

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat
Département de Génie des Procédés

Année 2018

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de *MASTER*

**Etude de la dissolution de l'oxyde de plomb et de zinc par l'acide
citrique**

Option:

Génie des procédés de l'Environnement

Par

ABOUTITE Sami

DIRECTEUR DE MEMOIRE : DjeraadSouad pr

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : Samar M^{ed} El Hadi Pr

EXAMINATEURS : Guilane Sara MBA

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie de l'environnement sous la direction du Pr Djerad Souad.

Au terme de ce modeste projet de fin d'étude, je tiens à exprimer mes vifs remerciements :

A Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce projet,

A ma directrice de projet P^rDjeradSouad pour sa confiance et ses conseils qu'elle m'a prodigués tout au long du travail.

A tous les enseignants du département de génie des procédés qui ont assuré notre formation durant tout le cycle.

Aux membres du jury, pour avoir accepté de juger mon projet de fin d'étude.

Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	4
I. Introduction	4
II. Déchets	4
II.1. Définitions	4
II.2. Origine et nature des déchets	5
II.2.1. Les déchets par origine	5
II.2.1.1. Les déchets municipaux	5
II.2.1.2. Les déchets agricoles	5
II.2.1.3. Les déchets industriels	5
II.2.1.4. Les déchets spécifiques	6
III. Décharges	6
III.1. Définition	6
III.2. Type de décharge	6
IV .Dégradation des déchets organiques	8
IV.1. L'acidogénèse	9
V. Lixiviation	9
V.1. Définition du lixiviat	10
V.2. Techniques de lixiviation	10
V.2.1. Lixiviation par percolation	10
a. Lixiviation in situ	10
a. 1. Lixiviation en tas	11
a. 2. Lixiviation en bac (cuve)	12
V.2.2. Lixiviation par agitation	12
V.2.3. Lixiviation sous pression	12
V.3. Types de lixiviation	13
V.3.1. Lixiviation acide oxydante	13
V.3.2. Lixiviation acide réductrice	13
V.4. Lixiviation bactériennes	13

V.6. Mécanisme de la lixiviation	14
V.7. Facteurs influençant la cinétique de lixiviation	14
VI. L'acide citrique	15
VI.1. Domaine d'utilisation de l'acide citrique	16
VII. L'oxyde de plomb	17
VII.1. Utilisation de l'oxyde de plomb	17
VIII. L'oxyde de zinc	18
VIII.1. Utilisation de l'oxyde de zinc	18
VIII.2. Effet de l'oxyde de zinc sur l'environnement et la santé	19
Conclusion	20
Références bibliographiques	22
Chapitre II : Etude de la dissolution du PbO et du ZnO par l'acide citrique	25
I. Introduction	25
II. Matériels et produits chimiques utilisés	26
III. Mode opératoire	26
IV. Résultats et discussion	27
IV.1 Effet de la concentration de l'acide citrique	27
IV.2 Effet de l'agitation	29
IV.3 Effet du volume de la solution	30
a- En présence d'agitation	30
b- En l'absence d'agitation	31
IV.4 Effet de la température	32
IV.5 Suivi du pH	34
IV.6 Etude cinétique	36
Conclusion	39
Références bibliographiques	41
Conclusion générale	43

Liste des figures

Liste des figures

Fig.I.1. Schéma récapitulatif de la méthanisation	8
Fig.I.2. Complexation d'un ion métallique par l'acide citrique	16
Fig.II.1. Dispositif expérimental utilisé pour la dissolution du zinc	26
Fig. II.2. Image MEB des deux oxydes métalliques à gauche le ZnO et à droite le PbO	27
Fig.II.3 : Effet de la concentration de l'acide citrique sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b)	28
Fig.II.4 : Effet de l'agitation sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b)	29
Fig.II.5 : Effet du volume d'eau sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b) en présence d'agitation ($n_{\text{citrique}}/n_{\text{PbO}}=1$)	30
Fig.II.6 : Effet du volume d'eau sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b) en présence d'agitation ($n_{\text{citrique}}/n_{\text{PbO}}=3$)	31
Fig.II.7 : Effet du volume d'eau sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b) en absence d'agitation $n_{\text{citrique}}/n_{\text{oxyde}} = 1$ et 3	32

Fig.II.8 : Effet de la température sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b) par l'acide citrique à la concentration de 0,003M	33
Fig.II.9 : Effet de la température sur la dissolution de PbO et ZnO par l'acide citrique à la concentration de 0,015M	34
Fig.II.10 : Variation du pH au cours de la dissolution de PbO et ZnO par l'acide citrique	34
Fig.II.11 : Distribution des espèces en fonction de la concentration et du pH	35
Fig.II.12 : Application du modèle de Levenspiel pour la détermination du régime contrôlant la dissolution de l'oxyde de zinc	37
Fig.II.13 : Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique	37
Fig.II.14 : Application du modèle de Levenspiel pour la détermination du régime contrôlant la dissolution de l'oxyde de plomb	38
Fig.II.15 : Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de l'oxyde de plomb par l'acide citrique	38

Introduction générale

Introduction générale

Au cours du dernier siècle la quantité des déchets produite dans les villes a été multipliée par 10, passant de 300 000 à 3 millions de tonnes quotidiennement.

D'ici 2025, les chercheurs prévoient une multiplication de la quantité par deux, à mesure que l'urbanisation et la consommation mondiale augmentent. Dans 10 ans, l'humanité produira assez de déchets chaque jour pour remplir une file de camions à ordures s'étirant sur 5000 km.

De nos jours l'utilisation intensive et abusive des ressources et le rejet des déchets dans l'environnement contribuent à détériorer le milieu naturel. Ce changement a un impact sur la société, la santé humaine, l'économie, les espèces vivantes, la production alimentaire, le tourisme et l'écologie.

Chaque jour la pollution de l'environnement augmente, la santé humaine est de plus en plus mise en danger mais comme l'on ne voit pas directement les conséquences de nos actes, on s'en préoccupe peu.

Les déchets sont la première cause de la pollution des eaux et des sols causant la mort de millions de personnes surtout dans les pays pauvres. Cette mortalité accrue provient de la proximité des décharges et des villes. En effet, dans les décharges tous les produits entrent en contact donnant lieu à une infinité de réactions chimiques produisant des lixiviats de décharges très pollués pouvant migrer dans les sous sols et les nappes phréatiques.

Les métaux et oxydes métalliques font parties des déchets retrouvés dans ces décharges. Ils peuvent entrer en contact avec des acides organiques provenant de la décomposition des déchets organiques et provoquant leur dissolution.

Ce qui nous conduit à poser la question dans ce projet de fin d'études de la manière suivante: Comment réagissent les minéraux en présence de l'acide citrique produit par la fermentation des déchets organiques ? Pour avoir la réponse on a choisi de travailler avec l'oxyde de plomb (PbO) et l'oxyde de zinc (ZnO). On a varié les paramètres

opératoires et calculé la vitesse de sa dissolution afin de déduire l'impact de cet acide organique sur ces deux minéraux. Ainsi, ce manuscrit sera divisé en deux chapitres :

Dans le premier chapitre on présentera une étude bibliographique en relation avec la problématique des décharges et de la lixiviation.

Dans le deuxième chapitre on présentera les résultats de l'influence des paramètres opératoires sur la dissolution de l'oxyde de plomb (PbO) et l'oxyde de zinc (ZnO) par l'acide citrique et on terminera par une conclusion générale qui résumera les différents résultats obtenus.

Chapitre I
Etude
bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Introduction

Le problème de la pollution des sols représente l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel par la civilisation contemporaine, la contamination des sols est un problème actuel. Elle affecte aussi bien les pays industrialisés que les pays en voie de développement.

Malgré les nombreuses mesures de prévention et de traitement prises pour la contrôler, elle a atteint des dimensions catastrophiques de nos jours dans tous les pays notamment chez ceux où la gestion des déchets n'est pas bien organisée. Il en résulte un effet direct sur la qualité de l'environnement et la santé des populations.

II. Déchets

II.1. Définitions

Le mot déchet vient de « échoir », c'est-à-dire ce qui choit (tombe) lorsque l'on coupe une pièce de tissu ou un morceau de bois. En allemand et en néerlandais, on parle de 'Abfall' et de 'afval' [1].

Le dictionnaire Français « Le petit Robert » définit les déchets comme étant : « Ce qui tombe d'une matière qu'on travaille (chute, copeau, débris, épluchure, résidu, rognure, scorie) ».

Selon le Code de l'Environnement, un déchet est « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ». Autrement dit, tout élément qui est abandonné est un déchet. Ce n'est pas pour autant que cet élément est inutilisable, en l'état ou après modification. Seuls les

déchets qualifiés d'ultimes sont réellement inutilisables et doivent être stockés pour éviter des pollutions de l'environnement.

II.2. Origine et nature des déchets

Les déchets sont classés selon leur nature et leur origine ou selon leur caractère plus ou moins toxique.

II.2.1. Les déchets par origine

II.2.1.1. Les déchets municipaux

Il s'agit des déchets dont l'élimination doit légalement être assurée par les communes.

Ils sont composés [2]:

- **des déchets ménagers issus de l'activité des ménages :**
 - ordures ménagères.
 - encombrants des ménages.
 - déchets dangereux ménagers.
- **des déchets de la collectivité :**
 - déchets du nettoyage.
 - déchets des espaces verts des collectivités territoriales.
 - déchets de l'assainissement collectif (boues de stations d'épuration).
- **des déchets banals des artisans :**
 - commerçants et administrations collectés par les services des ordures ménagères.

II.2.1.2. Les déchets agricoles

Ces déchets proviennent des exploitations agricoles, de l'exploitation forestière et de la pêche.

II.2.1.3. Les déchets industriels

Ce sont les déchets issus des activités industrielles, commerciales et artisanales dont l'élimination incombe légalement aux entreprises. Ils comprennent des matériaux de natures divers (déchets de fabrication, emballages vides...).

II.2.1.4. Les déchets spécifiques

Ces déchets n'appartiennent à aucune catégorie décrite précédemment. Ce sont par exemple : les déchets d'activités de soins, les déchets radioactifs...

III. Décharges

III.1. Définition

Terminologie européenne qui définit une installation de stockage de déchets soumise à autorisation. Diverses modalités réglementaires d'exploitation visent à maîtriser les impacts de ce procédé de traitement des déchets sur l'homme et sur l'environnement (eau, air, sols, bruit...). Les aménagements techniques sont fonction de la nature des déchets traités (OM, DIB, déchets dangereux, déchets inertes, ...) [3].

III.2. Type de décharge

Les décharges sont classifiées en deux catégories :

- **Décharge contrôlée :**

Une décharge contrôlée est une définition du dictionnaire environnement et développement durable qui diffèrent d'un pays à un autre qui dit qu'en :

France : désigne le lieu de stockage permanent des déchets, appelé également Centre de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU), ou anciennement Centre d'Enfouissement Technique (CET). On distingue la classe I recevant des déchets industriels dangereux, ultimes et stabilisés, appelé maintenant centre de stockage de déchets spéciaux ultimes et stabilisés, la classe II recevant les déchets ménagers et assimilés et la classe III recevant les gravats et déblais inertes.

