et leurs dangereux lixiviats deviennent les principaux milieux récepteurs de cette pollution métallique. Influence-t-elle sur les ressources en eau potable ? C'est ce que va vérifier cette étude sur le barrage de Timgad. Les principaux résultats de notre campagne d'analyse sont les suivants :

- Les eaux du barrage et celles de la station de potabilisation sont exemptes de métaux ; malheureusement, ce n'est pas le cas pour les sédiments et pour les boues de la station de potabilisation de l'eau.
- En effet les analyses montrent une forte contamination des phases solides en contact avec l'eau. Il est à noter une teneur exceptionnellement élevée en zinc qui avoisine celles du fer. Le risque de resolubilisation de ces métaux existe réellement ; toute baisse importante du pH pourrait provoquer de sévères contaminations.

Les principaux résultats qualitatifs de cette campagne d'analyses sont :

- L'absence de métaux lourds dans l'eau pourrait s'expliquer par le pH relativement élevé de l'eau et l'activité des bactéries sulfato – réductrices, génératrices de sulfures, qui favorisent la précipitation des métaux ;
- L'application des méthodes de spéciation des métaux, l'attaque séquentielle, dans le sédiment et les boues, a permis d'identifier les différentes fractions précipitées. La prépondérance de la fraction sulfure confirme l'hypothèse de l'influence des BSR et des sulfures ;
- La similarité des compositions chimiques sédiments – boues de décantation pourrait s'expliquer à travers le transport de la turbidité, issue des sédiments du barrage, et précipitées par l'opération de coagulation floculation ;
- Une élimination totale de la turbidité est ainsi nécessaire pour éviter le passage de ces particules, chargées en métaux, de passer dans le réseau d'eau potable.

Ces résultats montrent nettement que malgré l'absence d'industries dans ses alentours immédiats, le barrage de Timgad subit une contamination par les métaux dont l'origine n'est pas explicite, particulièrement celle due au zinc dont les teneurs dans le sédiment sont très élevées. Une étude spécifique à ce métal constitue l'une des principales perspectives de cette recherche.

Enfin cette menace de pollution par les métaux lourds n'est pas spécifique au barrage de Timgad, elle constitue une sonnette d'alarme pour tous les barrages algériens ; particulièrement ceux en aval de zones urbanisées et industrielles (Sétif, Constantine, Tlemcen,...). L'Algérie a investi fortement sur la mobilisation quantitative des eaux ; il reste encore un très vaste chantier pour l'évaluation qualitative et la protection de la ressource, fortement menacée.

Références:

1. Cédric Gabelle, 2006, *Etude de la contamination des sédiments par les métaux dans les canaux et rivières du nord de la France, thèse de doctorat, l'université des sciences et technologies de Lille.*
2. Daniel Ferreira, 2009, *Caractérisation de la biodisponibilité du cuivre dans les écosystèmes aquatiques par échantillonnage passif (DGT : Diffusion Gradient in Thin films), bio-indication (bryophytes aquatiques), et modélisation (BLM : Biotic Ligand Model), thèse de doctorat, université Paul Cézanne Aix-Marseille III.*
3. Valérie Devallois, 2009, *Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux; thèse de doctorat, academie D'aix-Marseille universite de Provence.*
4. Rémy Guyoneaud, 2010, *Rôle de microorganismes dans les cycles biogéochimiques, colloque hydroécologie université de Pau et des pays de l'Adour.*
5. Catherine Gounou, 2008, *Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments : couplage et comparaison des approches chimique et microbiologique, thèse de doctorat, université Paris 12 - Val De Marne.*
6. F. Baffi, et al., *Scanning electron microscopy with energy-dispersive electron probe X-ray analysis investigation of a sequential extraction scheme for copper, chromium, iron and aluminium speciation in marine suspended particulate matter*, *Analytica Chimica Acta* (1995). 306 149-59.
7. Constantine D. Stalikas, George A. Pilidis, and S.M. Tzouwara-Karayanni, *Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water*, *The Science of the Total Environment* (1999). 236 7-18.
8. Ana Fuentes, et al., *Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges*, *Chemosphere* (2004). 54 1039-1047.
9. Elisangela de Andrade Passos , et al., *Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis*, *Microchemical Journal* (2010). 96 50-57.
10. Mayank Pandey , et al., *Assessment of metal species in river Ganga sediment at Varanasi, India using sequential extraction procedure and SEM-EDS*, *Chemosphere* (2015). 134 466-74.
11. Souhila Kribi, 2005, *Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.*
12. Cédric Durand, 2003, *Caractérisation Physic - Chimique Des Produits De L'assainissement Pluvial Origine Et Devenir Des Métaux Traces Et Des Polluants Organiques, Thèse De Doctorat, Université De Poitiers.*
13. Hlavackova P, 2005, *Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*
14. Bloundi Mohamed Karim, *Etude géochimique de la lagune de Nador (Maroc oriental): Impacts des facteurs anthropiques, Thèse en cotutelle Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre Centre de Géochimie de la Surface (UMR 7517) Et Université Mohamed V- Agdal* (2005).

15. A.P., B. and Y. I., *Etude de la validité de comparaisons fondées sur l'application de procédures d'extraction séquentielle appliquée à des échantillons de terre*. Environmental technology (1997). 18 219-27.
16. Rickard, D. and G.W. Luther, *Chemistry of Iron Sulfides*, Chem Rev (2006). 107 514-62.
17. Pelerin Isabelle, 2007, *Extraction de métaux lourds : Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn par la méthode d'extraction séquentielle*, Master 1 Charme, Université de Toulon et du Var UFR Sciences et Techniques.
18. Gabriel Billon, 2001, *Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la seine et de l'Authie*, thèse de doctorat, l'université des sciences et technologies de Lille.
19. Gilles Varrault, 2012, *Les contaminants dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine*, Mémoire présenté pour l'obtention du Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches, université Paris-est Créteil val de marne.
20. François Le Goff and V. Bonnomet., 2004, *Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM*, Rapport technique, Direction des Risques Chroniques Unité " Evaluation des Risques Ecotoxicologiques ", INERIS
21. Yacine Nia, 2011, *Utilisation d'un échantillonneur passif (DGT) pour l'évaluation de la remobilisation des métaux dans les sédiments : expérimentation et modélisation*, thèse de doctorat, université Paul Cézanne Aix-Marseille III.
22. Afi Azandegbe, 2010, *Etude de la structure des communautés bactériennes du sédiment et de l'écologie de Vibrio aestuarianus pathogène de l'huître creuse Crassostrea gigas dans deux sites ostréicoles*, thèse de doctorat, université de Brest.
23. Mitsuo Yoshida, et al., 2008, *Evaluation de la mobilité des éléments potentiellement toxiques dans les sédiments d'Oued El Harrach en utilisant l'expérience des extractions séquentielles*, Compte Rendu du Séminaire conjoint Algérie-Japon pour une Gestion Efficace de l'Environnement.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Cette recherche a étudié la pollution par les métaux lourds dans l'industrie algérienne et l'impact de ces métaux lourds sur la qualité de l'eau de nos barrages. L'usine BCR / SANIAK (Ain Kebira, Sétif), un grand complexe de fabrication de robinets, et le barrage de Koudiet Lemdouar (Timgad, Batna) ont été les cas d'applications.

L'étude industrielle s'est axée sur deux points principaux:

❖ **La valorisation des boues d'hydroxydes métalliques stockées en usine**, depuis des décennies. C'est une situation récurrente dans des dizaines d'usines en Algérie. En l'absence de décharges contrôlées, ces milliers de tonnes de boues constituent une réelle menace pour l'environnement en Algérie. Cette thèse de Doctorat a donc proposé des solutions innovantes à ce sérieux problème ; Après une lixiviation hydro métallurgique acide, cette valorisation s'est basée sur la séparation sélective des métaux de la boue; un bon rendement thermodynamique et cinétique exige un large excès d'acide. Cet excès d'acide était auparavant perdu suite à sa neutralisation, et une source de pollution saline; cela constituait un inconvénient majeur de la solution hydrométallurgique. La dialyse acide à fuite protonique est proposée pour récupérer l'excès d'acide. Les résultats obtenus sont les suivants:

- L'excès d'acide sulfurique est récupéré dans le dialysat à plus de 90 %, sans fuite apparente de métaux; cet acide récupéré pourrait être intégralement recyclé. La fuite des métaux, en présence de H_2SO_4 , a été négligeable ;
- Le mélange de métaux est isolé dans le retentât. Ces métaux sont ensuite séparés par le couplage de différentes techniques chimiques électrochimiques et membranaires;
- La précipitation sélective et la cémentation du cuivre ont donné d'excellents rendements : 100% de cuivre, 100% de zinc, 99% de nickel, 98, 11,% de plomb, 84,6% de fer et 78,46% de chrome. C'est le cas de BCR qui pourrait être facilement généralisé

❖ **L'élimination de la pollution à sa source grâce aux technologies propres**; l'étude a porté sur le bain usé de décapage par l'acide nitrique des robinets en laiton. Ce bain,

Conclusion générale

chargé d'acide nitrique et de cations métalliques (Cu^{++} , Zn^{++} et Pb^{++}) était neutralisé avec précipitation des métaux. Cette procédure, pratiquée jusqu'à maintenant, gaspille de l'acide, transfère les métaux dans la boue et rejette une eau très polluée par les nitrates. Cette recherche a complètement résolu ce problème grâce à une technologie propre, la dialyse acide. Comme pour la boue elle a permis de récupérer l'intégralité de l'acide nitrique et séparé les métaux dans le retentât. Ces derniers ont été intégralement récupérés après précipitation du plomb, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, cémentation du cuivre et récupération de la solution concentrée de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Le deuxième axe de recherche a été l'évaluation de la pollution par les métaux lourds du barrage de Timgad. Les analyses ont porté sur les eaux, depuis l'eau naturelle du barrage jusqu'à l'eau potable, et les sédiments (fond du barrage) et boues (décantation et filtration). Les résultats sont les suivants:

- ❖ L'eau du barrage de Timgad n'est pas contaminée; Les métaux lourds n'y sont pas détectés; mais les sédiments et les boues du décanteur en sont chargés. Cela pourrait s'expliquer par le pH élevé de l'eau du barrage et par les bactéries sulfato-réductrices qui favorisent la précipitation des métaux lourds, spécialement les sulfures.
- ❖ Les sédiments du barrage et les boues du décanteur ont une composition similaire montrant que l'origine de ces métaux est le transfert de la turbidité, nécessitant ainsi une excellente coagulation – floculation.
- ❖ La concentration anormale élevée de Zn dans les sédiments (niveau similaire à celui du Fe) et son absence totale dans la phase aqueuse a été un résultat remarquable. Ceci s'explique par les phénomènes d'occlusion et d'adsorption lors de l'étape de la coagulation - de floculation dans le réservoir et le décanteur. Ce résultat anormal ouvre des perspectives de recherche sur l'origine du zinc et sa spéciation chimique détaillée.
- ❖ Le chrome, le cuivre et le zinc sont présents surtout sous forme de sulfures, le fer sous forme d'hydroxyde à cause de son pKs élevé et même le nickel. Le plomb existe sous forme de carbonate et de sulfate PbSO_4 . Dans ces conditions, il existe toujours un

Conclusion générale

risque de remobilisation des ions métalliques provoqué par un changement de pH ou du potentiel redox.

Outre ces deux grands axes de recherche, cette thèse a utilisé, discuté et développé des outils méthodologiques qui ont permis à l'aboutissement des résultats précédents:

- ❖ L'utilisation de puissants logiciels de spéciation des métaux, tel Hydra-Médusa.
- ❖ L'utilisation de méthodes numériques de calcul prévisionnel a permis de séparer les métaux et d'en prévoir le comportement;
- ❖ L'Anodic Stripping Voltammetry (ASV) : Couplée à l'Auto Lab 30, cette technique, maintenant très bien maîtrisée a permis l'analyse de traces et compensé l'absence de la SAA dans notre laboratoire ;
- ❖ L'introduction des méthodes d'extraction et d'analyse des métaux lourds dans les matrices solides a aussi été une innovation pour notre laboratoire ; cette thèse a, en effet, profondément étudié les méthodes d'extraction séquentielle.

Sur le plan des perspectives et des retombées socio-économiques cette thèse :

- ❖ Tire la sonnette d'alarme sur la pollution industrielle par les métaux lourds, particulièrement l'industrie des traitements de surface où l'accumulation de milliers de tonnes de boues métalliques est une menace permanente pour l'environnement. Des actions urgentes sont à mener ;
- ❖ Montre le retard considérable de l'Algérie dans le domaine des technologies de protection de l'environnement ;
- ❖ Montre la nécessité de diagnostiquer l'état environnemental de nos barrage et eaux souterraines ; l'impact des rejets domestiques métalliques (piles, batteries, emballages, ferailles,...) fait peser un risque non négligeable. La forte teneur en zinc du barrage de Timgad en est un signe révélateur.

Annexe

Annexe

I. Analyse des métaux par spectrophotométrie UV – Visible :

I.1. Dosage du fer :

I.1.1. 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 phénanthroline : 0.5g de chlorure 1-10 phénanthroline hydraté dans 100 ml d'eau distillée.
- Solution standard du fer (100 mg/l)
- Solution fille de fer 2mg/l ; dilution de la solution mère.

I.1.2. La procédure :

Dans 9 fioles jaugées de 100 ml on met (0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50 ml) de la solution standard de fer (2mg/l) puis on ajoute (50, 49, 48, 45, 40, 35, 30, 25, 0 ml) 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 phénanthroline, et on laisse les fioles 15 min à l'obscurité avant la lecture.

I.1.3. la courbe d'étalonnage :

On mesure l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$; les résultats sont cités dans le tableau (1).

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

N° de fiole	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution du fer 10mg/l (ml)	0	1	2	5	10	15	20	25	50
L'eau distillée (ml)	50	49	48	45	40	45	30	25	0
Solution tampon (ml)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 10% (ml)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,10 phénanthroline (ml)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Concentration de fer (mg/l)	0	0.2	0.4	1	2	3	4	5	10
L'absorbance	0	0.02	0.033	0.075	0.132	0.208	0.272	0.330	0.861

Annexe

I.2. Dosage de cuivre :

I.2.1. Les réactifs :

- Solution de dithizone 0.002% dans le CCl_4 .
- Solution tampon pH~1(KCl / HCl)
- Solution standard de cuivre à 1g/l : dissoudre 0.7g de chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 500ml d'eau distillée.
- Solution fille de cuivre à 10mg/l : dilution 100fois de la solution mère.

I.2.2. la procédure :

Dans six ampoules à décanter on met respectivement (0, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 ml) de la solution de cuivre 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 le changement de couleur de la phase organique de verte au violet. On lave la phase organique par une solution d'ammoniaque diluée (1 goutte de NH_3 concentré dans 25 ml d'eau distillée) afin d'éliminer l'excès de la dithizone. On verse la phase organique violette de chaque ampoule dans une fiole de 50 ml et on complète le volume jusqu'à le trait de jauge par CCl_4 puis on mesure l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 550nm.

I.2.3. la courbe l'étalonnage :

On fait les mesures à $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$, les résultats sont portés dans le tableau (2).

Tableau (2) : l'absorbance de différentes solutions de complexe de dithizonate de cuivre à $\lambda_{\text{max}} = 550\text{nm}$.

N° de fiole	0	1	2	3	4	5
Solution de cuivre 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
Solution de la dithizone (ml)	8	8	8	8	8	8
Correspond à mg/l de cuivre	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
L'absorbance	0	0.014	0.031	0.076	0.107	0.141

Annexe

I.3. Dosage du nickel :

I.3.1. Les réactifs :

- Diméthylglyoxime (DMG) 1% dans l'éthanol
- Persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) 4%
- Solution standard du nickel 1g/l
- Solution fille du nickel 10mg/l

I.3.2. 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.