- **Décharge sauvage :**

Dépôt clandestin de déchets réalisé par des particuliers ou des entreprises, sans autorisation communale, et sans autorisation préfectorale au titre de la législation sur les installations classées. Les déchets sont de toutes natures (banals, dangereux, toxiques) et sont déposés dans des conditions qui ne respectent pas les règles des

décharges contrôlées. Les impacts sur l'environnement, non gérés, sont nombreux et peuvent concerner la pollution des sols, la pollution des eaux, etc [4].

La mauvaise gestion des déchets solides est l'une des causes principales de pollution dans de nombreuses villes, particulièrement dans les pays en voie de développement. Plusieurs de ces villes manquent de réglementation et d'installations appropriées, y compris pour les déchets dangereux qu'ils soient infectieux, toxiques ou radioactifs. Des sites municipaux sont tout simplement désignés pour stocker ces déchets et deviennent de véritables décharges à ciel ouvert à proximité des villes voire au cœur même des centres urbains. Ces dépotoirs constituent souvent une source de revenus pour les populations les plus pauvres vivants à proximité qui viennent chercher ce qui peut être réutilisé ou revendu.

Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS) environ un quart des maladies affectant l'humanité sont attribuables à l'exposition prolongée à la pollution environnementale avec en première ligne les enfants, plus vulnérables que des adultes. Parmi les enfants âgés moins de cinq ans, les maladies liées aux facteurs environnementaux sont responsables de plus de 4,7 millions de décès annuellement. Dans les pays en voie de développement, 25% des décès sont liés aux facteurs environnementaux comparés à 17% des décès dans le monde développé.

Les termes centre de stockage des déchets (CSD), centre d'enfouissement technique (CET) ou décharge contrôlée sont des terminologies de la réglementation française.

Les critères d'acceptation en décharge varient en fonction des pays :

- **Suisse** : depuis 1996, les déchets recyclables sont interdits ; depuis 2000, les déchets incinérables sont interdits ;
- **Pays-Bas** : depuis 1996, les déchets incinérables ainsi que 32 produits (batteries, véhicules, ...) sont interdits ;
- **Danemark** : depuis 1996, les déchets incinérables sont interdits ;
- **Allemagne** : depuis 1999, le prétraitement est obligatoire ; en 2005, seuls les déchets contenant un maximum de 5 % en carbone organique seront autorisés ;
- **Norvège** : depuis 1999, les déchets organiques sont interdits ;
- **France** : depuis 2002, seuls les déchets ultimes sont autorisés ;
- **Autriche** : en 2005, seuls les déchets incinérés ou prétraités seront autorisés ;

- **Suède** : en 2005, les déchets organiques seront interdits.

IV .Dégradation des déchets organiques

Les déchets de matière organique proviennent en grande partie des industries agroalimentaires (abattoir, unités de conserverie...) et des rejets des eaux résiduaires urbaines. Ces déchets constituent une nuisance environnementale qui devrait être prise pour la sauvegarde durable de notre environnement [5].

La méthanisation (digestion anaérobie) est un processus biologique naturel qui permet de convertir la matière organique (glucides, lipides, protéines) en éléments simples (CH_4 , CO_2 , NH_3 et H_2S) grâce à l'action de bactéries anaérobies. Cette digestion anaérobie, processus biologique complexe, peut être décrite en quatre phases de dégradation : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Chaque phase fait intervenir un groupe de bactéries particulières (figure I.1). Toutes les molécules qui ne seront pas dégradées par cette voie pour produire du biogaz (lignine par exemple) et les déchets de ces réactions anaérobies composeront le digestat [6].

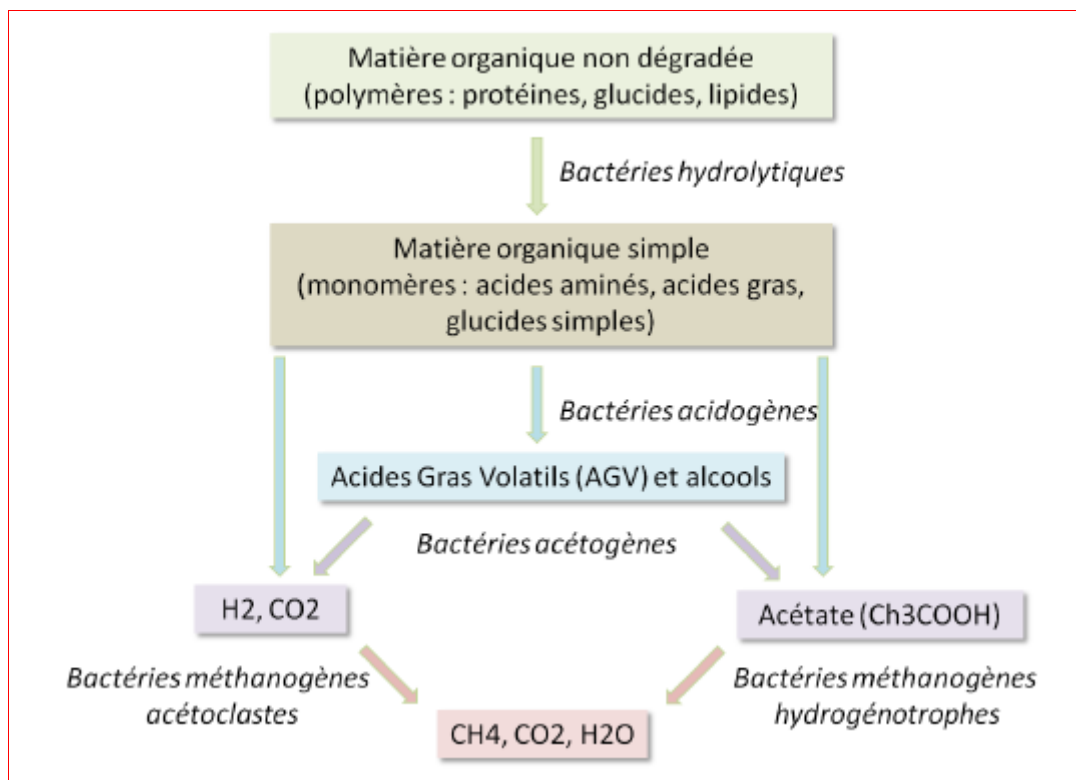


Fig.I.1. Schéma récapitulatif de la méthanisation.

Chaque groupe de bactéries possède des caractéristiques spécifiques (pH, température, sensibilité (des composés particuliers...)). Nous allons présenter rapidement les propriétés des populations bactériennes de chacune des phases de la méthanisation.

On se focalisera dans notre recherche à la phase d'acidogénèse.

IV.1. L'acidogénèse

Les bactéries acidogènes dégradent les molécules simples de matière organique (monomères) en acides et en alcools. Les acides synthétisés sont des Acides Gras Volatils (AGV). Ces AGV sont des acides avec une chaîne carbonée plus ou moins longue (de 2 à 10 atomes de carbone en général) [6].

Tab.I.1. Caractéristiques des bactéries acidogènes.

Bactéries acidogènes	
Caractéristiques	bactéries sensibles à O ₂ , participent en général également à l'hydrolyse
gamme de pH optimal	[4,5 – 6,3]
temps de division	quelques heures (reproduction rapide)
Sensibilité	H ₂ S, NH ₃ , sels, antibiotiques

V. Lixiviation

Provenant du latin *lixivium* (lessive), la lixiviation désigne une technique de lessivage de produits solides par un solvant approprié, de façon à en extraire les parties solubles [7].

Le dictionnaire de l'environnement définit la lixiviation comme étant une percolation lente de l'eau à travers le sol permettant la dissolution des matières solides qui y sont contenues. Le liquide résultant est appelé lixiviat. Par exemple, l'eau peut ainsi se charger en substances toxiques lors de la traversée des sols ayant servi de décharges, ou des sols contenant des nitrates en quantité.

La lixiviation consiste à mettre en solution, sous forme ionique, le ou les métaux recherchés. Le but est de déterminer le type de lixiviat optimal en termes de consommation et de coût de réactif, de solubilisation minimale d'impuretés et d'entretien du matériel.

C'est une technique utilisée pour décontaminer des terres ou des déchets pollués par des éléments organiques ou minéraux.

V.1. Définition du lixiviât

Les lixiviats sont des effluents toxiques issus des centres de stockage des déchets appelés “jus de décharges” résultent de la percolation, au travers du massif de déchets, de l'eau contenue dans les déchets et de celle apportée par les précipitations. Ils sont composés de multiples éléments organiques et minéraux.

Lors de leur stockage et sous l'action conjuguée de l'eau de pluie et de la fermentation naturelle, les déchets produisent une fraction liquide appelée « lixiviats ». Riches en matière organique et en éléments traces, ces lixiviats ne peuvent être rejetés directement dans le milieu naturel et doivent être soigneusement collectés et traités.

V.2. Techniques de lixiviation

Selon la nature, le conditionnement et la teneur en éléments utiles du minerai ou du concentré à traiter, on distingue plusieurs techniques de lixiviation, basées essentiellement sur le mode de mise en solution du métal qui nécessite la réalisation du contact entre le composé contenant le métal et le solvant idéalement choisi. Ainsi, il existe deux méthodes de lixiviation appliquées en métallurgie extractive à savoir : La lixiviation par percolation et lixiviation par agitation.

V.2.1.Lixiviation par percolation

Ce procédé est appliqué quand le minerai constitue un ensemble suffisamment et uniformément poreux pour pouvoir être traversé, d'une manière permanente, par la solution. La percolation est pratiquement le mode de lixiviation le plus économique. Elle consiste à faire passer la solution d'attaque à travers la masse métallifère qui reste statique. Le minerai est soit en place (in situ), disposé en tas ou encore broyé et disposé dans des tanks.

a. Lixiviation in situ

Cette méthode consistant en la lixiviation directe du minerai en place est utilisée lorsque les teneurs en éléments valorisables sont tellement faibles qu'elles n'assurent pas la rentabilité des opérations de minage et de transport vers la surface.

Cette méthode d'exploitation consiste à traiter des dépôts minéralisés conservés dans leurs sites géologiques ayant ou non subi une fragmentation. Sa pratique requiert certaines conditions dont la plus importante est que le gisement soit limité par des couches imperméables empêchant la perte des solutions riches, mais qu'il soit perméable à la solution de lixiviation elle-même.

Généralement, on l'utilise pour extraire les sels solubles directement des gisements souterrains ; qui peut se faire par irrigation ou par injection de la solution selon que le gisement est exposé ou enterré.