I.3.3. La courbe d'étalonnage :

On fait les lectures à $\lambda_{max} = 460$ nm, les résultats sont cités dans le tableau (3).

Tableau (3) : 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 20 mg/l (ml)	0	1	2	4	6	8	10
DMG (ml)	1	1	1	1	1	1	1
$K_2S_2O_8$ 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	0.4	0.8	1.6	2.4	3.2	4
L'absorbance	0	0.077	0.166	0.301	0.423	0.588	0.700

I.4. Dosage du zinc :

I.4.1. Les réactifs :

- Solution tampon CH_3COOH/CH_3COONH_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
- Solution fille de zinc à 10 mg/l obtenue par la dilution de la solution mère 100 fois.
- Solution de dithizone a 0.002%.

Annexe

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.

I.4.2. 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.

I.4.3. la courbe d'étalonnage :

On fait les lectures à $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$; les résultats sont cités dans le tableau (4).

Tableau (4) : 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	0.145	0.207	0.641	0.654	0.391

I.5. Analyse de plomb :

I.5.1. Les réactifs :

- Solution de dithizone 0.002% dans le CCl_4 .
- Solution tampon pH~8.5 ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$).

Annexe

- Solution mère de plomb à 1g/l.
- Solution fille de plomb à 10mg/l : dilution de la solution mère 100 fois.

I.5.2. La procédure :

Dans six ampoules à décanter on met respectivement (0, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 ml) de la solution de plomb 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 rosâtre-rouge. On lave la phase organique par une solution d'ammoniaque diluée (1 goutte de NH₃ concentré dans 25 ml d'eau distillée) afin d'éliminer l'excès de la dithizone. On verse la phase organique rosâtre-rouge de chaque ampoule dans une fiole de 50 ml et on complète le volume jusqu'à le trait de jauge par CCl₄ puis on mesure l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 520nm.

I.5.3. la courbe d'étalonnage :

On fait les lectures à $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$; les résultats sont cités dans le tableau (5).

Tableau (5): l'absorbance de différentes solutions de complexe de dithizonate de plomb à $\lambda_{\max} = 520\text{nm}$.

N° de fiole	0	1	2	3	4	5
Solution de plomb (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
Solution de la dithizone (ml)	8	8	8	8	8	8
Correspond à mg/l de plomb	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
L'absorbance	0	0.058	0.115	0.185	0.259	0.354

II. analyse des métaux dans le barrage de Timgad :

Tableau (6) : Concentration totale des métaux dans les sédiments des 4sites échantillonnés du barrage.

Echantillon	Fe	Pb	Zn	Cu	Ni	Cd	Cr
Site 1	5177.25	27.3223	2604.65	22.7075	39.3175	4.2	49.425
Site 2	4693.425	29.97	2587.175	18.11	36.884	8.65	49.5275
Site 3	2973.825	34.375	3074.25	12.57	26.3425	3.723	52.36
Site 4	2582.45	51.1225	2604.525	27.581	26.0525	5.52	73.115

Annexe

Tableau (7) : les fractions des métaux présentes dans les sédiments du barrage (site1).

Echantillon	Fe	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
Fraction 1	39.228	11.79	23.284	4.618	3.9445	4.13
Fraction 2	4055.22	3.724	473.4	15.6	10.85	12.66
Fraction 3	66.78	4.914	1101.746	2.808	5.918	12.4
Fraction 4	1998.587	5.43	831	0.00	18.205	9.75

Tableau (8) : les fractions des métaux présentes dans les sédiments du barrage (site2).

Echantillon	Fe	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
Fraction 1	40.2218	12.57	33.202	1.557	2.76	5.17
Fraction 2	3012.587	3.7854	430.19	10.336	12.4	11.982
Fraction 3	25.147	5.874	939.56	4.994	6.22	12.55
Fraction 4	1785.54	6.7745	779.5075	ND	15.66	10.1

Tableau (9) : Concentration totale mensuelle des métaux dans la boue du décanteur

	Cu	Cr	Fe	Zn	Ni	Cd	Pb
Décembre	15.755	38.025	3418.075	499.475	38.155	4.62	8.145
Janvier	12.0125	68.459	2583.45	104.5425	31.9575	6.63	47.7475
Février	54.0875	97.565	3559.95	3021.05	34.1875	8.73	81.6375
Mars	7.48	65.858	3195.4	64.55	45.5175	6.5	71.9575
Avril	7.87	49.554	2858.565	78.98	35.556	7.22	68.256
Mai	7.025	42.7722	2634.65	85.04	29.6325	6.85	66.5275
Juin	64.41	114.15	2493.355	2333.858	170.22	8.2	107.73

Annexe

Tableau (10) : spéciation du chrome dans les boues de décanteur.

	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
fraction 1	3.2	10.2432	10.8836	8.1628	6.253	3.8412	12.404
fraction 2	11.2	23.207	26.409	22.4075	18.565	17.206	33.568
fraction 3	7.682	15.6051	20.4066	18.246	15.56	11.2839	30.258
fraction 4	9.0125	11.40375	24.6082	13.8045	8.566	3.44115	31.01

Tableau (11) : spéciation du cuivre dans les boues de décanteur.

	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
fraction 1	2.618	1.889	4.618	1.124	1.125	1.5	10.92
fraction 2	1.56	0.936	15.6	1.545	1.12	0.9985	5.685
fraction 3	10.389	8.335	24.336	4.394	5.25	4.68	33.9
fraction 4	0	0	5.9275	1.0037	0.9985	1.1075	10.295

Tableau (12) : spéciation du fer dans les boues de décanteur.

	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
fraction 1	40.818	56.748	38.628	46.56	36.858	21.904	35.84
fraction 2	2787.267	2361.15	3662.9	2737.7	2681.889	2618.3	2088.4
fraction 3	20.01	31.318	63.318	65.706	54.258	13.44	21.65
fraction 4	176.98	155.8	200.1375	195.78	185.56	159.045	500.27

Tableau (13) : spéciation du nickel dans les boues de décanteur.

	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
fraction 1	0.62	2.866	2.168	6.972	5.258	6.664	11.815
fraction 2	27.1	24.685	27.85	32.547	23.545	13.17	62.9
fraction 3	0	2.79	0.93	5.112	2.685	2.8316	15.88
fraction 4	7.545	5.874	3.878	2.5847	3.568	5.878	57.625

Annexe

Tableau (14) : spéciation du plomb dans les boues de décanteur.

	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
fraction 1	2.0638	20.638	49.964	47.792	32.565	37.792	67.8875
fraction 2	3.53	6.517	14.12	15.7495	12.883	10.319	11.405
fraction 3	1.4661	8.6349	7.1688	9.7758	6.778	4.7247	8.146
fraction 4	4.3445	7.6032	5.0235	9.6375	6.558	5.8382	12.8987

Tableau (15) : spéciation du zinc dans les boues de décanteur.

	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
fraction 1	58.472	19.898	391.74	9.0175	11.587	13.5656	299.895
fraction 2	105.5652	22.23	700.51	13.565	17.889	19.5874	500.587
fraction 3	156.25	33.8475	1085.206	20.5166	25.778	27.3488	770.9526
fraction 4	122.8685	25.1356	764.295	14.1375	17.745	20.26	560.4645

Tableau (16) : la concentration des métaux dans la boue du fond du barrage et la boue de lavage des filtres.

Echantillon	Fe	Pb	Zn	Cu	Ni	Cd	Cr
Boue de lavage des filtres	749.25	225.46	83.348	7.955	89.022	12.52	50.175
Boue de fond	5625	404.156	500.07	103.885	520.94	23.20	214.07



Integrated diffusion dialysis precipitation – Cementation for selective recovery of leaching chemicals and metal values from electroplating sludge

Chahrazad Amrane*, Kamel-Eddine Bouhidel

Laboratory of Chemistry and Environmental Chemistry LCCE, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Batna 1, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Acid dialysis
Recovery of sulfuric acid
Metal recovery
Electroplating sludge

ABSTRACT

The hydrometallurgical valorisation of electroplating metal hydroxides sludge was investigated here. It proposes a complete solution. The hazardous solid waste is both an environmental and an economic global issue. It is considered as a challenging scientific topic. This work aims to recover selectively the leaching acid excess and metal values.

Fast and complete sludge dissolution is a necessary first step that needs a large excess of concentrated leaching chemical (acid, base, complex...). This constitutes a serious drawback of hydrometallurgical processes because this excess is generally lost and constitutes a supplementary pollutant.

The combination chemical leaching – diffusion dialysis (DD) – cementation – precipitation was the main hypothesis of this research.

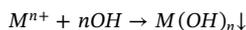
The acid excess was recovered and reused by DD. This constitutes this research novelty. Finally the DD deacidified retentate, loaded with dissolved metals, was successfully processed by various separation operations: selective precipitation and cementation. DD is a well established membrane process for pickling acid recovery, however this sludge specific and efficient application is quite novel.

Promising results have been obtained; more than 95% of the acid excess was recovered. Copper was successfully cemented (100%). Selective metals precipitation by phosphate was the final recovery step. The studied problem dealt with an important Algerian tap manufacturing plant.

It shows very excellent results (100% of zinc, 99% of nickel, 98, 11% for Lead, 84, 6% Iron and 78, 46% of chromium).

1. Introduction

The metals electroplating remains a dynamic and growing activity and a corner stone for the modern industry. It is directly related to the massive production industries (cars, military, refrigerators, electronic and electric devices, automobiles...) where the liquid and solid waste effluents volumes are also enormous. The conventional and most used wastewater treatment of this industry is based on a final precipitation of cationic heavy metals M^{n+} by OH^- , after a CN^- and $Cr(VI)$ detoxification (Crini and Badot, 2007),



This precipitate is called the electroplating sludge, a complex mixture of various metals hydroxides that are considered a hazardous solid waste and a serious environmental threat resulting from this ubiquitous industry.

The various types of pollutants and the enormous quantity of metals generated from this particular industry pose a big problem concerning

waste management. In Europe sludge is either recycled or stored in controlled landfills even if they are decreasingly used. Stabilization/Solidification process were used few years ago (Silva et al., 2007; Malviya and Chaudhary, 2006; Li et al., 2001; Poon et al., 2001).

In recent years, several researchers have been interested in the treatment of electroplating sludge; (Pham T. Huyen et al., 2016), applied the combination of acid leaching and electrodeposition to recover copper from a surface treatment sludge. (Xu et al., 2015), were able to recover 93.6% and 88.9% of copper and nickel successively by extraction with N902 in kerosene followed by selective pickling with sulfuric acid. (Sua et al., 2016), have studied the effects of electroplating in hydrochloric acid medium, the rate of success is as high as 80.6% under optimal conditions. Some researchers have even applied methods that rely on the effect of bacteria on metals (Prabhu and Baskar, 2015).

Recently, they are working to find radical solutions to the problem using a technology called “Clean technology” to recover metals from sludge baths. There is three procedures can be used to treat the already

* Corresponding author.

E-mail address: Amcha82_ya@hotmail.fr (C. Amrane).

existed sludge: hydrometallurgical procedure, pyrometallurgical procedure and finally the combination of both procedures (Amaral et al., 2014), and a lot of other procedures are used to recover metals directly from sludge baths, mentioning for example: selective precipitation (Wang and Zhou, 2002; Wang et al., 2013), membranes techniques (Matis et al., 2005; Fu and Wang, 2011; Zou et al., 2009; Bouhidel and Rumeau, 2000), Ion exchange resin (Franco et al., 2013).

Algeria was one of the most industrialized countries in Africa; this is partly illustrated by the large Arcelor Mittal – Sider steel making plant (2 M t/y) in El Hadjar (Annaba) and by numerous derived metal plating based industries (various galvanizations, taps, bicycles, automotive, refrigerators ...manufacturing). Mostly realized during the seventies and eighties these plants were equipped with conventional wastewaters treatment stations based on CN- and Cr(VI) detoxification, ion exchange metals fixation – regeneration and finally the metal hydroxides precipitation with the sludge generation; this situation has not changed until today increasing the sludge stock. The total absence of specialized landfills and realistic heavy metals pollution prevention politics makes the environmental situation more and more hazardous. This Algerian plating sludge problem, topic of this work, was poorly studied in the specialized literature.

This research work deal with the electroplating and metal finishing sludge valorization by a hydrometallurgical process. This aimed leaching totally heavy metals for further recovery and isolating detoxified sludge for safe land filling. In order to do that the combination sludge leaching – diffusion dialysis (leaching agent excess recovery) - heavy metals selective recovery were performed.

The lixiviation first step requires a large leaching chemicals (acids (Miskufova et al., 2006, Tu et al., 2010), bases (Feng et al., 2007), ammonia (Salhi and Bouhidel, 2005), oxidant (Selby and Twidwell, 2006), ...) excess for fast and complete sludge dissolution. This excess constitutes the main drawback (loss, pollution...) of the hydro-metallurgical process. Its recovery and reuse has never been studied before. Besides the metals analysis and their selective separation objective, this research work aims also to recover the leaching excess acid by diffusion dialysis (DD), a quite novel application.

Acids excess recovery by anion exchange membranes diffusion dialysis is an elegant, efficient and well-established process. It is based on the H⁺ protons membrane leakage. Its main strength is the separation acid– metallic salt. It has been deeply investigated and largely applied to acidic pickling baths. The recovery of nitric (Chahrazad Amrane et al., 2017), sulfuric (Xu et al., 2009; Li et al., 2012), phosphoric (Kim et al., 2012), hydrochloric (Luo et al., 2010; Palaty´ and Bendova, 2009), mineral acids from stainless steel, brass and iron pickling baths have been successfully investigated.

In addition to this scientific objective, this work aimed to contribute solving the Algerian EP sludge problem by showing its feasibility, raising awareness and convincing EP and environmental decision makers.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The experimental device consists of a two-compartment Plexiglas cell separated by an anion exchange membrane NEOSEPTA AMX manufactured by the Japanese company TUKUYAMA SODA Co, Ltd. Its basic properties were as follows: Thickness 0.12–0.18 mm, Ion-exchange capacity 1.4–1.7 meq / g, Water content 25–30%. The active surface area is 1 cm². The temperature is 30°.

A pH - meter is used: PHM240 pH/ION METER model. MetreLab to monitor the pH evolution of the recovered solution as a function of time and a UV–Visible spectrophotometer: “SHIMADZU UV-1700” model to track the amount of metal passing through the membrane and the recovery efficiencies of each metal (Figs. 1, 2, 7 and 8).

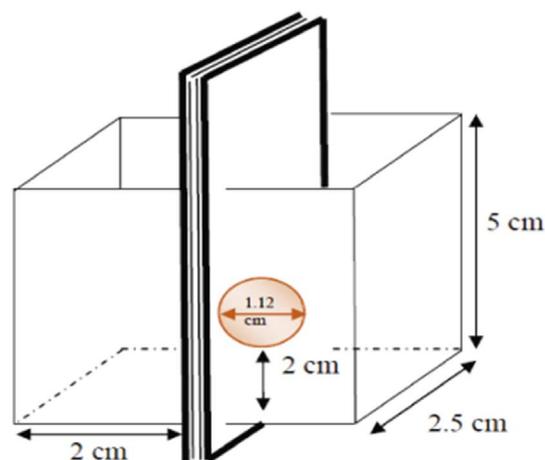


Fig. 1. Experimental device of dialysis.