Il existe deux méthodes de lixiviation in situ. La première est la lixiviation par irrigation (spraying), qui est appliquée lorsque le gisement est exposé et la solution de lixiviation est arrosée sur le dessus du gisement et la seconde, est la lixiviation par injection, qui est appliquée lorsque le gisement est enterré et la solution de lixiviation est injectée dans le gisement à travers un système de tuyaux verticaux perforés.

a. 1. Lixiviation en tas

Par cette lixiviation, on traite le minerai en le disposant sous forme de tas sur des surfaces de drainage imperméables, en pente. La solution de lixiviation est arrosée sur le dessus du tas et percole ensuite à travers ce dernier, tout en solubilisant le métal de valeur. Cette technique s'applique également aux minerais très pauvres.

La lixiviation en tas exige une bonne fragmentation naturelle ou artificielle du minerai jusqu'à une granulométrie variant entre '6,35 mm et 19,05 mm', dépendant du minerai lui-même, afin d'éviter la migration verticale provoquée souvent par la présence des particules ultrafines et de permettre un contact efficace entre les réactifs et les minéraux, et une bonne isolation naturelle ou artificielle vis-à-vis des réseaux hydrologiques souterrains pour éviter la pollution.[8]

Deux cas sont retenus pour ce type de lixiviation. Le dump leaching où les minerais sont placés en tas sur une surface naturellement imperméable. La solution lixiviante est aspergée au-dessus du tas et on récupère la solution enrichie en bas et le heapleaching dont le principe est le même que pour le Dump leaching, sauf que dans ce cas, le tas de minerais est placé sur une surface rendue artificiellement imperméable.

a. 2. Lixiviation en bac (cuve)

Cette technique consiste à mettre dans une cuve des minerais broyés d'environ 10 mm de diamètre et y verser la solution d'acide. Elle est basée sur le principe de cafetière. Ceci nous permet de récupérer toute la solution chargée des éléments utiles en dessous de la cuve. Elle s'applique à des minerais dont la teneur est suffisante tout en évitant les matières argileuses.

V.2.2. Lixiviation par agitation

Cette lixiviation est destinée aux produits plus riches, suffisamment broyés et en quantité moindre comportant une grande proportion de particules fines qui rendraient la percolation difficile à réaliser. L'agitation permet principalement d'éviter la sédimentation des particules tout en favorisant également la cinétique de lixiviation et la dispersion des bulles de gaz, si des produits gazeux sont utilisés. Les produits à lixivier sont mis en pulpe avant d'être acheminés dans les réacteurs de lixiviation.

La lixiviation par agitation est pratiquée sur les minerais présentant certaines spécificités, entre autres ayant une moyenne à forte teneur, nécessitant un broyage poussé lorsque la libération du minéral s'effectue à des mailles assez fines pour permettre l'accès des réactifs à la surface du minérale ou dans le cas d'une faible cinétique de dissolution. Une forte agitation est alors nécessaire afin d'augmenter le transfert de matière.

L'agitation peut être réalisée de trois manières [9] :

V.2.3. Lixiviation sous pression

Quelques fois, il est nécessaire de travailler sous pression pour accélérer la mise en solution des éléments valorisables lorsque celle-ci s'avère lente à pression atmosphérique et avoir un meilleur rendement. Elle est effectuée en autoclave sous haute pression et à haute température. Les réactifs utilisés sont hautement volatils tels que le NH_3 , O_2 , H_2 .

Par le fait de la haute pression, l'oxygène dissous permet la lixiviation de certains sulfures insolubles dans des conditions de lixiviation ordinaires.

C'est le procédé de lixiviation le plus coûteux du point de vue coût d'investissement et coût opératoire.

V.3. Types de lixiviation

Il existe plusieurs types de lixiviation, qui dépendent essentiellement de l'agent lixiviant et de la nature des solides à dissoudre. On distingue la :

- Lixiviation neutre ;
- Lixiviation acide ;
- Lixiviation alcaline ;
- Lixiviation complexante ;
- Lixiviation chlorurante ;
- Lixiviation bactérienne.

V.3.1. Lixiviation acide oxydante

C'est une lixiviation dont l'agent lixiviant est un acide, se déroulant en présence d'un agent oxydant (l'oxygène ou ion ferrique généralement). Elle est utilisée certains minerais oxydés, et surtout les minerais sulfurés ou mixtes.

Lorsqu'on utilise un réacteur à l'air libre, l'oxygène dissous participe à la réaction et l'on obtient une lixiviation lente comparable à la lixiviation sous pression d'oxygène. Plusieurs agents lixiviants contenant des chlorures, des nitrates, des amines et des sulfates peuvent être utilisés.

La lixiviation oxydante est menée à des températures et pressions faibles lorsqu'on utilise l'ion Fe^{3+} comme oxydant et à des températures et pressions élevées dans le cas de l' O_2 .

V.3.2. Lixiviation acide réductrice

Elle est utilisée pour les oxydes supérieurs (MnO_2, \dots) en présence d'un agent réducteur, cuivre métallique, ...).

V.4. Lixiviation bactériennes

La biolixiviation ou la lixiviation biologique ou encore lixiviation bactérienne est un procédé qui fait appel à des microorganismes pour séparer les métaux utiles du minerai.

Ce procédé est particulièrement efficace pour récupérer les métaux présentant une valeur commerciale à partir des minerais pauvres. Les microorganismes qui font office d'agents lixiviants jouent le rôle des catalyseurs.

Durant ce processus, les micro-organismes utilisent les minéraux comme source d'énergie en captant des électrons pour leur développement. L'action lixivante découle de l'attaque bactérienne par ces derniers présents dans le sol, l'air et l'eau sur les sulfures notamment la transformation du fer de la pyrite en fer ferrique et c'est cet ion qui oxyde les sulfures et le transforment en sulfates.

Les espèces bactériennes les plus actives pour cette lixiviation sont classées en trois catégories selon qu'elles agissent à température faible, modérée ou extrême et sont :[10]

- **Les bactéries mésophiles** : Les plus connus pour leur activité métabolique à température faible et modérée (30°C à 35°C) sont *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxydans* et *Thiobacillus caldus*;
- **Les bactéries thermophiles modérés (biolixiviation de 50°C à 55°C)**:*Thiobacillus caldus*, *Sulfobacillus* (tolérant jusqu'à 63°C), *Sulfobacillus thermosulfidooxydans*, *Sulfobacillus acidophilus* et *Acidimicrobium* ;
- **Les bactéries thermophiles extrêmes (60°C à 85°C)** :*Sulfolobus* (*sulfolobusmetallicus*, *sulfolobusacidocaldarius*), *Acidianusbrierleyi*.

Les bactéries doivent être accoutumées aux conditions de travail par une adaptabilité contrôlée et sont complémentaires entres-elles.

V.6. Mécanisme de la lixiviation

Le processus de lixiviation s'opère en plusieurs étapes :

- Le transport des réactifs du liquide vers l'interface par convection et diffusion.
- La réaction chimique de lixiviation à la surface.
- Le transport des produits de l'interface vers le sein du liquide par diffusion et convection.

V.7. Facteurs influençant la cinétique de lixiviation

La lixiviation met en contact deux phases différentes qui sont : la phase solide formée du minéral et la phase liquide constituée de réactif. La réaction de lixiviation s'effectue

à l'interface réactionnelle de deux phases et il y a transfert de matière de la phase solide vers la phase liquide.

Les facteurs sont :

- La concentration des réactifs.
- La température et la pression.
- La taille des particules.
- L'agitation.
- Le pH.

VI. L'acide citrique

La découverte de l'acide citrique est attribuée à l'alchimiste persan Jabir Ibn Hayyan (VIII^e siècle). La nature acide du jus de citron est mentionnée au XIII^e siècle dans l'encyclopédie *Speculum Maius* établie par Vincent de Beauvais. L'acide citrique fut isolé en 1784 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele qui le cristallisa du jus de citron. La production industrielle d'acide citrique par extraction du fruit débuta en Italie en 1890.

C'est en 1893 que l'allemand Carl Wehmer découvrit qu'une souche de *Penicillium* (cf. *Pénicilline*) produisait de l'acide citrique à partir du saccharose, mais ce n'est qu'en 1916 qu'Alphonse Cappuyns, étudiant à Louvain, et 1917 que James Currie, aux Etats-Unis, commencèrent à étudier la production d'acide citrique par voie biologique en employant la moisissure *Aspergillus Niger*. La production industrielle débuta en 1927 chez Pfizer (producteur de la pénicilline).

L'acide citrique est un triacide hydroxylé de formule développée $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, il est naturellement présent dans le citron en grande quantité : il intervient pour plus de 95 % dans l'acidité de ce fruit (environ 47 g/L dans le jus ou encore 8% du poids sec).

C'est un solide blanc qui peut éventuellement cristalliser avec une molécule d'eau. L'acide citrique est un peu plus fort que la plupart des acides carboxyliques (première acidité : $\text{pK}_a = 3,09$).^[11]Cet acide organique peut être utilisé dans le domaine alimentaire et celui de la médecine.

VI.1. Domaine d'utilisation de l'acide citrique

La production mondiale est de l'ordre de 1,8 Mt, dont la moitié originaire de Chine. Une telle production s'explique par l'exploitation des propriétés acides et complexantes de ce triacide hydroxylé [12]:

- C'est un additif alimentaire (numéro E330) utilisé dans l'industrie alimentaire comme acidifiant (boissons gazeuses), correcteur d'acidité, agent de conservation, agent de gonflement, composant d'arômes (numéro FEMA/GRAS 2306). Plus de 50 % de l'acide citrique produit est employé comme acidifiant pour boissons et 20 % pour les autres utilisations alimentaires,
- c'est un détartrant et un complexant de métaux dans les eaux dures, employé dans la formulation de produits ménagers de nettoyage, de la cafetière à la baignoire, ce qui représente 20 % de la consommation mondiale,
- c'est un agent de passivation des aciers inoxydables d'utilisation plus facile que l'acide nitrique et aussi un agent d'élimination de la rouille,
- c'est un agent de lavage entrant dans la formulation des shampoings, notamment pour éliminer graisses et teintures.
- Dans le secteur médical, l'acide citrique sert à fabriquer des produits pharmaceutiques ou cosmétiques. Associé au calcium, il est utilisé pour conserver les produits sanguins.

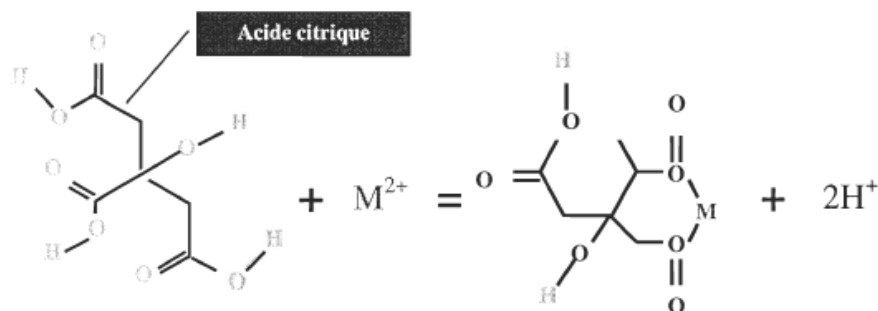


Fig.I.2.Complexation d'un ion métallique par l'acide citrique

VII. L'oxyde de plomb

Le plomb géochimique (« naturel ») est présent sous diverses formes dans tous les compartiments environnementaux (hydrosphère, stratosphère, biosphère, atmosphère, mais surtout dans la croûte terrestre et le sol). Il est présent sous beaucoup de formes inorganiques notamment dans la croûte terrestre et les minerais.