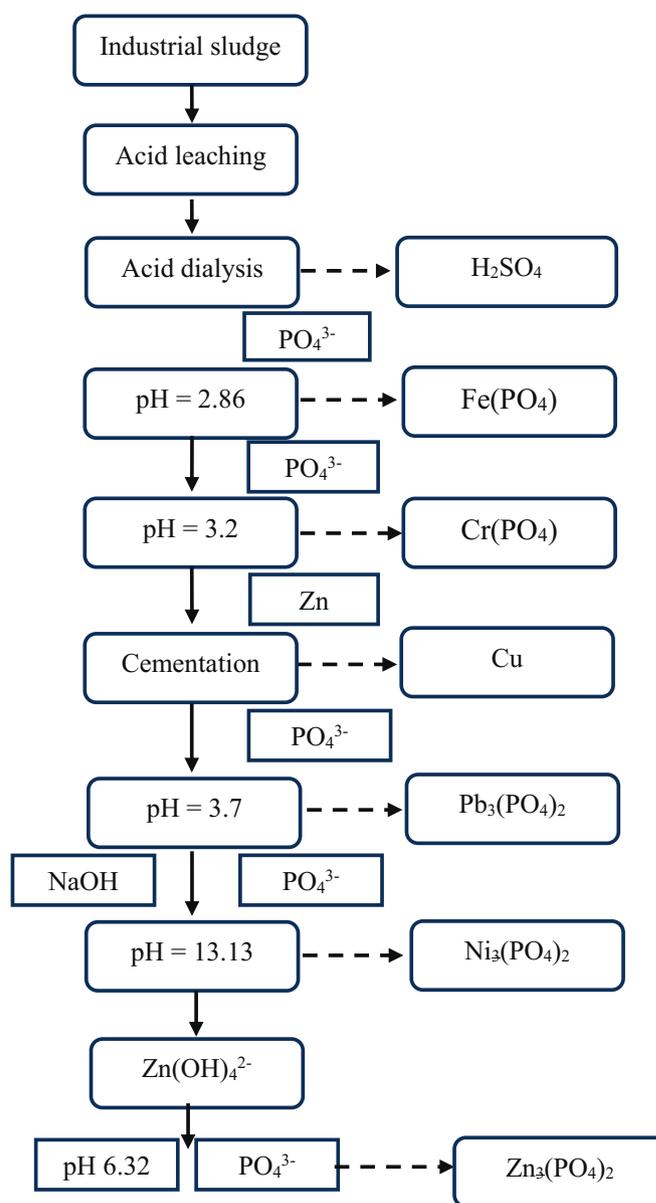


Fig. 2. Procedure of the separation of metals from industrial sludge.

Table 1
Metal hydroxides sludge composition (origin: tap manufacturing plant).

	Concentration (mg/l)	Percentage
Iron (III)	4450	44,5%
Chromium (III)	235,2	11,47%
Copper (II)	1310,72	13,10%
Lead (II)	529	5,29%
Nickel (II)	24	0,24%
Zinc (II)	912	9,12%

2.2. Procedure

2.2.1. Leaching

The first step of our work is the leaching by an excess of acid: 1 g of the industrial sludge is placed in 100 ml of sulfuric acid and then heated and stirred until the sludge is completely dissolved again. The pH of the solution is about 0.5. The second step is the recovery of the excess of this acid by acid dialysis.

2.2.2. Dialysis

The experimental procedure of dialysis is schematized in the following figure:

The volume of the solutions in compartments 1 and 2 is equally 20 ml. In each test the following system is used: System: solution to be treated - anionic membrane - distilled water. Compartment No. 1: solution to be treated. Compartment 2: distilled water. We will follow the following parameters:

- The evolution of the pH as a function of time in compartment N° (2) during the dialysis.
- The amount of metal that passes through the membrane.

2.2.3. The separation of metals from the sludge

The separation steps can be summarized in the following figure:

Thermodynamic calculations and predictions are detailed in the separation of the metals from the sludge section.

3. Results and discussion

This section was divided in three main parts. The first part deals with the sludge composition analysis; the sludge leaching and its acid excess recovery by diffusion dialysis constituted the second part; in the third, the isolated metals in the DD retentate were processed to separate and recover selectively the metal values. In order to do that were combined copper cementation and metal phosphates precipitation.

3.1. The sludge composition

The studied sludge was sampled from an important tap manufacturing plant in the North East of Algeria. The brass tap pickling step by nitric acid followed by water rinsing and an electroplating double step (nickel and hard chromium) were the main plating and surface finishing operations; the generated metal polluted wastewaters have been treated by a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitation process which displaced metallic pollution from liquid effluents to sludge, a serious solid waste environmental issue in Algeria. The metal pollution sources were then the brass pickling which produced Zn^{++} , Cu^{++} and Pb^{++} , and the nickel and chromium electroplating steps which generated Ni^{++} and $\text{Cr}(\text{VI})$. After metals detoxification and precipitation, it was then expected a five metal hydroxides sludge, at least. After appropriate treatment the sludge was analysed with an Atomic absorption spectrophotometer Mark "SHIMADZU". The following Table 1 presented the sludge analysis.

The iron presence in the hydroxide sludge was explained by the iron accessories pickling before hot dip galvanization and the phosphating

operations. Copper and zinc were the higher percentages in this composition. These results helped to plan leaching strategies for a hydrometallurgical valorisation. In this research work was studied the H_2SO_4 leaching alternative.

Finally, an efficient leaching step always needed a large excess of chemical (acid, base, complex...).

In our case, for example, 5.5 ml of concentrated sulfuric acid per 1 g was used to dissolve our actual industrial sludge from BCR (surface treatment plant), so for 1 ton of sludge we use $5.5 \cdot 10^3$ l acid. This excess has always been a serious process, economic and environmental issue of the hydrometallurgical treatment route which was solved here by proton leakage diffusion dialysis; this was studied in the next paragraph.

3.2. H_2SO_4 recovery by proton leakage diffusion dialysis (DD)

DD by proton leakage was a well-established, efficient and elegant process for recovering acids from metals surfaces pickling bathes. It was tested here, for the first time, for recovering sludge leaching acid wastes. The next paragraphs have studied H_2SO_4 recovery with synthetic and real leaching solutions aiming the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}^{++}$, Zn^{++} , mixture separation and the process feasibility. The influence of H_2SO_4 concentration, agitation, metals co - ions ...has been systematically studied on the system acid solution - anion exchange membrane (AEM) - distilled water.

3.2.1. Tests on synthetic solutions of H_2SO_4 and H_2SO_4 /metals salt mixtures

3.2.1.1. Dialyse de H_2SO_4 seul/influence de la concentration. The first run investigates the DD behaviour of a pure sulfuric acid synthetic solution (H_2SO_4 initial concentration is 0.1, 0.2 and 0.3 mol/L).

System: (H_2SO_4) -MEA- distilled water.

Compartment N° 1: sulfuric acid solution [H_2SO_4 0.1, 0.2 et 0.3 M] pH = 1.1, 0.8 et 0.62 successive).

Compartment N° 2: distilled water pH = 6.28.

In this test 29.5, 30.5 and 30% were recovered successively for 0.1, 0.2 and 0.3 M sulfuric acid dialysis. The results are presented in Fig. 3:

The shape of the dialysis curve follows a decreasing exponential distribution. The diffusion rate is high during the first hours (4–5 h) and then decreases with the decrease of the concentration difference (ΔCi). The rate increases with the initial concentration of sulfuric acid. The rate increases with the initial concentration of sulfuric acid.

3.2.1.2. Influence of co - ion in dialysis. Two experiments were carried out, the first one being the recovery of H_2SO_4 from an acidic solution of nickel sulfate and the second one is a repetition with a change of the nickel by the zinc to see the influence of co-ion.

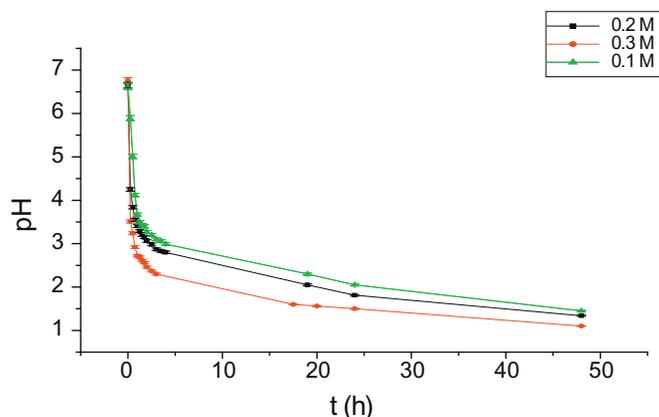


Fig. 3. Evolution of the pH of the dialysate during the dialysis of a solution of H_2SO_4 (0.1, 0.2 and 0.3 M) in the distilled $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ system.

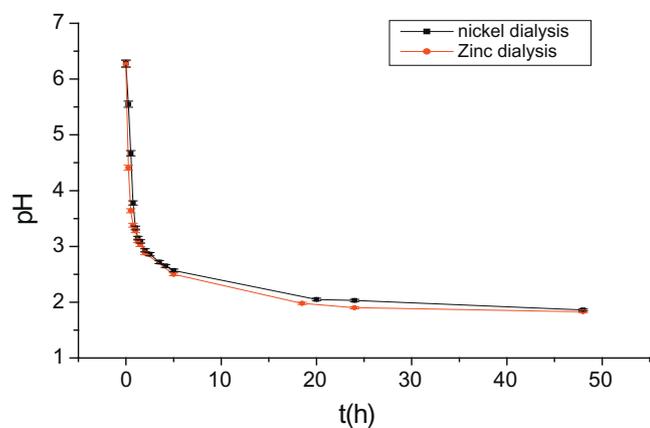


Fig. 4. Comparison of dialysis of nickel solution and zinc solution.

First test System: ($H_2SO_4 + NiSO_4$) -MEA- distilled water.
 Compartment No. 1: Acid solution of nickel [1 g of $Ni(OH)_2$ dissolved in 100 ml of 0.1 M H_2SO_4] pH = 1.50.
 Compartment No. 2: distilled water pH = 6.28.
 Second test: System: ($H_2SO_4 + ZnSO_4$) - MEA - distilled water.
 Compartment No. 1: acid solution of zinc [1 g of $Zn(OH)_2$ in 100 ml of 0.1 M H_2SO_4] pH = 1.56.
 Compartment No. 2: distilled water pH = 6.27.
 This test allows us to recover 43.65% of the excess acid used for the redissolution of nickel hydroxide and 53.7% of the zinc solution.

Fig. 4 shows the comparison between recovery of acid from an acid solution of nickel and another of zinc. From these results it can be seen that the change of co - ion does not affect dialysis because in both cases the cation is rejected by the membrane.

3.2.1.3. *Influence of agitation on dialysis.* The dialysis test of nickel acid solution was repeated but with stirring.

System: ($H_2SO_4 + NiSO_4$) - anionic membrane - distilled water.
 Compartment No. 1: nickel anionic solution [1 g of $Ni(OH)_2$ in 100 ml of 0.1 M H_2SO_4] pH = 1.70.
 Compartment 2: distilled water pH = 6.1.

Fig. 5 shows the evolution of pH as a function of time during diffusion with and without stirring:

3.2.1.4. *Successive dialysis of sulfuric acid.* The dialysis test of the acidic nickel solution was repeated, but the solution of compartment (2) was changed every 3.5 h by distilled water. The results are shown in Fig. 6.

The time of acid diffusion can be reduced by successive dialysis, each time the recovered solution is changed and ΔCi is increased. Our

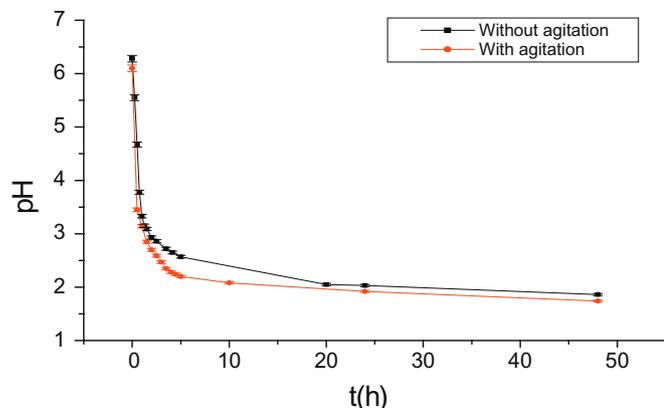


Fig. 5. The pH evolution as a function of time during diffusion with and without agitation.

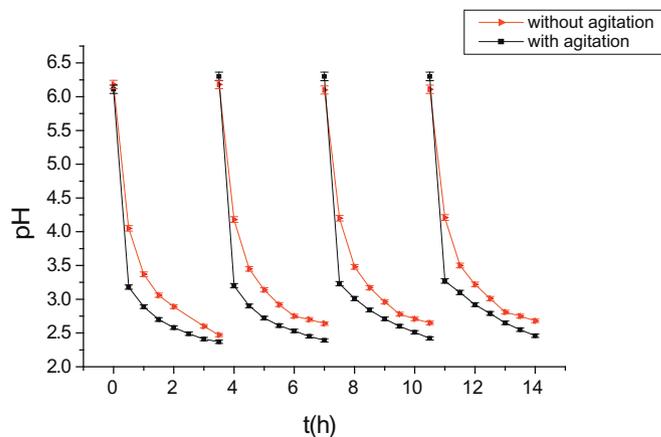


Fig. 6. The pH evolution as a function of time during successive dialysis with and without agitation.

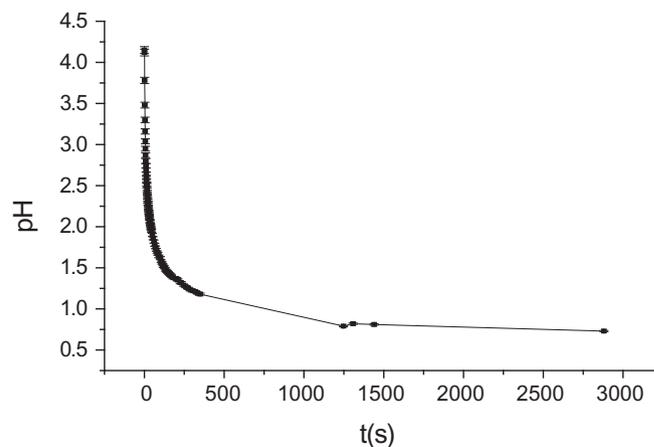


Fig. 7. Evolution of the pH of the dialysate during the dialysis of a solution of H_2SO_4 in the distilled H_2SO_4 (sludge)/ H_2O system.

test shows that after nearly 14 h, almost the same amount of acid recovered after 48 h can be recovered by normal dialysis.

The successive dialysis with stirring gives us a percentage of 85.42% after 14 h. Simultaneous application of the successive dialysis and agitation doubles the yield (85.42%) and reduces the dialysis time (14 h).

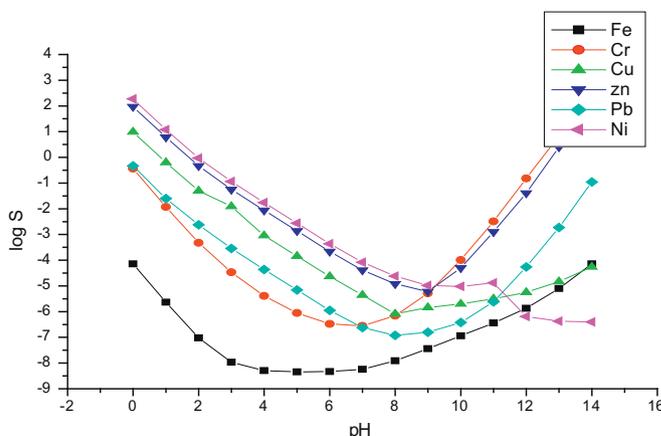


Fig. 8. Diagram $\log s$ as a function of pH in phosphate medium of metals (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+}).