Le plomb est un élément métallique de symbole Pb et de numéro atomique 82. De masse atomique 207, c'est un métal des plus dense : $\rho = 11,3 \text{ gr/cm}^3$. C'est un métal gris qui, fraîchement coupé, apparaît brillant, mais il se couvre rapidement d'une couche d'oxyde gris-blanc. C'est un élément toxique par ses sels et composés, les maladies et symptômes qu'il provoque par accumulation dans l'organisme chez l'homme ou l'animal sont connus sous le nom de saturnisme[13].

VII.1. Utilisation de l'oxyde de plomb

Ce produit est utilisé dans plusieurs applications et dans différents secteurs d'activités, en voici quelques exemples :

- Ciments et flux en céramique
- Poteries et vernis
- Verre
- Pigments au chrome
- Raffinage du pétrole
- Vernis
- Peintures
- Émaux
- Dosage de minerais dans les métaux précieux
- Fabrication de plomb rouge
- Ciment (avec glycérol)
- Compositions résistantes aux acides
- Autres composés de plomb
- Accélérateur de caoutchouc

VII.2. Toxicité de l'oxyde de plomb

L'oxyde de plomb peut être fatal lorsqu'il est avalé ou inspiré. Il peut causer de l'irritation en général. Il est une neurotoxine, alors il affecte le centre nerveux du corps

humain. L'oxyde de plomb peut aussi affecter les reins, le sang et le système reproducteur. Lorsque l'oxyde de plomb est ingéré il peut causer la nausée, des maux abdominaux, des maux de tête, des vomissements, des faiblesses, une discoloration des gencives, un goût métallique dans la bouche, une perte d'appétit, l'insomnie, un coma, ou même la mort dans certains cas. L'exposition chronique de l'oxyde de plomb peut causer un empoisonnement sûr mais lent. L'exposition chronique entraîne à l'irritabilité, des troubles de vision, l'hypertension, une couleur grisâtre de la peau, en plus des symptômes de l'ingestion. Lorsque l'oxyde de plomb se décompose, il relâche des fumés toxiques. Il n'est pas encore certain si l'oxyde de plomb est une substance cancérigène [14].

VIII. L'oxyde de zinc

Troisième métal de transition le plus élaboré par l'homme après le fer et le cuivre, mais aussi le deuxième le plus utilisé par les organismes vivants, toujours après le fer, mais avant le cuivre, il est relativement abondant dans la croûte terrestre, les réserves mondiales étant estimées à 250 Mt. Avec une demande actuelle de l'ordre de 13 Mt/an, le zinc risque de devenir un métal rare (et cher) d'ici 20 à 30 ans. Son minerai principal est la sphalérite, riche en sulfure de zinc ZnS (la blende) qui contient aussi du plomb. Les principaux producteurs sont la Chine, le Pérou et l'Australie [15].

Bien qu'ancienne en Inde et en Chine, la métallurgie du zinc ne commence en Europe qu'à la fin du 18^{ème} siècle à partir d'un autre minerai, la calamine formée principalement de carbonate $ZnCO_3$ et d'oxyde ZnO . Le zinc est un métal de poids atomique 65,4 et de masse volumique $7,1g/cm^3$, il fond à $419,3^\circ C$ et son point d'ébullition est assez bas : $907^\circ C$.

VIII.1. Utilisation de l'oxyde de zinc

Utilisé tout d'abord comme pigment, il trouve petit à petit d'autres applications. Il est largement employé aujourd'hui en pharmacie et en cosmétique ou ses propriétés anti-inflammatoires, assainissantes et cicatrisantes sont reconnues. On le trouve également dans de nombreux soins pour les bébés pour ses propriétés apaisantes. Il est présent à l'état naturel dans les noix, les noisettes ou les fruits de mer.

Antiseptique et purifiant, l'oxyde de zinc s'incorpore dans les crèmes et laits pour le corps pour traiter les problèmes de peau et plus particulièrement d'acné ou d'eczéma.

On l'utilise aussi beaucoup dans les crèmes solaires protectrices BIO comme filtre protecteur anti-UV parce qu'il a la capacité de les absorber.

Ingrédient autorisé pendant la grossesse et pour le soin des bébés, il est très utilisé pour soigner l'érythème fessier du nourrisson. Il va absorber l'humidité de la couche et former sur la peau une couche protectrice qui la rend moins sensible aux irritations. Ces propriétés peuvent être utilisées dans d'autres circonstances, notamment aux endroits où la peau est exposée aux frottements et à l'humidité chez les personnes souffrant d'un surpoids important.

L'oxyde de zinc est enfin un pigment mat très blanc, ce qui en fait un ingrédient de base du maquillage comme colorant blanc. Il se mélange facilement avec les autres pigments tels que les micas ou les ocres.

Il intervient, notamment, dans la fabrication du verre ou de la céramique.

L'oxyde de zinc est principalement utilisé dans la fabrication de plastique, de latex et de caoutchouc. Il aide les composés à devenir plus résistants, en jouant notamment un rôle protecteur anti rayons UV dans les plastiques et caoutchoucs. La présence d'oxyde de zinc dans ces produits leur permet aussi de résister contre les hausses de température.

Grâce à sa propriété d'excellent brillant, l'oxyde de zinc est également utilisé dans la formulation de peintures. Sa faculté d'absorption d'UV est bénéfique pour la longévité des résultats de coloration. De nombreux produits pharmaceutiques contiennent également de l'oxyde de zinc : crèmes, lotions, suppléments nutritifs, etc. L'oxyde de zinc a également un intérêt pratique dans le domaine agricole. On l'incorpore notamment dans le régime alimentaire des animaux afin de stimuler leur croissance. C'est aussi un ingrédient de fabrication d'engrais efficace pour stimuler la croissance des plantes.

VIII.2. Effet de l'oxyde de zinc sur l'environnement et la santé

L'oxyde de zinc est un corps toxique bien connu. Ses vapeurs sont très dangereuses. Les traces d'oxyde de zinc, dégagé lors de la soudure des métaux, provoquent la fièvre des métaux.

L'oxyde de zinc est utilisé depuis l'antiquité pour ses propriétés cicatrisantes. De nos jours, l'industrie pharmaceutique et cosmétique emploie l'oxyde de zinc pour ses

propriétés anti-inflammatoires, antiseptique et cicatrisantes sur les lésions cutanées. On le trouve notamment dans des crèmes solaires, des produits pour le visage et pour le soin des nourrissons. C'est par ailleurs l'un des rares actifs dermatologiques autorisés chez la femme enceinte ou allaitante [16].

De plus, l'oxyde de zinc est un écran solaire naturel qui protège contre toute la gamme des rayons UVA et UVB et ne se dégrade pas au soleil. C'est le seul filtre solaire à exercer une protection à aussi large spectre. Il forme une barrière protectrice contre les rayons nocifs du soleil et il protège votre peau dès l'application.

Sous forme de poudres fines, l'oxyde de zinc est bon pour la santé et ne représente aucun danger pour l'environnement. Toutefois, les conséquences de l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de zinc restent à évaluer.

Conclusion

Ce dernier siècle a été particulièrement destructeur pour les sols à cause des diverses activités humaines. Les déchets rejetés partout dans le monde entier ne sont pas tous assimilés par la nature. Exemple les métaux qui une fois utilisés se trouvent dans des décharges soumis aux conditions météorologiques et mélangés avec d'autres déchets comme les matières organiques qui sont fermentescibles. Le résultat est une destruction lente des sols par infiltration des métaux solubilisés qui vont polluer les nappes phréatiques et détruire la faune et la flore du milieu. Sur le long terme c'est la santé humaine qui sera touchée car les villes sont construites partout même sur des sols contaminés.

L'étude du comportement des métaux en présence de matières organiques est nécessaire afin de prédire les risques et déterminer l'étendue de la pollution. C'est en partie le but du travail réalisé dans le second chapitre.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Les cahiers du développement durable. Disponible sur : <http://les.cahiers-developpement-durable.be/vivre/09-dechets-definitions/>.
- [2] Wari, S, A, 2012. Problématique de la gestion des déchets ménagers urbains de la ville de N'djamena : Cas du 8^{ème} Arrondissement. Mémoire. Environnement urbain. Paris : Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement.
- [3] Dictionnaire de l'environnement. Disponible sur : https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/decharge.php4.
- [4] Dictionnaire de l'environnement et du développement durable. Disponible sur : https://www.dictionnaire-environnement.com/decharge_sauvage_ID1086.html.
- [5] Lallali, A; Mura, G; Onnis, N, 2001. The Effects of Certain Antibiotics on Biogas Production in the Anaerobic Digestion of Pig Waste Slurry. BioresourceTechnology.
- [6] Delfosse, P, 2010. Microbiologie de la digestion anaérobie. Compte rendu. Chercheur au laboratoire de l'environnement et d'agroalimentaire. Luxembourg : Centre de recherche public Gabriel Lippmann.
- [7] Universalis. Disponible sur : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/lixiviation/>.
- [8] Katshil, P, M, 2017. Etude de la lixiviation en tas du minerai cupro-cobaltifère dans les mines de la Province du Katanga en République Démocratique du Congo. International Journal of Innovation and Applied Studies. ISSN 2028-9324 Vol. 20, pp. 575-588.
- [9] Wendling, P & D, Couillard, 1994. Étude de la lixiviation des résidus d'incinération de déchets municipaux, buts et traités, soumis à l'action des pluies acides. Dans : Programm technique de l'Association Québécoise des techniques de l'Eau (AQTE), Assises annuelles. Québec : Centre des congrès.
- [10] Tincelin, C, 1993. Etude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères, Ms.c., INRS-EAU, Sainte-Foy, Québec, 110 p.
- [11] Benyahia, Z, 1992. Amélioration du Rendement de Production de l'Acide Citrique par *Aspergillus niger*. Mémoire Ingénieur. Alger : Université Science Technologie Houari Boumediène.

- [12] Agrovin, 2012. Acide citrique Acidifiant et antioxydant de moûts et de vins. Rev. AGROVIN 10, 1.
- [13] Société chimique de France [en ligne]. Disponible sur : <http://www.societechimiquedefrance.fr/plomb.html>.
- [14] Derafa, I, 2014. Etude comparative des propriétés électriques de PbO_2 préparé par voie chimique et électrochimique. Magister. Génie électrochimique. Sétif : Université Ferhat Abbas.
- [15] Pecqueur, L, 2005. Etude du rôle du zinc et des cystéines dans la dimérisation de la protéine FUR (FerricUptakeRegulator) d'E.coli : une approche structurale par RMN. Thèse. Biologie structural et fonctionnelle. Grenoble : Université Joseph-Fourier.
- [16] Marotel. P, 2006. Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc. Thèse. Physique des matériaux. Grenoble : université de Grenoble.