3.2.2. Dialysis of leachate (H_2SO_4) of surface treatment sludge

The sludge used in this work is an industrial sludge composed of: 44.5% iron, 13.10% copper, 9.12% zinc, 5.29% lead, 1.147% chromium and 0.24% of nickel. The recovery of the excess sulfuric acid used for the redissolution of this sludge was carried out by acid dialysis and the yield is 93%.

3.3. Separation of metals by selective precipitation and cementation

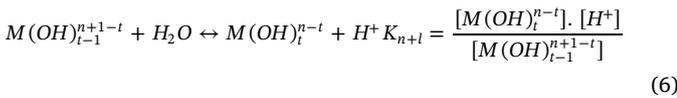
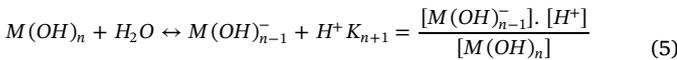
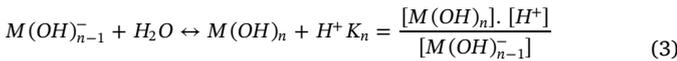
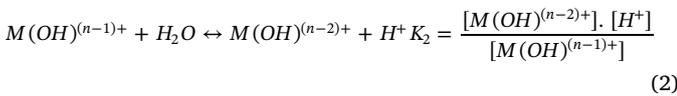
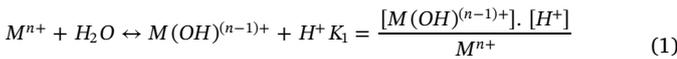
After the recovery of the excess acid, a study and calculations were made to study the possibility of separating the metals from this sludge by selective precipitation by phosphates and cementation of copper by zinc.

Many chemicals are used for selective precipitation such as carbonates (Wang and Zhou, 2002), sulfides (Wang et al., 2013, Jandova et al., 2005), phosphates are used by LG Twidwell to separate iron and chromium (Twidwell and Dahnke, 2001),

In our case the phosphates were chosen because of the precipitate stability and the very good filterability of metal phosphates and also for the different uses of metal phosphates in industries: phosphate fertilizer manufacture, paint pigments and anti-corrosion coatings and especially they are used in phosphating which is a quick and easy coating way to improve the properties of certain pieces. So, in a surface treatment factory, we can recover the metals in the form of phosphates and then they are used in the phosphating process in the same factory (direct recycling in the factory).

In fact, the thermodynamic calculations when we take into account the following reactions:

The formation of phosphate precipitates with the metal, the formation of metal hydrocomplexes, and the acid - base reactions of the phosphates:



Where: K is the formation Constant of Complexes.

The application of the law of conservation of the material gives us:

$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}]_L + [M(OH)^{n-1}] + \dots + [M(OH)_{n-1}] + \dots + [M(OH)_i^{n-i}]$$

$$\text{Donc: } [M^{n+}]_T = [M^{n+}]_L \cdot \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n \dots K_l}{[H^+]^l} \right] \quad (7)$$

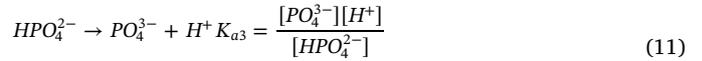
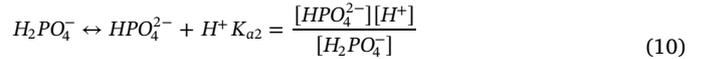
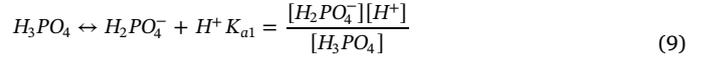
$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}]_L \cdot \alpha_{M(OH)} \Rightarrow [M^{n+}]_L = \frac{[M^{n+}]_T}{\alpha_{M(OH)}} \quad (8)$$

Where:

$$\alpha_{M(OH)} = \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n \dots K_l}{[H^+]^l} \right]$$

$$\alpha_{M(OH)} = [1 + 10^{pH-pK_1} + \dots + 10^{l \cdot pH-pK_1-\dots-pK_l}]$$

For phosphoric acid we have:



where K_{a1} , K_{a2} and K_{a3} are the acid dissociation constants of phosphoric acid.

$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [H_3PO_4]$$

$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L + \frac{[PO_4^{3-}]_L \cdot [H^+]}{K_{a3}} + \frac{[PO_4^{3-}]_L \cdot [H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[PO_4^{3-}]_L \cdot [H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

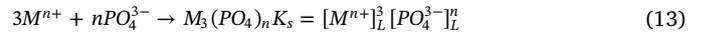
$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right]$$

$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L \cdot [1 + 10^{pK_{a3}-pH} + 10^{pK_{a2}+pK_{a3}-2pH} + 10^{pK_{a1}+pK_{a2}+pK_{a3}-3pH}]$$

$$[PO_4^{3-}]_T = [PO_4^{3-}]_L \cdot \alpha_{HPO_4} \rightarrow [PO_4^{3-}]_L = \frac{[PO_4^{3-}]_T}{\alpha_{HPO_4}} \quad (12)$$

$$\alpha_{HPO_4} = 1 + 10^{12.4-pH} + 10^{19.6-2pH} + 10^{21.7-3pH}$$

The reaction of precipitation of phosphates with metals is as follows:



We replace (12) and (8) in (13), we obtain:

$$K_s = \frac{[M^{n+}]_T^3 [PO_4^{3-}]_T^n}{(\alpha_{M(OH)})^3 (\alpha_{HPO_4})^n}$$

where K_s is the solubility product constant of metallic phosphate.

For trivalent metals (Fe^{3+} and Cr^{3+}):



$$S = [M(PO_4)] = [M^{3+}] = [PO_4^{3-}]_T$$

$$K_s = \frac{[M^{n+}]_T [PO_4^{3-}]_T}{(\alpha_{M(OH)}) (\alpha_{HPO_4})}$$

$$S^2 = K_s \cdot (\alpha_{M(OH)}) (\alpha_{HPO_4})$$

$$\log S = \frac{1}{2} \log \alpha_{M(OH)} + \frac{1}{2} \log \alpha_{HPO_4} - \frac{1}{2} pK_s$$

For the bivalent metals (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}):



$$K_s = \frac{[M^{2+}]_T^3 [PO_4^{3-}]_T^2}{(\alpha_{M(OH)})^3 (\alpha_{HPO_4})^2}$$

$$S = [M_3(PO_4)_2] = \frac{[M^{2+}]_T}{3} = \frac{[PO_4^{3-}]_T}{2}$$

$$[M^{2+}]_T = 3S \text{ and } [PO_4^{3-}]_T = 2S$$

$$\log S = \frac{3}{5} \log \alpha_{M(OH)} + \frac{2}{5} \log \alpha_{HPO_4} - \frac{1}{5} pK_s - 0.31$$

The acid dissociation constants of phosphoric acid are: $pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 7.2$ and $pK_{a3} = 12.42$. The solubility product constant of metals with phosphates are summarized in Table 2.

The following curve represents $\log S$ as a function of pH of different metals in the phosphate medium:

These diagrams allow us to specify the pH range to selectively separate metals (to avoid interference).

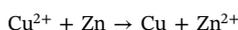
Table 2
The solubility product constant of metals with phosphates.

Élément	Fe	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Ks	30	22.6	36.9	43.5	30.5	32

Starting with elimination of iron by increasing the pH up to 2.86 by a 1 mol/l solution of Na_3PO_4 at this pH value the solubility of iron is about 10^{-7} mol/l. after filtration, we recover 84.6% of iron in the form of phosphates.

Re-increase the pH to 3.2 to remove chrome. The yield is about 78.46%.

The copper, in turn, recovered in the form of pure metallic copper using the cementation by zinc with stirring and heating according to the following reaction:



At equilibrium the copper potential $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ and the zinc potential $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ are equal:

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$$

$$E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0.03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0.03 \log K$$

$$\log K = \frac{E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}}{0.03}$$

$$K = 10^{36.6}$$

So, the free enthalpy ΔG° is equal to:

$$\Delta G^\circ = -8.32 \cdot 293 \cdot \ln 10^{36.6}$$

$$\Delta G^\circ = -205 \text{Kj. mol}^{-1} \text{at } 20^\circ\text{C}$$

Therefore, the reaction is spontaneous and quantitative, in addition to zinc is the best cement for copper (Karavsteva, 2005). The recovery efficiency of copper is almost 100%.

To remove the lead always increases the pH by the solution of the sodium phosphate to a value of 3.7. A white precipitate of $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ is recovered with an excellent yield of 98.11%.

At this stage, we still have zinc and nickel. It is clear that the log $S = f(\text{pH})$ curves of these two metals are almost superimposed in the pH range of 0–9, so we will base on the second part where the pH is between 9 and 14. Part zinc is formed of hydrocomplexes and redissolves in the solution while nickel does not redissolve. So the pH will be increased by the phosphates until the appearance of a white precipitate gray "it is the precipitate of nickel and zinc"; the pH is increased by soda to $\text{pH} = 13.13$, a clear green precipitate of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ is filtered and the solution becomes colorless. To precipitate the zinc by the phosphates, the medium is acidified to $\text{pH} = 6.39$ by adding the phosphates. The elimination efficiency of nickel and zinc is 99% and 100% successively.

4. Conclusion

This research work proposes a valorization of electroplating sludge to recover metals and protect our environment. The sludge acid leaching, followed by diffusion dialysis, allowed to recover the leaching acid excess, novelty of this research, and to isolate heavy metals mixture in the retentate compartment. These latter were selectively separated by precipitation – cementation.

- The diffusional dialysis gave us excellent recovery yields of acids and leach bases which can be easily recycled. Under our conditions, the following percentages can be recovered:
- 43.65% sulfuric acid without stirring after 48 h.

- 42.05% by successive dialysis without agitation after 14 h.
- 90.21% with stirring after 48 h.
- 85.42% by successive dialysis with agitation after 14 h.

This operation allows us to recycle the excess acid; to reduce the cost of treatment of the sludge and to avoid the step of neutralization by a base. It is a simple, elegant and cost effective clean technology. It could open serious perspectives for pollution prevention.

After recovering the excess leaching acid, the metals: iron, chromium, nickel, lead and zinc were recovered by phosphate precipitation in a suitable pH for each metal. Copper has been recovered by zinc cementation because it cannot be separated by phosphates alone.

The separation of the industrial waste sludge by precipitation and cementation gives us excellent yields: 100% copper, 100% zinc, 99% nickel, 98, 11%, lead, 84.6% iron and 78.46% of chromium.

The calculations and the thermodynamic predictions made it possible to predict the optimal conditions of the separation. They also allow significant savings in unnecessary laboratory testing.

References

- Amaral, F.A.D., Santos, V.S.D., Bernardes, A.M., 2014. Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching. *Miner. Eng.* 60, 1–7.
- Amrane, Chahrazad, Lalmi, A., Bouhidel, K.-E., 2017. Coupling diffusion dialysis with precipitation – cementation to separate and recover nitric acid, Cu^{++} , Zn^{++} and Pb^{++} from the wastewater of a brass pickling bath. *Int. J. Global Warming* 11 (3), 337–357.
- Bouhidel, K.-E., Rumeau, M., 2000. Comparison of the electro-dialytic properties on NiSO_4 and NiCl_2 : influence of the salt nature in electro-dialysis. *Desalination J.* 132 (13), 195–197.
- Crini, G., Badot, P.M., 2007. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées* (in French). Besançon, France.
- Feng, L., Yang, X., Shen, Q.F., Xu, M., Jin, B., 2007. Pelletizing alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores. *Hydrometallurgy* 89 (3–4), 305–310.
- Franco, P.E., Veit, M.T., Borba, C.E., Gonçalves, G.D.C., Regina, M., Fagundes-Klen, Bergamasco, R., Silva, E.A.D., Suzuki, P.Y.R., 2013. Nickel(II) and zinc(II) removal using Amberlite IR-120 resin: ion exchange equilibrium and kinetics. *Chem. Eng. J.* 221, 426–435.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of metal ions from waste water: A Review. *Environ. Manag. J.* 92 (3), 407–418.
- Huyen, Pham T., Dang, T.D., Tung, Mai T., Nguyen, T.T., Huyen, T.A., Green, Roy, S., 2016. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. *Hydrometallurgy* 164, 295–303.
- Jandova, J., et al., 2005. Separation of copper and cobalt - nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules. *Hydrometallurgy Journal* 77, 75–79.
- Karavsteva, M., 2005. Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminum. *Hydrometallurgy Journal* 76, 49–152.
- Kim, J.-Y., Shin, C.-H., Choi, H., Bae, W., 2012. Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation. *Sep. Purif. Technol.* 90, 64–68.
- Li, X.D., Poona, C.S., Suna, H., Lo, I.M.C., Kirk, D.W., 2001. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *J. Hazard. Mater.* 82 (3), 215–230.
- Li, W., Zhang, Y., Huang, J., Zhu, X., Wang, Y., 2012. Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis. *Sep. Purif. Technol.* 96, 44–49.
- Luo, J., Wu, C., Wu, Y., Xu, T., 2010. Diffusion dialysis of hydrochloride acid at different temperatures using PPO-SiO₂ hybrid anion exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 347 (1–2), 240–249.
- Malviya, R., Chaudhary, R., 2006. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *J. Hazard. Mater.* 137 (1), 207–217.
- Matis, K.A., Lazaridis, N.K., Zouboulis, A.I., 2005. A hybrid flotation -microfiltration process for metal ions recovery. *J. Membr. Sci.* 247 (1–2), 29–35.
- Miskufova, A., Havlik, T., Lanbertova, M., Ukasik, M., 2006. Hydrometallurgical route for copper, zinc and chromium recovery from galvanic sludge. *Acta Metallurgica Slovaca J.* 12, 293–302.
- Palaty, Z., Bendova, H., 2009. Separation of $\text{HCl} + \text{FeCl}_2$ mixture by anion-exchange membrane. *Sep. Purif. Technol.* 66 (1), 45–50.
- Poon, C.S., Chen, Z.Q., Wai, O.W.H., 2001. The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes. *J. Hazard. Mater.* 81 (1–2), 179–192.
- Prabhu, S.V., Baskar, R., 2015. Kinetics of heavy metal biosolubilization from electroplating sludge: effects of sulfur concentration. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 58 (2), 185–194.
- Salhi, R., Bouhidel, K.-e., 2005. A rigorous calculation method for determining potential-ph diagrams in metal-ammonia-water systems. *Asian J. Chem.* 17 (1), 245–258.
- Selby, J., Twidwell, L.G., 2006. Universal Dynamics Ltd.
- Silva, M.A.R., Mater, L.M.M., Souza-Sierra, X.R., Corrêa, A., Sperb, R., R, C.M., 2007.

- Small hazardous waste generators in developing countries: use of stabilization/solidification process as an economic tool for metal wastewater treatment and appropriate sludge disposal. *J. Hazard. Mater.* 147 (3), 986–990.
- Sua, Ruijing, Liang, Bo, Guan, J., 2016. Leaching effects of metal from electroplating sludge under phosphate participation in hydrochloric acid medium. *Procedia Environ Sci* 31, 361–365.
- Tu, Y.-J., Chang, C.-K., You, C.-F., Lou, J.-C., 2010. Recycling of Cu powder from industrial sludge by combined acid leaching, chemical exchange and ferrite process. *J. Hazard. Mater.* 181 (1–3), 981–985.
- Twidwell, L.G., Dahnke, D.R., 2001. Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value. *Review. Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 1 (2), 76–88.
- Wang, Y., Zhou, C.S., 2002. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. *Hydrometal. J.* 63 (3), 225–234.
- Wang, L.P., Ponou, J., Matsuo, S., Okaya, K., Dodbiba, G., Nazuka, T., Fujita, T., 2013. Integrating sulfidization with neutralization treatment for selective recovery of copper and zinc over iron from acid mine drainage. *Miner. Eng. J.* 45, 100–107.
- Xu, J., Fu, D., Lu, S., 2009. The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminium oxidation solution by diffusion dialysis. *Sep. Purif. Technol.* 69 (2), 168–173.
- Xu, Wei, Liu, Wei, Zhu, Haochen, Xu, Jingcheng, Li, Guangming, Fu, Dan, Luo, L., 2015. Highly selective copper and nickel separation and recovery from electroplating sludge in light industry. *Pol. J. Environ. Stud.* 24 (1), 367–374.
- Zou, X., Zhu, G., Guo, H., Jing, X., Xu, D., Qiu, S., 2009. Effective heavy metal removal through porous stainless-steel-net supported low siliceous zeolite ZSM-5 membrane. *Micro. Meso. Mater. J.* 124 (1–3), 70–75.

Coupling diffusion dialysis with precipitation – cementation to separate and recover nitric acid, Cu⁺⁺, Zn⁺⁺ and Pb⁺⁺ from the wastewater of a brass pickling bath

Chahrazad Amrane, Afaf Lalmi and
Kamel-Eddine Bouhidel*

Laboratory of Chemistry and Environmental Chemistry LCCE,
Faculty of Sciences,
Hadj Lakhdar University,
05000 Batna Algeria,
Email: amcha82_ya@hotmail.fr
Email: afaf-eau@hotmail.com
Email: bouhidel@lycos.com
*Corresponding author

Abstract: This research work applies a clean technology to treat the concentrated wastewater of used HNO₃ issued from brass pickling in a large industrial plant. According to the literature this topic was rarely studied. In this study a hybrid process is applied to separate the mixture of nitric acid and dissolved metals (Cu⁺⁺, Zn⁺⁺ and Pb⁺⁺). In order to do that diffusion dialysis is conducted first to separate, purify and recycle the HNO₃ excess, then selective precipitation of Pb⁺⁺ as Pb₃(PO₄)₂ is carried out at low pH, next, cementation of Cu by Zn from the mixture Cu⁺⁺/Zn⁺⁺ is conducted, and finally, the remaining is a pure solution of Zn(NO₃)₂. The new provisional calculation tools and software, important part of this work, have facilitated these processes. Excellent laboratory scale results have been obtained. They represent an efficient alternative to the destructive process based on HNO₃ neutralisation and metallic hydroxides sludge precipitation which has serious drawbacks such as loss of the expensive acid, pollution by nitrates, consumption of alkalis and production of a problematic sludge (filtration, storage, fate).

Keywords: brass pickling bath; nitric acid; diffusion dialysis; metals recovery; cementation; plating industry.

Reference to this paper should be made as follows: Amrane, C., Lalmi, A. and Bouhidel, K-E. (2017) 'Coupling diffusion dialysis with precipitation – cementation to separate and recover nitric acid, Cu⁺⁺, Zn⁺⁺ and Pb⁺⁺ from the wastewater of a brass pickling bath', *Int. J. Global Warming*, Vol. 11, No. 3, pp.337–357.

Biographical notes: Chahrazad Amrane has a Magistere in Water Chemistry and is a Lecturer of analytical and electro chemistry at the Faculty of Sciences, Hadj Lakhdar University Batna Algeria. She is a PhD candidate. Her research interests focus on heavy metals analysis (ASV), removal and recovery (IEX, membranes, electrochemical...) in the electroplating industry, the ionic metals speciation in water and sediments.

Afaf Lalmi is a Master in Water Chemistry and is a PhD candidate at the Faculty of Sciences, Hadj Lakhdar University Batna Algeria. Her research interests are heavy metals removal and recovery. Her current PhD thesis focuses on lead acid batteries wastewater. Lead removal is her specific topic where she compares selective precipitation, ion exchange (IEX) and electrodeionisation (EDI).

Kamel-Eddine Bouhidel is a Professor at the Faculty of Sciences, Hadj Lakhdar University in Batna Algeria. He has a PhD from Montpellier University (France, 1987, electrodialysis). His research interests are industrial water and wastewater, electro membrane, membrane, desalination and drinking water processes (applications and fundamental). He has oral presentations in ICOM 93, 96, 2005 and 2014. He has obtained the 2014 Algerian research award. He is member of the editorial board of the *Algerian Chemical Society Journal*. He is responsible of the Bachelor-Master-PhD program of 'water chemistry'. EDI, CDI, ED, NOM fractionation, amino acids recovery and heavy metals removal are his current research topics.

This paper is a revised and expanded version of a paper entitled 'Nitric acid – metals waste waters from a brass pickling used bath: separation, purification and recycling by a hybrid process diffusion dialysis – selective physico-chemical methods' presented at 2nd International Conference on Recycling and Reuse 2014 (R&R, 2014), Istanbul, Türkiye, 4–6 June 2014.

1 Introduction

1.1 *The plating and surface finishing industry and its wastes*

It is not possible to imagine a steel making, electronic, metallurgical or aerospace industry without a surface finishing operation. The main objectives of this industry are the enhancement of the aspect, protection from corrosion, and finding new surface properties (electrical, magnetic, optical). Even ceramics, uranium and polymers are plated metals. Surface preparation (degreasing, pickling) becomes compulsory before coating. Intermediary rinsing is necessary. The pickling solutions and the concentrated wastewater of this industry constitute the main sources of pollution with heavy metals, cyanides, hexavalent chromium and tens of other chemicals. Therefore, it is a very polluting and water consuming industry with complex wastes which need efficient and clean treatment technologies. In spite of the progress made in pollution prevention campaigns so far, the plating and surface finishing wastewater problem remains a serious challenge.

1.2 *The environmental problem*

In the forties and the fifties there was a rapid development of military and car industries. It was the bright metal plating era. The resulting wastewater, polluted with CN-, Cr (VI) and metals was treated with redox detoxification, followed by metal hydroxides precipitation process. This conventional treatment has been used since then in many countries. Minamata catastrophe in Japan was one of the shocks that showed the serious hazardness of heavy metals. The accumulation of phenomenal quantities of toxic metallic sludge in the US became a social problem which obliged the US authorities to apply new

pollution prevention strategies and to create the Environmental Protection Agency (EPA). Severe laws (RCRA, LAND BAN, and F006) obliged American plating industry to reduce wastes.

New ideas (waste minimisation, zero discharge) and clean technologies (membrane processes, evaporation) were applied with slight improvements. From this day forward, we assist a new and dynamic vision. Our research team has developed a laboratory scale clean technology in an aim to efficiently diminish the problems of pollution from plating and surface finishing industry.

1.3 The review of technologies

- The detoxification of CN⁻ and Cr(VI) (Crini and Badot, 2007), and metal precipitation are the basic improvement techniques (Nielsen et al., 1997; Kim and Lee, 1999). In the seventies and eighties, some techniques were developed.
 - a The new rinsing techniques (more than 50% of water economy).
 - b Online redox reactor with high kinetics, full control and automation.
 - c The successful substitution of cyanides with less toxic chemicals. However the replacement of hexavalent chromium (hard plating) was always a serious electrochemical challenge.
- The membranes and desalination technologies: modern electroplating and surface finishing industries practice pollution prevention via recycling and recovery techniques based on desalination and membrane processes such as diffusion dialysis (DD) (Tongwen and Weihua, 2003), electrodialysis (Bouhidel and Rumeau, 2000, 2004), microfiltration (Matis et al., 2005), ultrafiltration (Fu and Wang, 2011; Vijayalakshmi et al., 2008), nanofiltration (Murthy and Chaudhari, 2009), reverse osmosis (Zou et al., 2009), liquid membranes (Ahmada et al., 2011), ion exchange resins (Abdelwahab et al., 2013; Franco et al., 2013), distillation, evaporation, crystallisation, and so on. Reduction of water consumption, pollution prevention and recoveries are the main advantages. These ideas are not new because in Western Europe, USA and Japan clean technologies are well established. In spite of their inconveniences (membrane fouling, corrosion, durability, cost) many success stories exist. However, in many countries efforts are necessary to diffuse knowledge and convince industrials through universities and researchers.

Our laboratory (Bouhidel and Salhi, 1998; Bouhidel and Rumeau, 2000, 2004b; Salhi and Bouhidel, 2005) focuses on these clean technologies.

1.4 The DD by proton leakage

Up to now, various methods have been applied to process and recover the concentrated acid wastes (Luo et al., 2011b). Cooling and crystallisation, thermal decomposition, evaporation and crystallisation, ion exchange, solvent extraction, distillation and electro-membrane, as well as the direct neutralisation with alkalis were all applied. But several obstacles still hinder their development and application, such as Luo et al. (2011b) the high cost of equipment, high consumption of energy and alkalis, and the environmental pollution. Meantime, the DD, a simple membrane technique has been applied to recover

almost all types of inorganic acids such as sulphuric acid (Xu et al., 2009a; Li et al., 2012), hydrochloric acid (Palaty and Bendova, 2009; Luo et al., 2010), phosphoric acid (Kim et al., 2012), fluoride acid (Tongwen and Weihua, 2003), and nitric acid (Lan et al., 2011; Palaty and Bendova, 2011a).

This soft technique based on the diffusion of ions through an ion-exchange membrane followed by proton leak gives excellent recovery efficiency and a lower cost compared to other techniques.

The DD is therefore a well-established process to recover strong acids (HCl, H₂SO₄ and HNO₃) from waste concentrated solutions (Luo et al., 2011b). The DD main application is the metals pickling solution regeneration after saturation. Most DD academic papers are devoted to ferrous metals pickling wastewater. They focus on the HCl and H₂SO₄ (Luo et al., 2011b; Xu et al., 2009a; Li et al., 2012; Palaty and Bendova, 2009; Luo et al., 2010, 2011a; Zhuang et al., 2013; Wang et al., 2013a; Zhang et al., 2012), recovery and recycling. However, the HNO₃ remains much less studied (Luo et al., 2011b), In fact and in spite of the copper and copper alloys (brass) industrial importance and despite the nitric acid higher cost and its environmental concerns; the spent mixture HNO₃/metal ions issued from Cu alloys pickling and polishing operations are poorly investigated. The HNO₃ DD recovery investigations remain limited to some mixtures of HNO₃/Fe⁺⁺ (Palaty and Bendova, 2011a), HNO₃/Na⁺ (Palaty and Bendova, 2011b), HNO₃/titanium (Tongwen and Weihua, 2003), HNO₃/Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, K⁺ (Lan et al., 2011). Even an important DD review ((Luo et al., 2011b) does not cite many HNO₃ examples.

The DD separation of the mixture HNO₃/brass heavy metals (Cu, Zn and Pb) is then an original study. This paper deals with this separation. It is not limited to HNO₃ DD, but aims to solve globally this industrial problem. The second part of the paper studies the metal ions separation in the remaining dialyzed solution.

1.5 Selective precipitation of metals

Selective precipitation and solubilisation is a well-established hydro metallurgical process. It was very often used for its simplicity, efficiency and especially its low cost. The series of papers at Montana Tech (Twidell, 1986; Twidell and Dahnke, 1988) are some excellent examples. The new provisional calculation tools and software have facilitated these processes.

Wang and Zhou (2002) used selective precipitation to separate iron (III) from copper and zinc by the addition of sodium carbonate. Jandova et al. (2005) selectively separated copper and nickel-cobalt from a solution of manganese. They used (NH₄)₂S to precipitate CuS at pH = 1 and NiS-CoS at pH = 3. They recovered 98% of these metals. The precipitation by S⁻ (Fukuta et al., 2006; Wang et al., 2013b) was also a largely used process.

In addition to the hydroxides, carbonates and sulphides, Twidwell (Twidell and Dahnke, 1988, 2001; Twidell, 1986) used phosphates to separate metals. The metal phosphates are characterised by their high pKs, a good crystallisation and an excellent filterability.

This research work investigates the Pb⁺⁺ precipitation by phosphate anions in an acidic solution medium. The theoretical previsions (Hydra Medusa free software and specific numerical calculations) permit an excellent precipitation optimisation. The remaining Cu⁺⁺ – Zn⁺⁺ acidic solution will give a good copper cementation by Zn.

1.6 The cementation process

The cementing is an old and widely used technique to recover copper and noble metals. It is a simple and effective method based on the redox potential difference. Iron (Miskufova et al., 2006; Djoudi et al., 2007), and zinc (Ahmed et al., 2011; Mubarak et al., 2004) are largely used. Aluminium is also used (Karavsteva, 2005) but its passivation layer precipitation easiness limit its application. We choose the evident Zn method.

Finally this paper proposes a global and clean solution to solve an industrial problem (brass pickling wastewater):

- separation of HNO_3 from Cu^{++} , Zn^{++} and Pb^{++} by DD which is a poorly investigated topic in academic papers
- a simple clean and economic chemical separation of the three ions Cu^{++} , Zn^{++} and Pb^{++} .

The research work deals with an important tap manufacturing plant which uses conventional wastewater treatments (neutralisation and precipitation with metallic hydroxide sludge production and nitrate rejects).

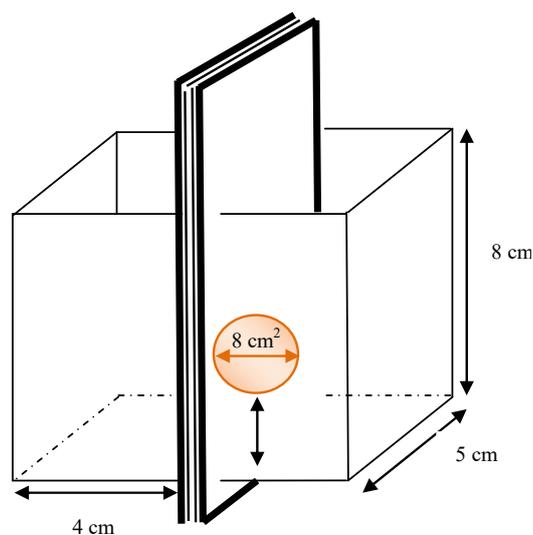
The practical originality of this research is to convince Algerian local decision-makers to improve water treatment and to apply pollution prevention technologies.

2 Materials and methods

2.1 Materials

- pH-meter model: inolab series WTW
- spectroscopy of atomic absorption (SAA) « SHIMADZU »
- UV-visible spectrophotometer « SHIMADZU UV-1700 ».

Figure 1 Experimental device of DD (see online version for colours)



2.2 Experimental DD set up (Figure 1)

The Plexiglas experimental set up is composed of two agitated compartments (retentate and dialysate) separated by an AMX Neosepta anion exchange membrane. The membrane active area is 8 cm^2 and the used volume is 130 ml for each.

2.3 The membrane preparation

The membrane stabilisation cycle removes impurities through the following steps:

- immersion for one hour in a 0.1N NaOH solution (200 ml per gram of membrane)
- rinsing with distilled water (one litre per gram) and wiping both sides
- immersion for one hour in a 0.1N HCl solution (200 ml per gram of membrane)
- rinsing with 1 M NaCl solution (one litre per gram) and wiping both sides.

This cycle was performed twice and the membrane was equilibrated for 24 hours in the HNO_3 treated solution.