Chapitre II
Etude de la
dissolution du PbO et
du ZnO par l'acide
citrique

Chapitre II

Étude de la dissolution de PbO et ZnO par l'acide citrique

I. Introduction

En Algérie comme dans beaucoup de pays en voie de développement, des déchets ménagers et industriels sont jetés dans les décharges sauvages donnant lieu à des réactions chimiques qui peuvent contaminer les sols et les nappes phréatiques. Parmi ces réactions on trouve celles de la fermentation des déchets organiques qui forment différents acides organiques à faible poids moléculaire tels que l'acide formique, acétique, citrique et oxalique[1-5]. Ces derniers sont susceptibles de dissoudre les matières minérales avec lesquelles ils entrent en contact. Ces matières minérales sont souvent des métaux ou des oxydes métalliques jetés dans les décharges à cause du manque de moyens de recyclage de ceux-ci. Ils vont alors subir une lixiviation par ces acides organiques et se transformer en ions solubles contaminant l'environnement [6-10]. Les données sur les vitesses de dissolution manquent dans la littérature, surtout lorsque différents éléments minéraux sont soumis aux mêmes conditions. Il y'aura toujours un métal ou un oxyde métallique qui va se dissoudre plus vite que l'autre à cause de ses caractéristiques chimiques et des conditions qui peuvent être favorables à sa dissolution. Au laboratoire, on s'est intéressé à reproduire la réaction de dissolution de l'oxyde de plomb (PbO) et l'oxyde de zinc (ZnO) par l'acide citrique dans les mêmes conditions. Cette réaction peut avoir lieu dans les décharges sauvages où des quantités gigantesques de déchets organiques sont jetées quotidiennement. L'acide citrique est l'un des acides formés par leur fermentation. Le but étant de savoir lequel des deux oxydes métalliques est susceptible de se dissoudre dans des conditions modérées. La conséquence de ces interactions peut être une dégradation du métal qui en se transformant sous forme ionique va polluer le sol et les nappes phréatiques.

II. Matériels et produits chimiques utilisés

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de cette étude au niveau du laboratoire est représenté sur la figure II.1. Ce dispositif est composé de : Thermoplongeur modèle « TECTRON BIO », agitateur magnétique modèle « JANKE&KUNKEL », ballon 200mL, réfrigérant à boule.

L'oxyde de zinc a été préparé au laboratoire en calcinant une quantité de nitrate de zinc à 500°C pendant 2h. L'oxyde de plomb (99% Fluka) sous forme de poudre a été utilisé directement sans prétraitement. L'acide citrique (99%, Fluka) a été utilisé pour les tests de dissolution des deux oxydes métalliques. L'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions aqueuses.

III. Mode opératoire

0,137g de PbO et 0,05g de ZnO correspondant au même nombre de mole ont été mis en contact avec 200mL d'une solution d'acide citrique agitée à 350tr/min. Le Zn^{2+} issu de la dissolution a été analysé par méthode volumétrique utilisant un titrage directe par le triplex III en présence du NET (Noir Eriochrome T).

La dissolution du métal a été conduite en faisant varier la concentration de l'acide citrique, le volume de la solution en présence et en l'absence d'agitation, la température, et la vitesse d'agitation. Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ce travail est montré sur la figure II.1.

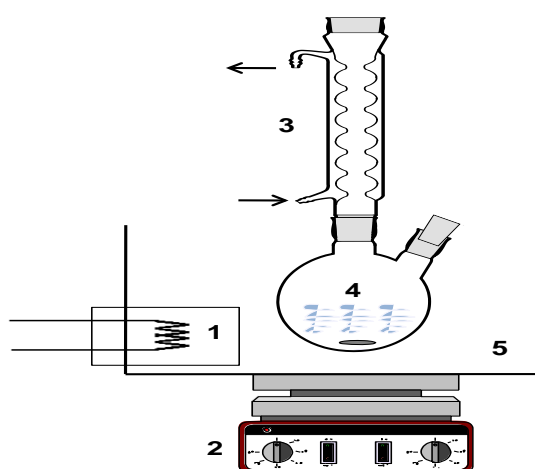


Fig.II.1. Dispositif expérimental utilisé pour la dissolution du zinc. 1-Thermoplongeur, 2-Agitateur magnétique, 3-Réfrigérant, 4-Réacteur en verre, 5- Bain marie.

IV. Résultats et discussion

Les deux oxydes métalliques sont sous forme de poudre. Ci-dessous les images MEB montrant la forme et la taille des particules. Ainsi, les particules de ZnO sont de forme coniques à facettes triangulaires bien définies de taille allant de 20 à 100 μm . Les particules d'oxyde de plomb n'ont pas de forme bien régulière et leur taille varie de 10 à 30 μm .

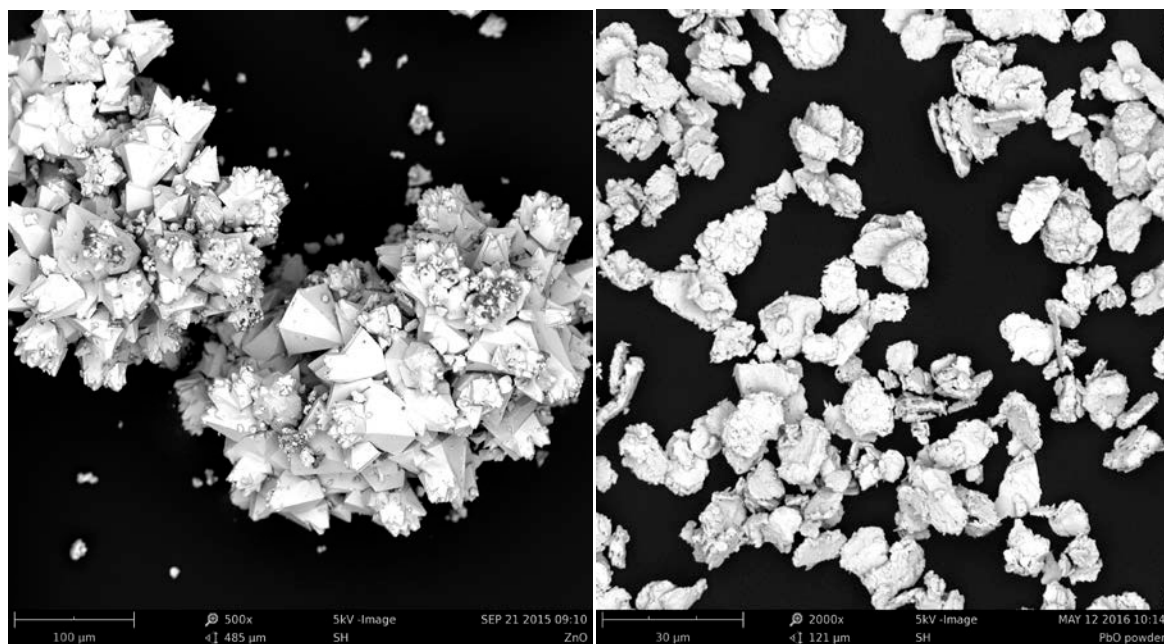


Fig. II.2. Image MEB des deux oxydes métalliques à gauche le ZnO et à droite le PbO

IV.1 Effet de la concentration de l'acide citrique

L'effet de la concentration de l'acide citrique a été étudié en testant plusieurs valeurs : 0,003-0,006-0,009, 0,015 et 0,02M soit un rapport molaire entre l'acide citrique et le PbO et ZnO égal à 1-2-3-5 et 6,66. Les résultats montrent que la dissolution des deux oxydes augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide citrique. La dissolution de l'oxyde de plomb est plus rapide que celle de l'oxyde de zinc. En effet, à la concentration de 0,003M il a été enregistré 54,55% de PbO dissout après 60min contre 22,76% pour le ZnO après le même temps de réaction. A la concentration de 0,02M elle a atteint 100% avec PbO contre 33% pour ZnO après 60min de réaction.

Les courbes de la dissolution de l'oxyde de plomb enregistrent plusieurs paliers alors qu'avec l'oxyde de zinc, une augmentation continue des valeurs est enregistrée.

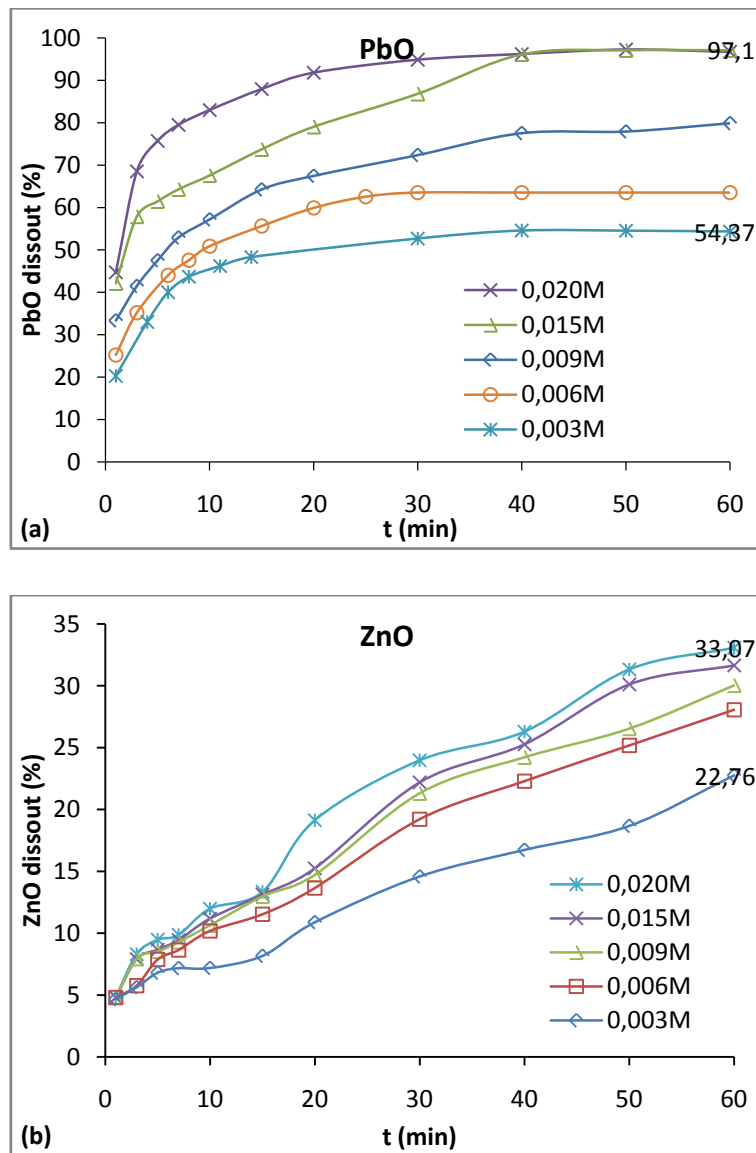


Fig.II.3 : Effet de la concentration de l'acide citrique sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b)

Cette différence dans les formes des courbes peut indiquer des mécanismes différents de réaction. En effet, les courbes en continue obtenues avec ZnO peut indiquer un seul mécanisme qui se produit tout le long de l'intervalle de réaction alors que les droites de différentes pentes obtenues avec l'oxyde de plomb, indiquent la présence d'au moins deux mécanismes.

IV.2 Effet de l'agitation

L'effet de l'agitation a été étudié en testant quatre valeurs qui sont 100-350-500 et 600tr/min à 30°C avec un volume de la solution égal à 200mL et en utilisant l'acide citrique à 0,015M. Les résultats sont montrés sur la figure II.4.

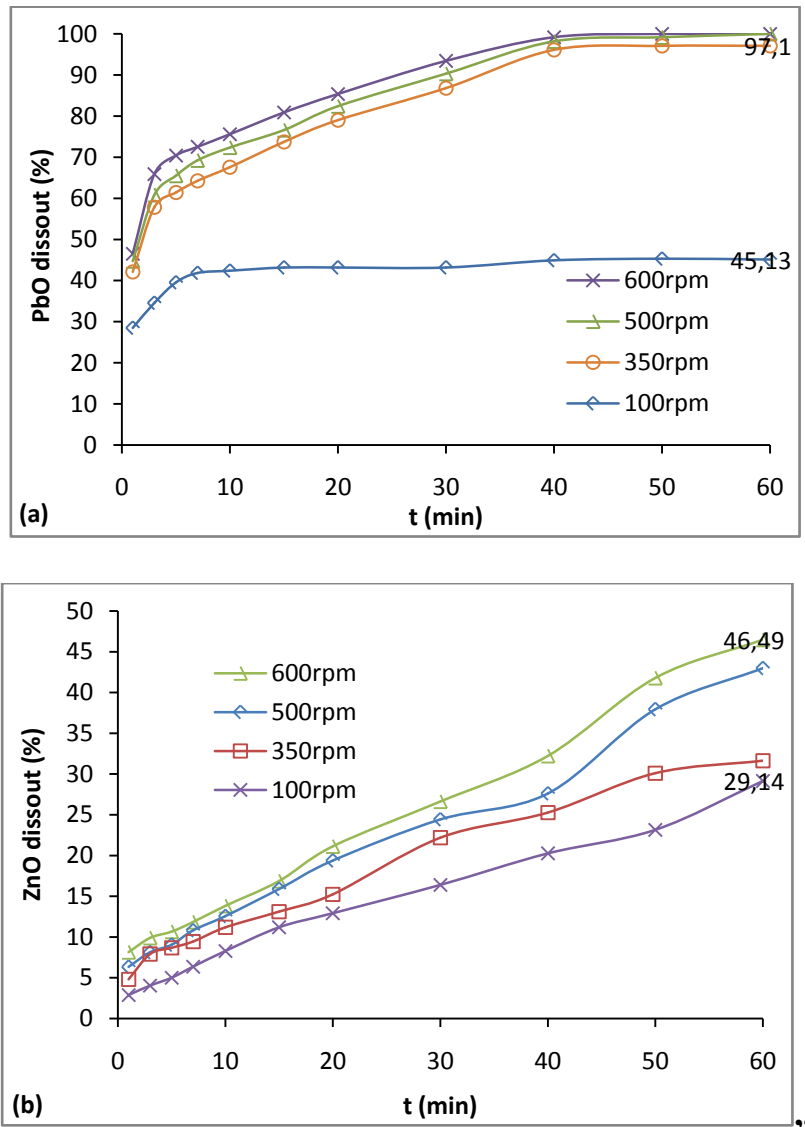


Fig.II.4 : Effet de l'agitation sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b)

Dans le cas de l'oxyde de plomb, une augmentation du pourcentage de dissolution a été observée lorsque la vitesse est passée de 100tr/min à 350tr/min. Au-delà, son effet est plus faible. La dissolution a en effet atteint 45,13% avec 100tr/min après 60min de réaction et a augmenté jusqu'à 97,1% avec 350tr/min après le même temps de réaction. La vitesse d'agitation possède un effet plus important sur la dissolution de

l'oxyde de zinc même si les valeurs enregistrées restent plus faibles que celles obtenues avec l'oxyde de plomb. En effet, on a enregistré 29,14% avec 100tr/min et 46,49% avec 600tr/min.

IV.3 Effet du volume de la solution

Les paramètres hydrodynamiques peuvent s'avérer important lors de la dissolution d'un matériau en milieu aqueux. Ainsi, il est possible que la dissolution s'accélère ou ralentit à cause de la présence d'une grande ou faible quantité d'eau. On a testé ce paramètre en présence et en l'absence d'agitation avec un rapport molaire $n_{\text{citrique}}/n_{\text{oxyde}}=1$ et 3.

a- En présence d'agitation

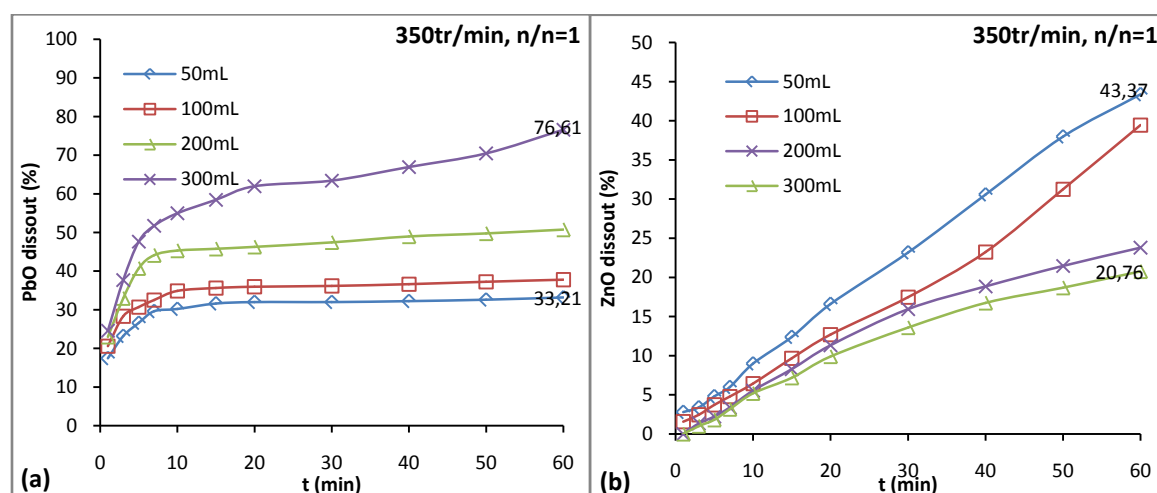


Fig.II.5 : Effet du volume d'eau sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b) en présence d'agitation ($n_{\text{citrique}}/n_{\text{PbO}}=1$)

Les résultats montrent que l'augmentation du volume d'eau augmente la vitesse de dissolution de l'oxyde de plomb et diminue celle de l'oxyde de zinc. En effet, avec l'oxyde de plomb, le pourcentage de dissolution a atteint 33,21% avec 50mL et a augmenté jusqu'à 76,61% avec 300mL. Au contraire avec l'oxyde de zinc, il a atteint 43,37% avec 50mL et a diminué jusqu'à 20,76% avec 300mL après 60min de réaction.

Les mêmes expériences ont été refaites avec les deux oxydes mais en augmentant le rapport molaires entre le lixiviant et les oxydes jusqu'à 3 afin de s'assurer des résultats. Le même comportement a été observé avec juste une augmentation dans les

pourcentages enregistrés à cause de l'augmentation du nombre de mole de lixiviant. On a ainsi atteint 52,17% avec 50mL et 83,85% avec 300mL avec l'oxyde de plomb contre 49,47% avec 50mL et 27,56% avec 300mL pour l'oxyde de zinc après 60min de réaction.

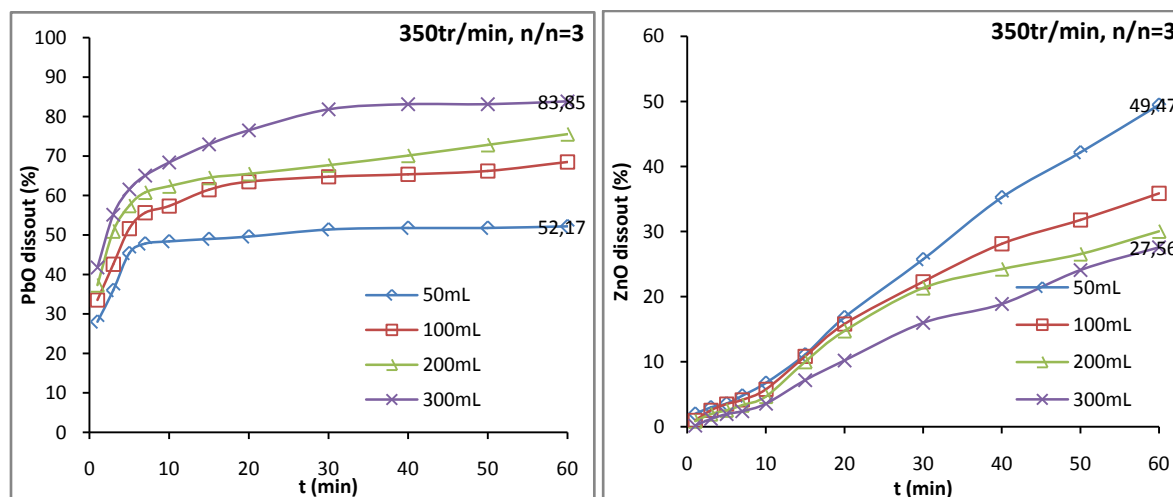


Fig.II.6 : Effet du volume d'eau sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b) en présence d'agitation ($n_{\text{citrique}}/n_{\text{PbO}}=3$)

b- En l'absence d'agitation

De la même manière, on a refait les mêmes expériences avec les deux rapports molaires en l'absence d'agitation. La même tendance est enregistrée soit une augmentation de la dissolution avec l'augmentation du volume de la solution dans le cas de l'oxyde de plomb et sa diminution avec l'oxyde de zinc. En effet, avec le rapport 1, l'oxyde de plomb a enregistré 22,95% de dissolution avec 50mL et 38,25% avec 300mL, alors que l'oxyde de zinc a été dissout à raison de 13,08% avec 50mL et 6,69% avec 300mL après 60min de réaction.

Avec le rapport $n_{\text{citrique}}/n_{\text{oxyde}}=3$, la tendance est la même avec une augmentation dans les pourcentages atteints.