2.4 Procedure of the complete hybrid process

We can summarise the processing steps in the following charts (Figures 2 and 3):

Figure 2 Procedure of separation of metals by selective precipitation by phosphates

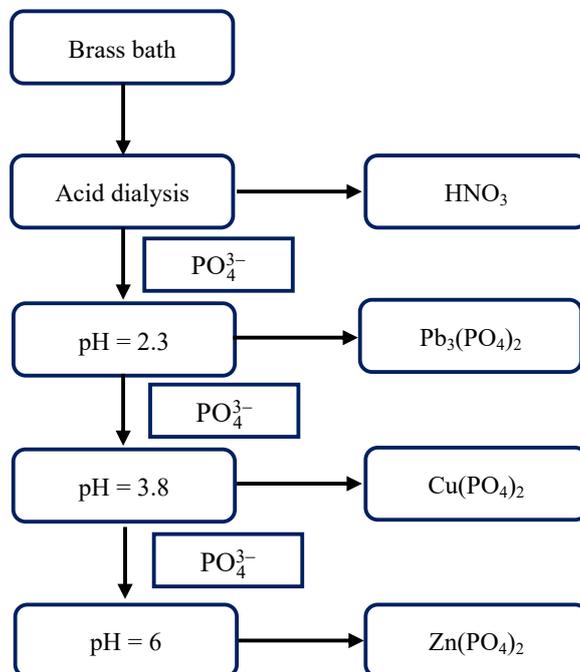
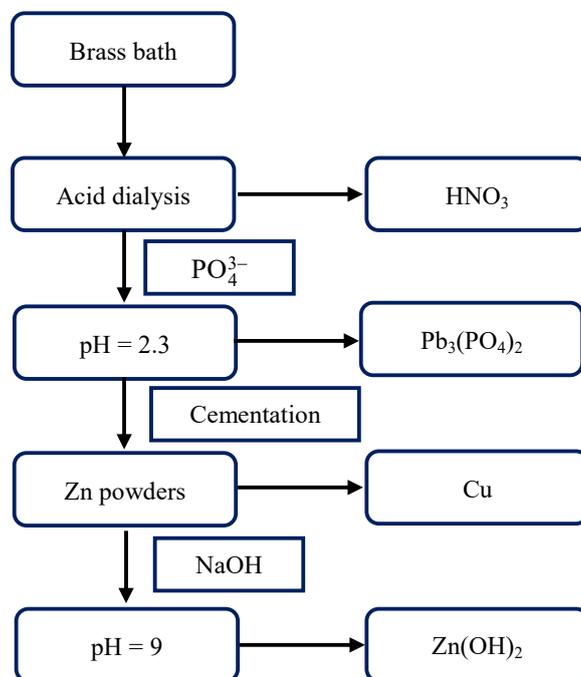


Figure 3 Procedure of separation of metals by selective precipitation by phosphates and cementation

The treatment procedure of the brass pickling bath waste water is divided into two parts. The first step is the recovery of nitric acid by DD and the second is the separation of the three metals (Cu, Pb and Zn). Continuous pH measurements and final titrations have been carried out to evaluate the acid dialysis efficiency.

The metals analysis was performed by the atomic absorption spectroscopy and visible spectrophotometer.

Theoretical, numerical and graphical ($\log S = f(\text{pH})$) methods were used to predict the cementation and precipitation optimal conditions.

3 Results and discussion

This part is an experimental, numerical and computational investigation of the HNO₃/Cu⁺⁺, Zn⁺⁺, Pb⁺⁺ mixture separation. The synthetic spent liquor is issued from the brass leaching by nitric acid. The brass piece characterisation, the HNO₃ DD, the Pb⁺⁺ precipitation optimisation (numerical and experimental) and the Cu cementation constitute the main parts of this paragraph.

3.1 The brass piece characterisation

The brass analysis results are presented in Table 1.

This synthetic piece of brass is dissolved in a nitric acid excess. The resulting solution simulates the industrial pickling bath.

Table 1 Composition of a brass piece (m = 1.5484 g.)

	<i>Metal mass (mg)</i>	<i>Percentage %</i>
Copper	1,011.4	65.32
Zinc	509.1	32.88
Lead	27.8	1.8

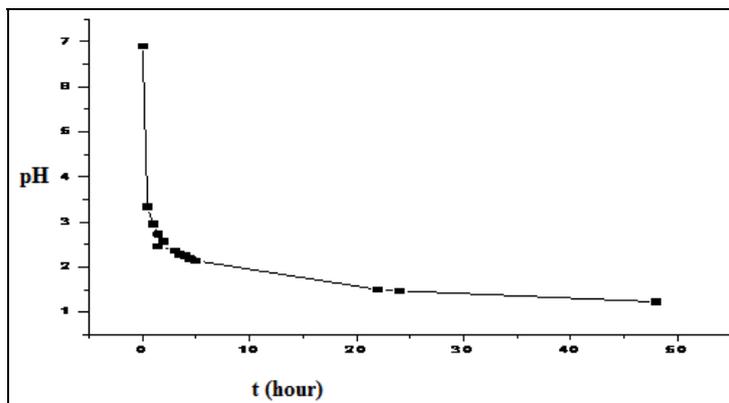
The composition of the synthetic bath to dialyze is given in the Table 2.

Table 2 Concentration of the species in the brass pickling bath

	<i>Copper</i>	<i>Zinc</i>	<i>Lead</i>	<i>[HNO₃] initial</i>	<i>[HNO₃] in compartment 2</i>
Concentration (mol/l)	0.03	0.015	$2 \cdot 10^{-4}$	0.1044	0.05

3.2 DD of the synthetic mixture HNO₃/Cu⁺⁺, Zn⁺⁺, Pb⁺⁺

The first run investigates the DD behaviour of a pure nitric acid synthetic solution (HNO₃ initial concentration is 0.2 mol/L). The following Figure 4 presents the pH – time plots of the dialysate compartment.

Figure 4 pH – time plots of the dialysate compartment in the two compartments cell HNO₃/distilled H₂O

The DD run duration is 48 hours. The main results of this experiment are summarised in the following Table 3.

Table 3 Variation of the studied parameters in compartments during the dialysis of an HNO₃ solution in the system HNO₃/H₂O distilled

<i>Compartments</i>	<i>Time (hour)</i>	<i>pH</i>	<i>[HNO₃] recovered (M)</i>	<i>Efficiency</i>
1	0	0.87	0.089	44.5%
	48	1.08		
2	0	6.9		
	48	1.23		

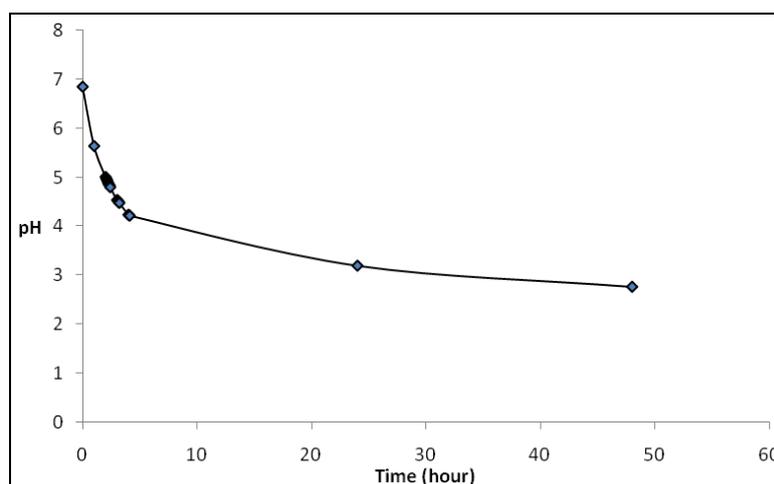
The expected yield is 50% (symmetrical cell). After 48 hours the DD cell is not yet equilibrated. The cell compartments contain respectively 55.5 and 44.5% of the initial HNO_3 .

Table 4 Variation of the studied parameters in the two compartments during the brass solution dialysis

Compartments	Time (hour)	pH	$[\text{HNO}_3]$ recovered (M)	Efficiency
1	0	1.45	0.05	47.86% of initial quantity. 98% of the acid excess
	48	2.65		
2	0	6.85		
	48	2.77		

In a second run, we dialyzed the synthetic brass solution (Figure 5).

Figure 5 Evolution of the pH of dialysate during the dialysis of a solution of HNO_3 in the system HNO_3 (brass pickling)/distilled H_2O (see online version for colours)

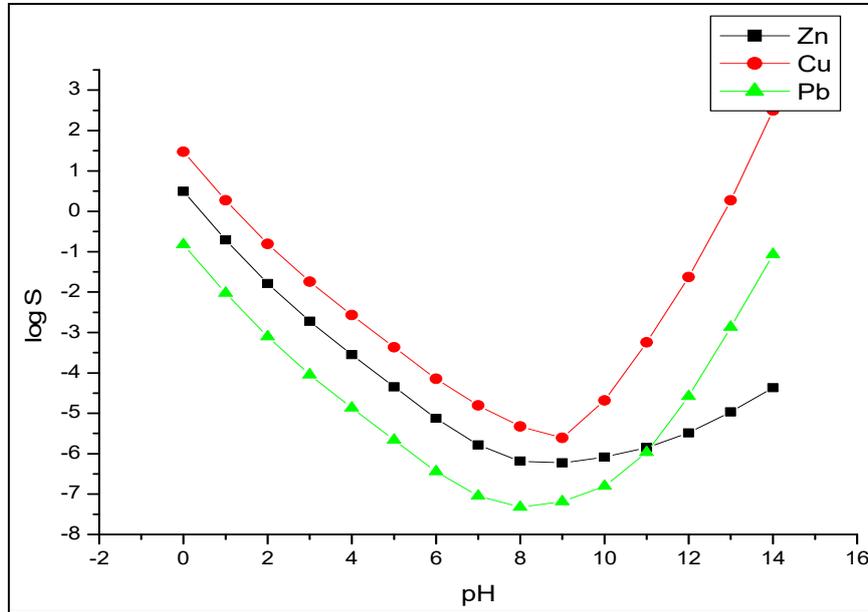


The DD permits to recover more than 90% of the nitric acid excess. The heavy metals leakage to the dialysate is negligible. The recycling of nitric acid in the pickling bath is largely feasible. The efficiency calculations and explanations are in the annex.

Similar investigations on HCl , H_2SO_4 and HNO_3 have shown excellent acid recovery efficiencies by DD (Oh et al., 2000). Many other examples exist (Xu et al., 2009b; Tongwen and Weihua, 2003). Specific studies on nitric acid give more than 85% efficiency (Tongwen and Weihua, 2003). The HF-HNO_3 DD in presence of Fe gave a HNO_3 recovery exceeding 100% (Oh et al., 2000; Xu et al., 2009b).

Metal leakage through DD membranes has been also studied. In this research work metal leakage has not been detected with nitric acid. However leakage is especially high with the HCl/Zn^{++} mixture and less with H_2SO_4 . These differences are explained by complex formation as $\text{Zn}(\text{Cl})_4^-$. Nitrate ion does not form any metallic complex which explains these differences (Oh et al., 2000; Xu et al., 2009b).

Figure 6 Diagram log solubility versus of pH for copper, zinc and lead in phosphates medium (see online version for colours)



3.3 Separation of metals by phosphates selective precipitation

3.3.1 Theoretical, numerical and graphical optimisation

Thermodynamic predictions:

- Do lead ions precipitate selectively as insoluble phosphates $Pb_3(PO_4)_2$ from the ternary mixture Cu^{++} , Zn^{++} and Pb^{++} ?
- What are the optimal separation conditions to precipitate entirely Pb^{++} without any Cu^{++} and Zn^{++} precipitate?

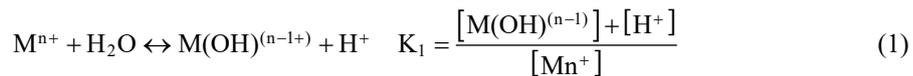
Accordingly to the ΔpK_s phosphates precipitation data it seems possible. However, precise calculations and experimental verifications are necessary.

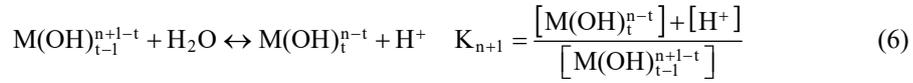
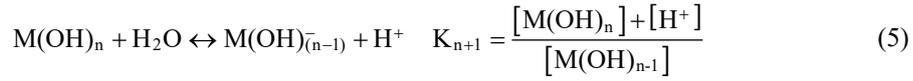
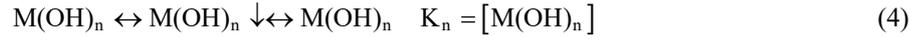
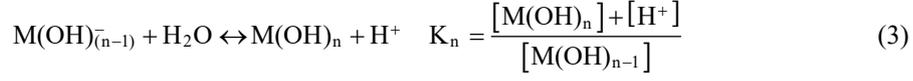
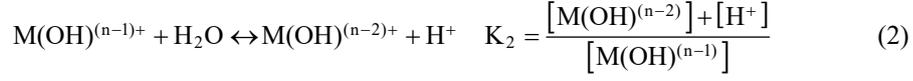
The following calculations aim to plot the $Log S = f(pH)$ curves. The curves comparisons help to determine the optimal pH.

To selectively precipitate metals, it is necessary to plot the $Log S$ curve depending on pH. Reactions and the following calculations are used to layout these curves:

The main equations are based on the different equilibrium thermodynamics equations and the mass balances.

- The hydro complexes equilibrium:





From the equation of mass conservation, we have:

$$\begin{aligned} [\text{M}^{n+}]_T &= [\text{M}^{n+}]_L \cdot [\text{M(OH)}^{n-1}] + \dots + [\text{M(OH)}_{n-1}] + \dots + \text{M(OH)}_t^{n-t} \\ [\text{M}^{n+}]_T &= [\text{M}^{n+}]_L \cdot \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \dots + \frac{K_1 K_1 + \dots + K_1 \dots K_1}{[\text{H}^+]} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{Donc : } [\text{M}^{n+}]_T = [\text{M}^{n+}]_L \cdot \alpha_{\text{M(OH)}} \Rightarrow [\text{M}^{n+}]_L = \frac{[\text{M}^{n+}]_T}{\alpha_{\text{M(OH)}}} \quad (8)$$

Determination of α and $\log \alpha$ to the conditional constants pK'_s :

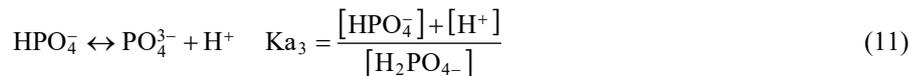
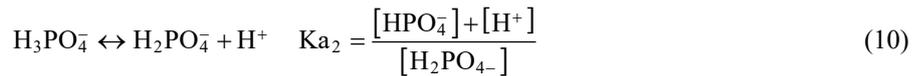
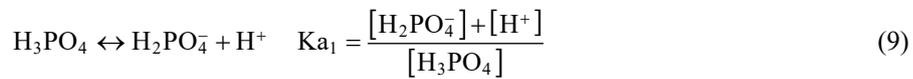
$$\alpha_{\text{M(OH)}} = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \dots + \frac{K_1 K_1 + \dots + K_n \dots K_t}{[\text{H}^+]}$$

$$\alpha_{\text{M(OH)}} = [1 + 10^{\text{PH} - \text{PK}_1} + \dots + 10^{\text{PH} - \text{PK}_1 - \dots - \text{PK}_t}]$$

$[\text{M}^{n+}]_T$ total concentration of metal

$[\text{M}^{n+}]_L$ concentration of free metal.

For the phosphoric acid we write:



$$\begin{aligned}
[\text{PO}_4^{3-}]_T &= [\text{PO}_4^{3-}]_L + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \\
[\text{PO}_4^{3-}]_T &= [\text{PO}_4^{3-}]_L + \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_L [\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_L [\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_L [\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \\
[\text{PO}_4^{3-}]_T &= [\text{PO}_4^{3-}]_L \left[\frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right]. \quad (12)
\end{aligned}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}]_T = [\text{PO}_4^{3-}]_L [1 + 10^{\text{pKa}_3 - \text{pH}} + 10^{\text{pKa}_2\text{pKa}_3 - 2\text{pH}} + 10^{\text{pKa}_1\text{pKa}_2\text{pKa}_3 - 3\text{pH}}]$$

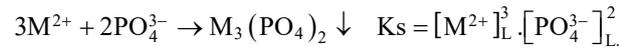
$$[\text{PO}_4^{3-}]_T = [\text{PO}_4^{3-}]_L \alpha_{\text{PO}_4} \rightarrow [\text{PO}_4^{3-}]_L = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_T}{\alpha_{\text{PO}_4}}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{\text{HPO}_4} &= 1 + 10^{12,4 - \text{pH}} + 10^{19,6 - 2\text{pH}} + 10^{21,7 - 3\text{pH}} \\
3\text{M}^{n+} + n\text{PO}_4^{3-} &\rightarrow \text{M}_3(\text{PO}_4)_n \quad K_S = [\text{M}^{n+}]_L^3 [\text{PO}_4^{3-}]_L^n \quad (13)
\end{aligned}$$

We replace (12) and (8) in (13), we obtain:

$$K_S = \frac{[\text{M}^{n+}]_T^3 [\text{PO}_4^{3-}]_T^n}{\alpha_{\text{MOH}^3} \alpha_{\text{HPO}_4}^n}$$

In our bath all metals are bivalent, therefore:



With part of this reaction, one can write solubility as follows:

$$S = [\text{M}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{M}^{2+}]_T / 3 = [\text{PO}_4^{3-}]_T / 2.$$

$$[\text{M}^{2+}]_T = 3S \text{ et } [\text{PO}_4^{3-}]_T = 2S$$

$$K_S = \frac{[\text{M}^{n+}]_T^3 [\text{PO}_4^{3-}]_T^n}{\alpha_{\text{MOH}^3} \alpha_{\text{HPO}_4}^n} \rightarrow K_S = \frac{(3S)^3 (2S)^2}{\alpha_{\text{MOH}^3} \alpha_{\text{HPO}_4}^n}$$

$$\text{Log } S = 3/5 \text{ Log } \alpha_{\text{MOH}} + 2/5 \text{ Log } \alpha_{\text{HPO}_4} - 1/5 \text{ pK}_S - 0.406$$

- For copper:

$$\text{Log } S = 3/5 \text{ Log } \alpha_{\text{Cu(OH)}} + 2/5 \text{ Log } \alpha_{\text{HPO}_4} - 7.786$$

- For zinc:

$$\text{Log } S = 3/5 \text{ Log } \alpha_{\text{Zn(OH)}} + 2/5 \text{ Log } \alpha_{\text{HPO}_4} - 6.806$$

- For lead:

$$\text{Log } S = 3/5 \text{ Log } \alpha_{\text{Pb(OH)}} + 2/5 \text{ Log } \alpha_{\text{HPO}_4} - 9.106.$$

From these equations we have plotted the Log S curves as a function of pH to choose the optimal separation conditions for these three metals in the phosphate medium.

These curves allow us to choose the pH of the metal separation of three metals whatever their concentrations.

- Phosphates are added from pH about 2.3 to eliminate lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$. After filtration, the solution contains only zinc and copper.
- For separating copper and zinc, phosphate is added at pH 3.8 to remove the copper. After the filtration, phosphates were added until a pH about 6 to remove the zinc.

The metal phosphates are dense and easy to filter precipitates (Twidell, 1986; Twidell and Dahnke, 1988), this easy filterability needs ordinary Watman filters.

The metals analysis of the resulting solutions is shown in Table 5.

Table 5 Percentage of recovery of metals in the brass pickling bath by phosphate

	pK_s	Initial mass (mg)	The remaining mass (mg)	Efficiency
Lead II	43.5	6.21	≈ 0	$\approx 100\%$
Copper II	36.9	225.354	9.6625	91.25%
Copper II	32	13.436	5.19	86.61%

We can also use software (Hydra Medusa) to plot the curves of different chemical equilibriums and to trace the species distribution curves. The resulting solubility – pH diagrams are shown in the annex.

The recovered metal phosphate is a valuable resource for different industries. The zinc phosphate is widely used in paint pigments and anti-corrosive coatings. The copper phosphate in the fertilisers. The lead phosphate is especially used in the plastic industry and recently it was developed as a steel coating.

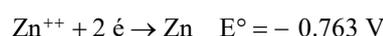
Metals can be removed by selective precipitation as metal oxides/hydroxides, sulphides, carbonates, and phosphates (Blais et al., 2008).

The numerical calculations of selective metals precipitation by phosphates has permitted to optimise the separation conditions (pH,...). These results have been confirmed experimentally and verified by the well established Hydra Medusa free software. Similar studies have already been carried out (Twidell, 1986; Twidell and Dahnke, 1988, 2001), however the brass pickling waste waters application seems quite original.

3.4 Separation by precipitation and cementation

It is also possible to recover copper using cementation by zinc after the precipitation of lead phosphate.

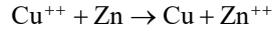
The cementation of copper II by the zinc is based on the reactions:



This reaction is spontaneous if ΔG° is negative

$$\Delta^\circ = -R T \ln k$$

The equilibrium constant of reaction:



$$K = \frac{[\text{Cu}][\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}][\text{Zn}]} = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$

At equilibrium, we can also write:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Zn}^{++}]$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cu}^{++}]$$

At equilibrium $E_1 = E_2$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0.03 \log \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0.03 \log K$$

$$\log K = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0.03}$$

$$K = 10^{36.6}$$

$$\Delta G^\circ = -8.32 * 293 * \ln 10^{36.6}$$

$$\Delta G^\circ = -205.44 \text{Kj.mol}^{-1} \text{ à } 20\text{C}^\circ$$

The very negative value of ΔG° clearly indicates that the reduction reaction of copper with zinc II occurs spontaneously.

Lead phosphate precipitation (previous method) was removed followed by addition of an excess amount of zinc (four times the amount of copper). A test was made at ambient temperature and another at 80°C temperature. The results are summarised in Table 6.

Table 6 Percentage of recovery of copper in the brass pickling bath by cementation:

<i>Initial mass of copper II (mg)</i>	<i>The mass remains of copper II (mg)</i>	<i>Percentage of elimination</i>	<i>Percentage of elimination T = 80°C</i>
991.557	255.56	74.23%	98%

The combination of the three methods, dialysis, precipitation and cementation has given an excellent efficiency and solved globally the industrial problem.

The literature confirms the excellent efficiencies by Zn cementation (Karavasteva, 2005; Ahmed et al., 2011).

We can compare every step of our recovery process with some literature examples Table 7.

Table 7 Literature examples of nitric acid recovery efficiencies by DD

<i>Procedure</i>	<i>Reference</i>	<i>Efficiency</i>	<i>Comment</i>
Dialysis of nitric acid	Tongwen and Weihua (2003)	85% of mixed (HNO ₃ + HF)	Applied to titanium metal processing
	Oh et al. (2000)	90% of HNO ₃	Study of Effects of metal ions on DD of inorganic acids
	Palaty and Bendova (2011a, 2011b)	Study of transport and possibility of separation of HNO ₃ from an HNO ₃ + Fe (NO ₃) ₃ mixture	Do not estimate any real application
Cementation of copper by zinc	Ahmed et al. (2011)	99%	Copper c is recovered from the sulphate solution of initial pH = 2 after 30 min.
	Karavasteva (2005)	Study and comparison of cementation of copper by Zn, Fe and Al.	the cementation of copper by zinc is more effective than cementation with iron and aluminium
Selective precipitation of metals by phosphates	Twidell and Dahnke (1988)	Excellent separation of Fe and Cr from metal hydroxide sludges	Filterability of metal phosphates

4 Conclusions

This research work has investigated the separation and purification of the mixture HNO₃/Cu⁺⁺/Zn⁺⁺/Pb⁺⁺ issued from a spent brass pickling bath. The DD is a well established process to recover strong acids; however this brass specific problem has not been previously studied.

The final aim was to solve this industrial problem by a clean technology, applying the zero discharge, resource recovery and environmental protection principles.

The main results are summarised in the following:

- The DD first step permits to recover more than 90% of the spent nitric acid with a high purity because of the absence of any metal leakage.
- The Pb⁺⁺, Cu⁺⁺ and Zn⁺⁺ selective precipitation in acidic medium was very successful by the Twidell phosphate method. The excellent separation and filterability are remarkable.
- This optimal separation has been permitted by numerical and computer calculations previsions and the free software Hydra Medusa application. The solubility – pH diagrams are the final and very useful result.
- The cementation of Cu is an excellent substitute to its phosphate precipitation. As expected the cementation by Zn was excellent at 80°C. The remaining solution contains only ZnNO₃, a valuable chemical.

The practical originality of this research is to convince Algerian local decision-makers to improve water treatment and to apply pollution prevention technologies.

Acknowledgements

This work was supported by the CNEPRU Program of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS).

References

- Abdelwahab, O., Amin, N.K. and El-Ashtoukhy, E-S.Z. (2013) 'Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin', *Journal Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 91, No. 1, pp.165–173.
- Ahmada, A.L., Kusumastutia, A., Dereka, C.J.C. and Ooia, B.S. (2011) 'Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: an overview on emulsion stabilization and destabilization', *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, No. 3, pp.870–882.
- Ahmed, I.M., El-Nadi, Y.A. and Daoud, J.A. (2011) 'Cementation of copper from spent copper-pickle sulfate solution by zinc ash', *Hydrometallurgy Journal*, Vol. 110, Nos. 1–4, pp.62–66.
- Blais, J.F., Djedidi, Z., Cheikh, B., Tyagi, R.D. and Mercier, G. (2008) 'Metals precipitation from effluents: review', *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive*, Vol. 12, No. 3, pp.135–149.
- Bouhidel, K-E. and Rumeau, M. (2000) 'Comparison of the electro-dialytic properties on NiSO₄ and NiCl₂: influence of the salt nature in electro-dialysis', *Desalination Journal*, Vol. 132, Nos. 1–3, pp.195–197.
- Bouhidel, K-E. and Rumeau, M. (2004) 'Ion-exchange membrane fouling by boric acid in the electro-dialysis of nickel electroplating rinsing waters: generalization of our results', *Desalination Journal*, Vol. 167, pp.301–310.
- Bouhidel, K-E. and Salhi, R. (1998) *Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment*, Vol. 97, pp.323–329, Walton, C.W. (ed.), Electrochemical Society Inc., Electrochemical Society Series, Pennington.
- Crini, G. and Badot, P.M. (2007) *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, Besançon, France (in French).
- Djoudi, W., Aissani-Benissad, F. and Bourouina-Bacha, S. (2007) 'Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments (review)', *Chemical Engineering Journal*, Vol. 133, Nos. 1–3, pp.1–6.
- Franco, P.E., Veit, M.T., Borba, C.E., Gonçalves, G.D.C., Regina, M., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R., da Silva, E.A. and Suzaki, P.Y.R. (2013) 'Nickel(II) and zinc(II) removal using amberlite IR-120 resin: ion exchange equilibrium and kinetics', *Chemical Engineering Journal*, Vol. 221, pp.426–435.
- Fu, F. and Wang, Q. (2011) 'Removal of metal ions from waste water', *A Review, Environmental Management Journal*, Vol. 92, No. 3, pp.407–418.
- Fukuta, T., Matsuda, H. and Seto, K.Y. (2006) 'Sulfuration treatment of electroplating waste water for selective recovery of copper, zinc et nickel resource', *Global Nest Journal*, Vol. 8, No. 2, pp.131–136.
- Jandova, J., Lisa, K., Vu, H. and Vranka, F. (2005) 'Separation of copper and cobalt – nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules', *Hydrometallurgy Journal*, Vol. 77, Nos. 1–2, pp.75–79.
- Karavasteva, M. (2005) 'Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium', *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 76, No. 1, pp.149–152.

- Karavsteva, M. (2005) 'Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminum', *Hydrometallurgy Journal*, Vol. 76, Nos. 1–2, pp.149–152.
- Kim, H.T. and Lee, K. (1999) 'Application of insoluble cellulose xanthate for the removal of heavy metals from aqueous solution', *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 16, No. 3, pp.298–302.
- Kim, J-Y., Shin, C-H., Choi, H. and Bae, W. (2012) 'Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation', *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 90, pp.64–68.
- Krishnan, E.R., Utrecht, P.W., Patkar, A.N., Davis, J.S.G.S. and Foerst, M.E. (1993) *Recovery of Metals from Sludges and Wastewaters*, Noyes Data Corporation, USA.
- Lan, S., Wen, X., Zhu, Z., Shao, F. and Zhu, C. (2011) 'Recycling of spent nitric acid solution from electro dialysis by diffusion dialysis', *Desalination Journal*, Vol. 278, Nos. 1–3, pp.227–230.
- Li, W., Zhang, Y., Huang, J., Zhu, X. and Wang, Y. (2012) 'Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis', *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 96, pp.44–49.
- Luo, J., Wu, C., Wu, Y. and Xu, T. (2010) 'Diffusion dialysis of hydrochloride acid at different temperatures using PPO-SiO₂ hybrid anion exchange membranes', *Journal of Membrane Science*, Vol. 347, Nos. 1–2, pp.240–249.
- Luo, J., Wu, C., Wu, Y. and Xu, T. (2011a) 'Diffusion dialysis processes of inorganic acids and their salts: the permeability of different acidic anions', *Separation and Purification Technology*, Vol. 78, No. 1, pp.97–102.
- Luo, J., Wu, C., Xu, T. and Wua, Y. (2011b) 'Diffusion dialysis-concept, principle and applications', *Journal of Membrane Science*, Vol. 366, Nos. 1–2, pp.1–16.
- Matis, K.A., Lazaridis, N.K. and Zouboulis, A.I. (2005) 'A hybrid flotation-microfiltration process for metal ions recovery', *Journal of Membrane Science*, Vol. 247, Nos. 1–2, pp.29–35.
- Miskufova, A., Havlik, T., Lambertova, M. and Ukasik, M. (2006) 'Hydrometallurgical route for copper, zinc and chromium recovery from galvanic sludge', *Acta Metallurgica Slovaca Journal*, Vol. 12, Special Issue No. 1, pp.293–302.
- Mubarak, A.A., El-Shazly, A.H. and Konsowa, A.H. (2004) 'Recovery of copper from industrial waste solution by cementation on reciprocating horizontal perforated zinc disc', *Desalination Journal*, Vol. 167, pp.127–133.
- Murthy, Z.V. and Chaudhari, L.B. (2009) 'Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model', *Chemical Engineering Journal*, Vol. 150, No. 1, pp.181–187.
- Nielsen, P.B., Christensen, T.C. and Vendrup, M. (1997) 'Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation', *Water Science and Technology*, Vol. 36, Nos. 2–3, pp.391–397.
- Oh, S.J., Moon, S-H. and Davis, T. (2000) 'Effects of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acids', *Journal of Membrane Science*, Vol. 169, No. 1, pp.95–105.
- Palaty, Z. and Bendova, H. (2009) 'Separation of HCl + FeCl₂ mixture by anion-exchange membrane', *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 66, No. 1, pp.45–50.
- Palaty, Z. and Bendova, H. (2011a) 'Dialysis of aqueous solutions of nitric acid and ferric nitrate', *Journal Chemical Engineering Processing*, Vol. 50, No. 2, pp.160–166.
- Palaty, Z. and Bendova, H. (2011b) 'Transport of nitric acid through anion-exchange membrane in the presence of sodium nitrate', *Journal of Membrane Science*, Vol. 372, Nos. 1–2, pp.277–284.
- Salhi, R. and Bouhidel, K-E. (2005) 'A rigorous calculation method for determining potential-pH diagrams in metal-ammonia-water systems', *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 17, No. 1, pp.245–258.
- Tongwen, X. and Weihua, Y. (2003) 'Industrial recovery of mixed acid (HF + HNO₃) from the titanium spent leaching solutions by diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes', *Journal of Membrane Science*, Vol. 220, Nos. 1–2, pp.89–95.