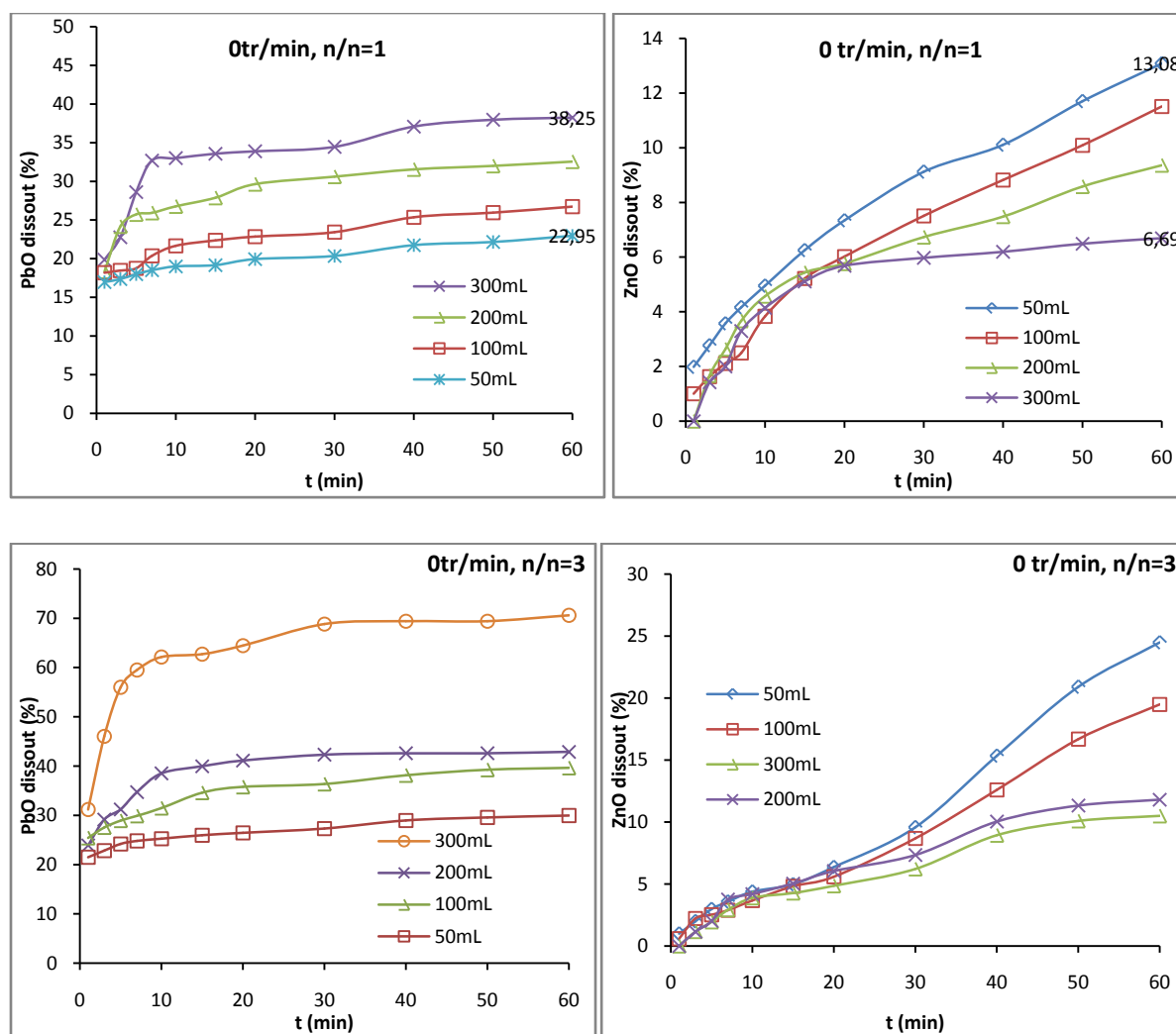


Fig.II.7 : Effet du volume d'eau sur la dissolution de PbO (a) et ZnO (b) en absence d'agitation $n_{\text{citrique}}/n_{\text{oxyde}} = 1$ et 3.

IV.4 Effet de la température

L'effet de la température a été étudié en testant quatre valeurs : 30°C-40°C-50°C et 60°C en utilisant une concentration en acide égale à 0,003M (rapport molaire=1) et une agitation de 350tr/min. Les résultats montrent que la température a un faible impact sur la dissolution de l'oxyde de plomb puisque les courbes enregistrées sont très proches. Au contraire, son effet est plus notable sur la dissolution de l'oxyde de zinc étant donné que le pourcentage de dissolution est passé de 22,76% à 30°C à 49,45% 70°C après 60min de réaction.

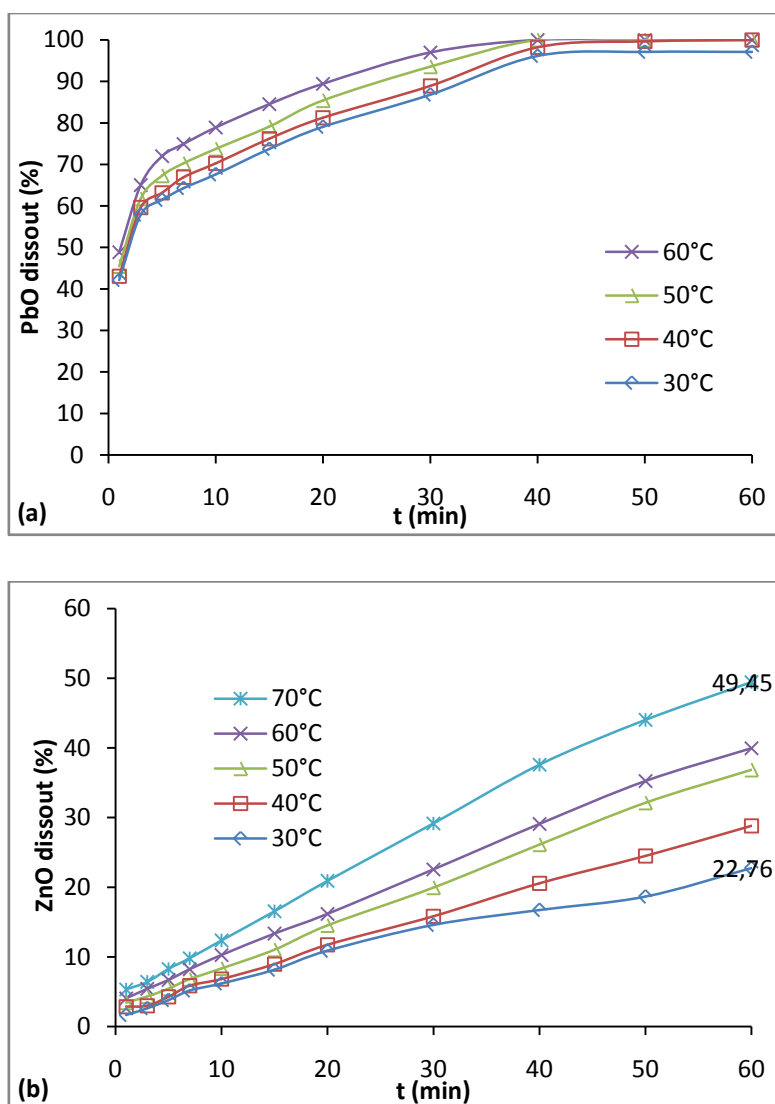


Fig.II.8 : Effet de la température sur la dissolution de PbO(a) et ZnO(b) par l'acide citrique à la concentration de 0,003M

Etant donné que la dissolution du zinc est affectée par la température et la concentration de l'acide citrique, on a augmenté la concentration de ce dernier jusqu'à 0,015M et on a refait les mêmes expériences dans les mêmes conditions opératoires.

Les résultats montrent une nette amélioration dans les pourcentages de dissolution atteignant 31,65% à 30°C et 97,47% à 70°C après 60min de réaction. Ceci peut indiquer un mécanisme contrôlé par la réaction chimique.

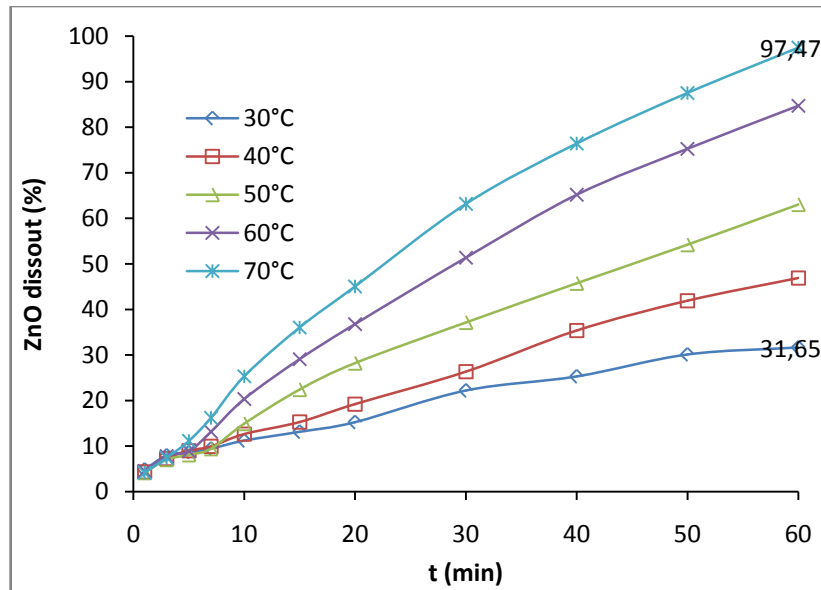


Fig.II.9 : Effet de la température sur la dissolution de PbO et ZnO par l'acide citrique à la concentration de 0,015M

IV.5 Suivi du pH

Le suivi du pH a été réalisé dans les conditions suivantes : 30°C, 350tr/min et une concentration initiale de l'acide citrique égale à 0,003M. Le même nombre de mole de PbO et ZnO ont été ainsi utilisé soit $6 \cdot 10^{-4}$ moles.

Les résultats montrent une diminution de la valeur du pH au cours de la dissolution de l'oxyde de plomb indiquant qu'il y'a émission de protons et au contraire une augmentation des valeurs de pH avec l'oxyde de zinc indiquant une consommation des protons.

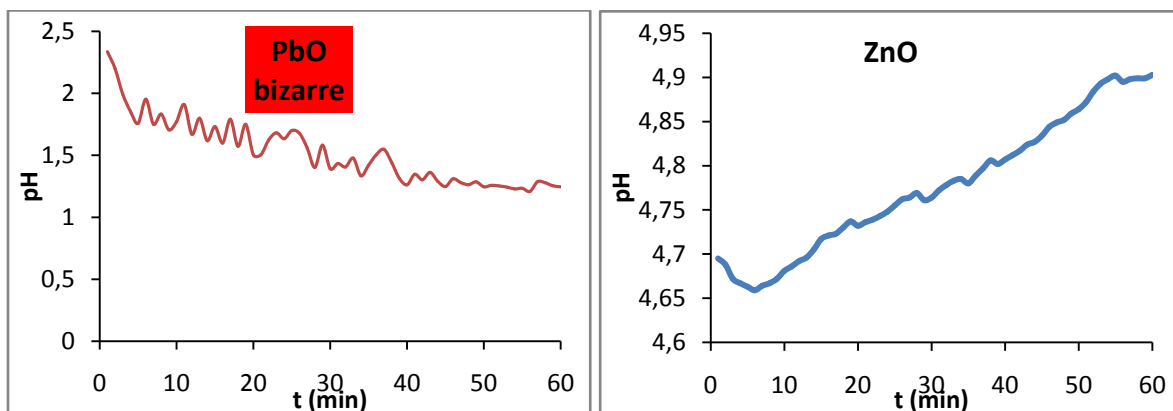


Fig.II.10 : Variation du pH au cours de la dissolution de PbO et ZnO par l'acide citrique

Les diagrammes ci-dessous ont été tracés avec le logiciel *Hydra Medusa* qui donne la distribution des espèces ioniques dans une solution aqueuse en fonction de leurs concentrations et compositions.