- Twidell, L.G. (1986) *EPA/600/S2-85/1288*, United States Environmental Protection Agency, USA.
- Twidell, L.G. and Dahnke, D.R. (1988) *EPN600/S2-88/019*, United States Environmental Protection Agency, USA.
- Twidell, L.G. and Dahnke, D.R. (2001) 'Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value', *Review The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, Vol. 1, No. 2, pp.76–88.
- Vijayalakshmi, A., Arockiasamy, D.L., Nagendran, A. and Mohan, D. (2008) 'Separation of proteins and toxic heavy metal ions from aqueous solution by CA/PC blend ultrafiltration membranes', *Separation and Purification Technology Journal*, Vol. 62, No. 1, pp.32–38.
- Wang, K., Xing, W., Zhong, Z. and Fan, Y. (2013a) 'Study on adsorption phenomenon of diffusion dialysis for acid recovery', *Separation and Purification Technology Journal*, Vol. 110, pp.144–149.
- Wang, L.P., Ponou, J., Matsuo, S., Okaya, K., Dodbiba, G., Nazuka, T. and Fujita, T. (2013b) 'Integrating sulfidization with neutralization treatment for selective recovery of copper and zinc over iron from acid mine drainage', *Minerals Engineering Journal*, Vol. 45, pp.100–107.
- Wang, Y. and Zhou, C.S. (2002) 'Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue', *Hydrometallurgy Journal*, Vol. 63, No. 3, pp.225–234.
- Xu, J., Fu, D. and Lu, S. (2009a) 'The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminium oxidation solution by diffusion dialysis', *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 69, No. 2, pp.168–173.
- Xu, J., Lu, S. and Fu, D. (2009b) 'Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165, No. 1, pp.832–837.
- Zhang, X., Li, C., Wang, X., Wang, Y. and Xu, T. (2012) 'Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foils wastewater: an integration of diffusion dialysis and conventional electro-dialysis', *Journal of Membrane Science*, Vols. 409–410, pp.257–263.
- Zhang, X., Wang, X., Li, C., Feng, H., Wang, Y., Luo, J. and Xu, T. (2013) 'A quantification of diffusion dialysis process: Single electrolyte system (sodium chloride solution)', *Separation and Purification Technology Journal*, Vol. 105, pp.48–54.
- Zhuang, J-X., Chen, Q., Wang, S., Zhang, W-M., Song, W-G., Wan, L-J., Ma, K-S and Zhang, C-N. (2013) 'Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: coupling of diffusion dialysis and electro-dialysis with bipolar membranes', *Journal of Membrane Science*, Vol. 432, pp.90–96.
- Zou, X., Zhu, G., Guo, H., Jing, X., Xu, D. and Qiu, S. (2009) 'Effective heavy metal removal through porous stainless-steel-net supported low siliceous zeolite ZSM-5 membrane', *Microporous and Mesoporous Materials Journal*, Vol. 124, Nos. 1–3, pp.70–75.

Annex

HYDRA MEDUSA (make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms) is free software available on internet which traces the diagrams of various chemical equilibriums in solution (<http://sites.google.com/site/chemdiagr/download>).

Using HYDRA MEDUSA we plotted the species distribution curves in phosphate medium. The curves represent that of Pb, Cu and Zn successively.

Figure 7 Diagram of species distribution of lead in phosphates medium (see online version for colours)

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 13.00 \text{ mM}$$

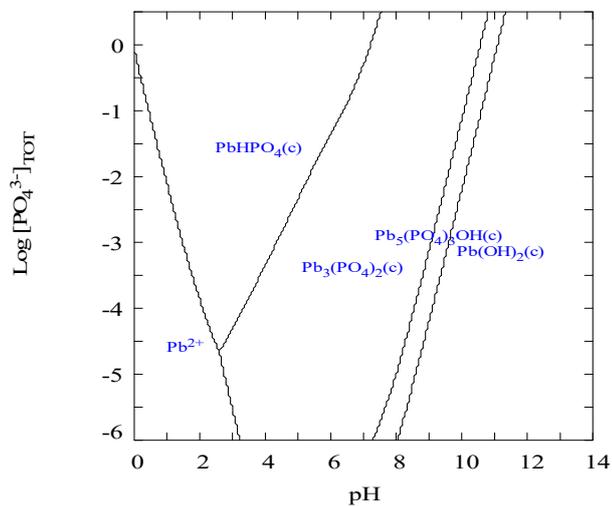


Figure 8 Diagram of species distribution of copper in phosphates medium (see online version for colours)

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.60 \text{ M}$$

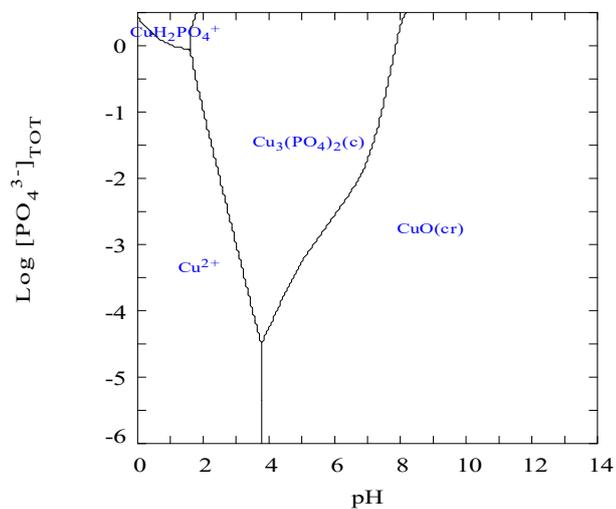
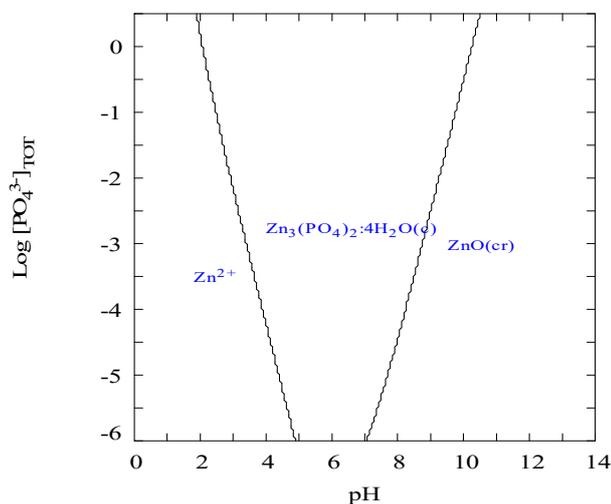


Figure 9 Diagram of species distribution of zinc in phosphates medium (see online version for colours)

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{TOT}} = 770.00 \text{ mM}$$



These curves confirm our calculations and the pH ranges of separation.

Annex 2

Calculation of DD efficiency (from Table 2)

The initial concentration of nitric acid is 0.1044 M and we recovered 0.05 M thus the efficiency is 47.86% of the initial quantity used for the brass pickling.

To calculate the excess of the nitric acid in our bath we use Table 2.

The nitric acid attacks the oxides layer formed on surface of piece and also attacks a quantity of metals, thus there are the following reactions:

- $\text{MO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{M}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ /MO is metal oxide
- $\text{Zn} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$
- $\text{Pb} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$

In the case of copper in fact the nitrates oxidise copper because of its high potential:

- $3\text{Cu} + 2\text{HNO}_3 + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{HNO}_3]_{\text{total}} = [\text{HNO}_3]_{\text{reacts}} + [\text{HNO}_3]_{\text{excess}}$
- $[\text{HNO}_3]_{\text{excess}} = [\text{HNO}_3]_{\text{total}} - [\text{HNO}_3]_{\text{reacts}}$

In our case, we dissolve the entire piece in the nitric acid. We can neglect the quantity of metal provided from oxides and we consider:

- $[\text{HNO}_3]_{\text{reacts}} = 2([\text{Zn}] + [\text{Pb}]) + 2/3 [\text{Cu}]$
- $[\text{HNO}_3]_{\text{reacts}} = 0.0535 \text{ M}$
- $[\text{HNO}_3]_{\text{excess}} = 0.051 \text{ M}$ and we recovered 0.05% that is about 98% of acid excess.

RESUME

Cette thèse de Doctorat a porté sur la prévention de la pollution par les métaux lourds dans l'industrie des traitements de surfaces, ainsi que l'impact de ces métaux sur une eau de barrage. Cette industrie est confrontée à deux problèmes majeurs. Le premier est l'accumulation d'énormes quantités de boues d'hydroxydes; celles-ci résultent du traitement conventionnel des eaux résiduaires, par précipitation, qui transfère la pollution de l'eau vers la boue créant ainsi un déchet solide très difficile à gérer. En effet, en l'absence de décharges contrôlées cette boue, très toxique, constitue une grave menace pour l'environnement. Cette recherche propose une solution, la valorisation hydrométallurgique de la boue; la lixiviation acide de la boue a été suivie par une dialyse diffusionnelle qui a permis de récupérer l'excès d'acide, originalité de ce travail, et d'isoler les métaux dans le retentât. Ces derniers ont été sélectivement séparés par différentes techniques, la précipitation précoce des métaux trivalents, Fe^{+++} et Cr^{+++} , combinée à la cémentation du cuivre puis une nouvelle précipitation des bivalents a ouvert de réelles perspectives de solutions. L'élimination de la formation des boues est le deuxième problème à résoudre ; elle constitue la solution de l'avenir à travers les technologies propres, une tendance universelle de la prévention de la pollution et de la minimisation des rejets polluants. Pour cela la dialyse diffusionnelle a été de nouveau appliquée sur le bain usé de décapage du laiton par l'acide nitrique, jadis source de sérieuses pollution (boues, nitrates,...); la récupération intégrale de l'acide usé, ainsi que celle des métaux a été un franc succès (C. Amrane & al. Int. Journal of Glob. Warm, 3, 2017). L'application a été réalisée sur le complexe de robinetterie de Ain Kebira (Sétif, Algérie). Parallèlement l'état de pollution par les métaux lourds du barrage de Timgad a été évalué faisant ressortir l'absence de pollution dans les eaux, mais des sédiments et des boues, issues de la décantation et de la filtration de l'eau potable, sérieusement contaminés, nécessitant une surveillance serrée.

L'Anodic Stripping Voltametry (AVS), pour l'analyse des métaux, le logiciel Hydra Medusa pour la spéciation des métaux, l'extraction séquentielle des métaux des matrices solides...ont été de précieux outils méthodologiques de cette thèse.

L'application de la DD, technique simple élégante et économique, pourrait ouvrir de sérieuses perspectives pour réduire la pollution dans différentes industries algériennes.

ABSTRACT

This PhD thesis deals with the pollution prevention by heavy metals in the metal plating and surface finishing industry, and metals effects on reservoir water, the Timgad dam (Batna, Algeria). This industry has two main problems. The first one is the accumulation of huge quantities of metals hydroxide sludge which are by products of metals precipitation treatments of industrial wastewaters. This transfers pollution from water to metallic solid wastes, a problematic environmental threat. This research work proposes a valorisation alternative solution, through a hydrometallurgical route. The sludge acid leaching, followed by diffusion dialysis, allowed to recover the leaching acid excess, novelty of this research, and to isolate heavy metals mixture in the retentate compartment. These latter were selectively separated by precipitation, cementation,...this global sludge processing opens promising perspectives for metal sludge valorisation.

The sludge volume reduction, waste minimization or elimination was the second problem; Indeed, the “Zero Discharge” principle is the ideal solution, using clean technologies. In order to do that DD was again applied to treat the brass pickling waste bath. Nitric acid was integrally recovered, whereas brass heavy metals were isolated in the DD retentate for further separation treatments; this was a good success (C. Amrane & al. *Int. Journal of Glob. Warm*, 3, 2017). These were applied to an important taps manufacturing plant in Ain Kebirz (Setif, Algeria).

Besides, it was evaluated the heavy metals pollution of an important water reservoir (Timgad). The absence of heavy metals in the water phase was the main result; however sediments and decantation – filtration sludge was seriously metals loaded, especially by Zn. The Anodic Stripping Voltametry (ASV), The Hydra Medusa speciation software, the heavy metals sequential extraction from solid matrices,...were the main methodological tools.

DD is a simple, elegant and cost effective clean technology. It could open serious perspectives for pollution prevention.

الملخص

ركزت الرسالة الدكتوراه هذه على الوقاية من التلوث بالمعادن الثقيلة في صناعة معالجة السطوح، بالإضافة الى تأثير هذه المعادن على مياه سد. تواجه هذه الصناعة مشكلتين رئيسيتين. الأول هو تراكم كميات هائلة من حمأة هيدروكسيدات المعادن الناتجة عن المعالجة التقليدية للمياه المستعملة، عن طريق الترسيب، والتي تنقل التلوث من المياه إلى الحمأة مما يؤدي إلى صعوبة إدارة هذه النفايات الصلبة. والواقع أنه في حالة عدم وجود مدافن القمامة الخاضعة للمراقبة، فإن هذه الحمأة شديدة السمية تشكل تهديدا خطيرا للبيئة. هذا البحث يقترح حلا و هو والتثمين الهيدروميترولوجي للحمأة. تم تطبيق تقنية النفاذية عبر غشاء ايوني من اجل استرجاع الفائض من الحمض المستعمل من اجل اذابة الحمأة المعدنية و هو العمل الاصلي في هذا البحث ثم يتم استرداد المعادن (الحديد، الكروم، الزنك، الرصاص والنيكل) عن طريق الترسيب بواسطة الفوسفات والنحاس عن طريق السمنتة باستعمال الزنك. عملية الفصل هذه تعطي نتائج ممتازة. و يعتبر منع تشكل الحمأة من الاساس هو المشكلة الثانية التي يتعين حلها؛ وذلك من خلال القضاء على التلوث في مصدره من خلال التكنولوجيات النظيفة للحد وذلك تم تطبيق بعض التقنيات لاستعادة المعادن من أحواض هذه الصناعة مباشرة قبل تحويلها الى حمأة. تمت معالجة حوض تجوب النحاس () عن طريق استرداد حمض النتريك الزائد باستعمال تقنية النفاذية عبر غشاء ايوني ثم استعادة المعادن الثلاثة المكونة لهذا الحوض (نحاس و زنك و رصاص) عن طريق الترسيب بواسطة الفوسفات او عن طريق الجمع بين الترسيب و السمنتة. و قد تم تطبيق كل ذلك على مصنع لمعالجة السطوح بولاية سطيف بالجزائر.

وفي الوقت نفسه، تم تقييم حالة التلوث بالمعادن الثقيلة لسد تيمقاد، مع تسليط الضوء على عدم وجود تلوث في المياه ولكن تلوث الرواسب والحمأة الناتجة عن وترشيح مياه الشرب يأخذ على محمل الجد ملوثة و تتطلب مراقبة دقيقة .

ان تطبيق تقنية النفاذية عبر غشاء ايوني تقنية بسيطة وأنيقة واقتصادية، يمكن أن تفتح آفاقا خطيرة للحد من التلوث في الصناعات الجزائرية المختلفة