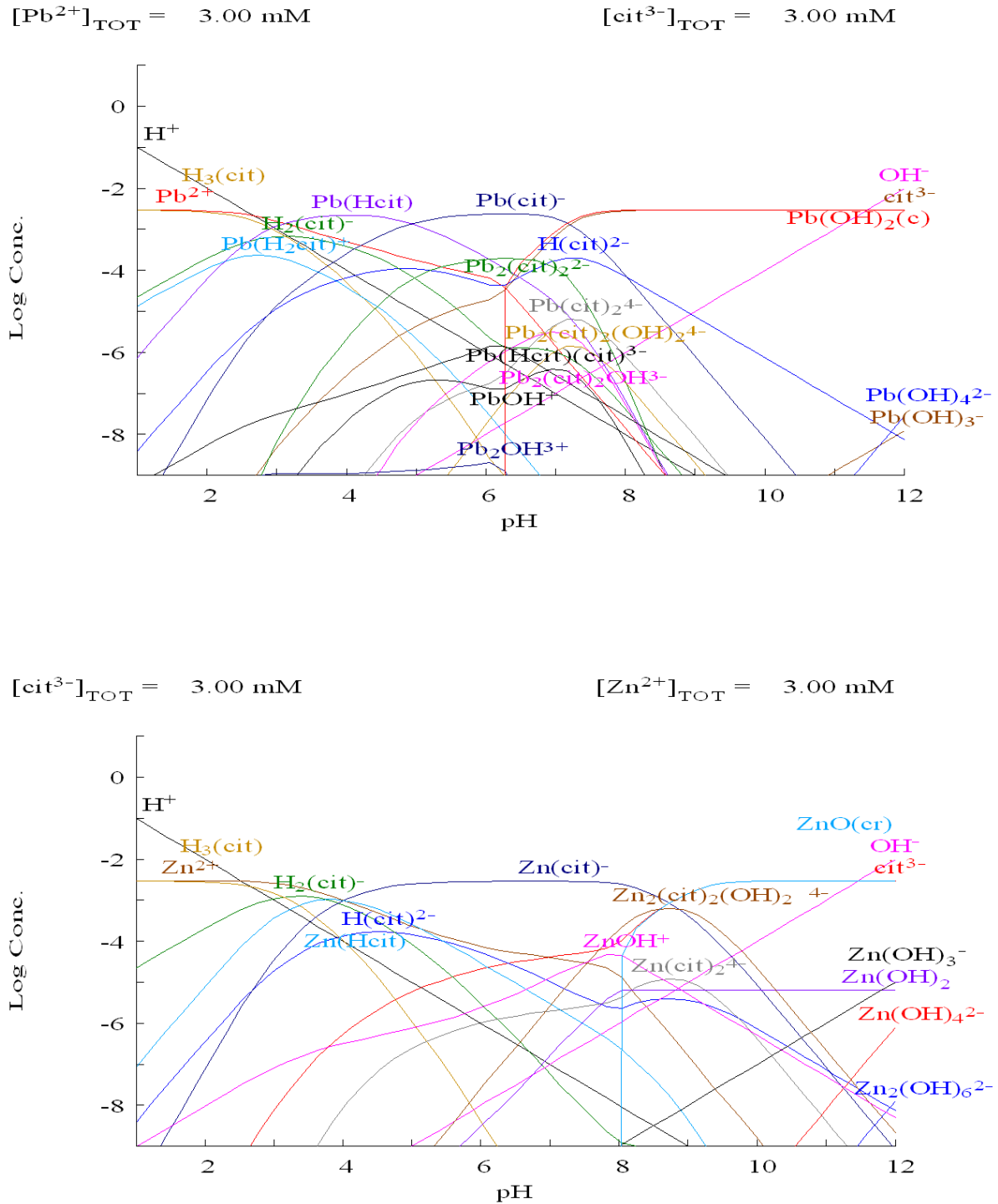


Fig.II.11 : Distribution des espèces en fonction de la concentration et du pH

Au cours de la dissolution de PbO par l'acide citrique, le pH était de 2,33 après 1min à 1,27 après 60min. Selon le diagramme de distribution des espèces, il existe plusieurs complexes formés entre l'ion citrate et l'ion Pb^{2+} dans cet intervalle de pH telles que : H^+ , Pb^{2+} , $H_3(Cit)$, $H_2(Cit)^-$, $Pb(HCit)$, $Pb(H_2Cit)^+$, $Pb(Cit)^-$, etc...de même pour le zinc dont le pH varie entre 4,7 et 4,9. Dans cet intervalle de pH les espèces existantes sont multiples comme $Zn(Cit)^-$, $Zn(HCit)$, Zn^{2+} , $H^2(Cit)^-$, $H(Cit)^{2-}$, $ZnOH^+$ etc... Dans les deux cas les espèces formées sont solubles et complexes.

IV.6 Etude cinétique

D'après la littérature la vitesse d'une réaction entre un solide et un liquide peut être décrite par un modèle hétérogène [11]. Ce modèle hétérogène stipule que la vitesse d'une réaction peut être contrôlée soit par la diffusion à travers le film liquide, soit par la diffusion à travers une couche de produits ou par la réaction chimique. Octave Levenspiel a donné les équations pour chaque cas cité ci-dessus. Ainsi pour une particule sphérique, non poreuse, la fraction x du solide dissout en fonction du temps t est donnée comme suit :

$$k.t = x \text{ pour le contrôle par la diffusion à travers le film liquide} \quad (1)$$

$$k.t = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \text{ pour le contrôle par diffusion à travers la couche de produits} \quad (2)$$

$$k.t = 1 - (1-x)^{1/3} \text{ pour le contrôle par la réaction chimique} \quad (3)$$

où k est la constante de vitesse (min^{-1}). La vitesse du procédé sera contrôlée par le processus le plus lent.

Le modèle de Levenspiel a été appliqué pour la dissolution de l'oxyde de zinc en fonction de la température afin de déterminer le processus qui contrôle la réaction de dissolution ainsi que le calcul de l'énergie d'activation.

L'application du modèle révèle que l'équation (3) a donné des droites avec des coefficients de régression linéaires proches de 1 indiquant que la dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique est contrôlée par la réaction chimique.

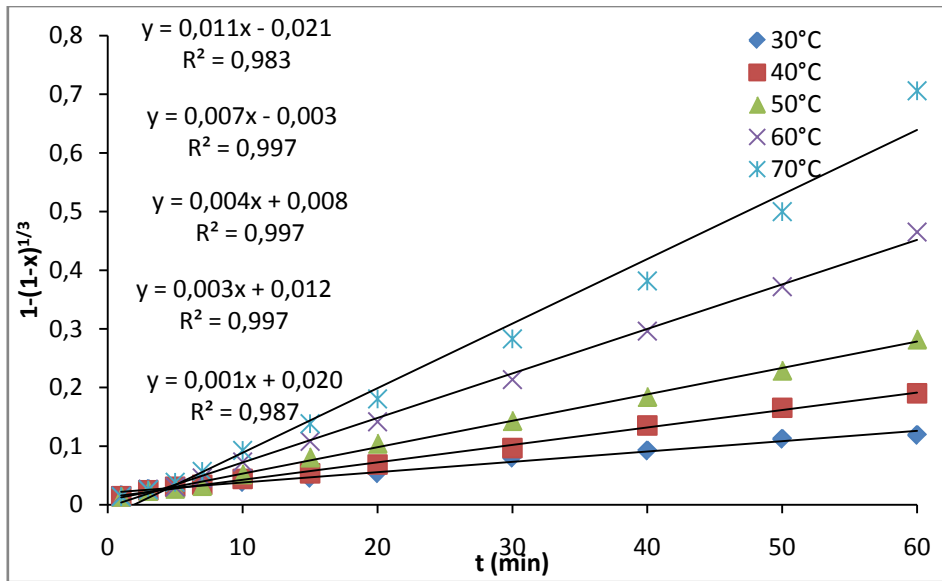


Fig.II.12 : Application du modèle de Levenspiel pour la détermination du régime contrôlant la dissolution de l'oxyde de zinc

Les valeurs des constantes de vitesse ont été utilisées pour calculer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius ($K=A \cdot e^{-E_a/RT}$).

Ainsi, en traçant la droite $\ln K$ en fonction de $1/T$ la pente E_a/R donnera la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique qui a été trouvée égale à $E_a=39,33\text{kJ/mole}$.

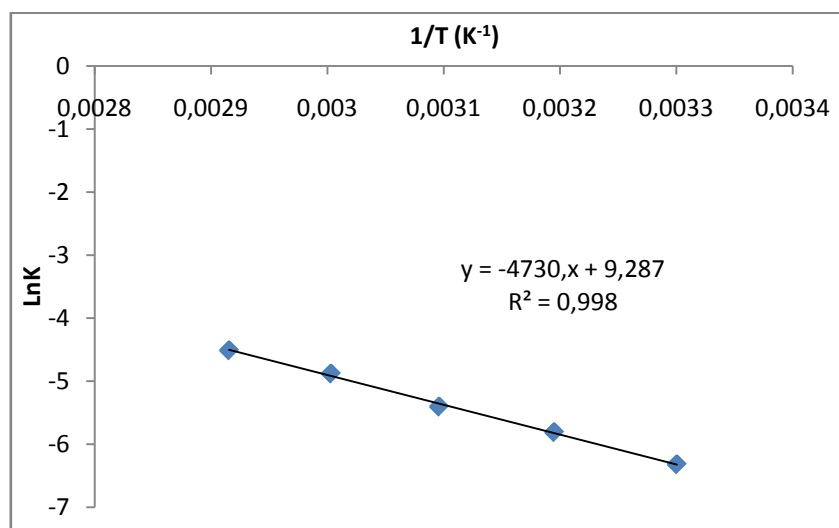


Fig.II.13 : Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique

Le même modèle a été appliqué aux résultats de la dissolution de PbO. C'est l'équation (1) qui a donné les coefficients de régression les plus élevés. C'est donc la diffusion à travers le film liquide qui contrôle la dissolution. L'application de l'équation d'Arrhénius donne une valeur de l'énergie d'activation E_a égale à 2,66kJ/mol.

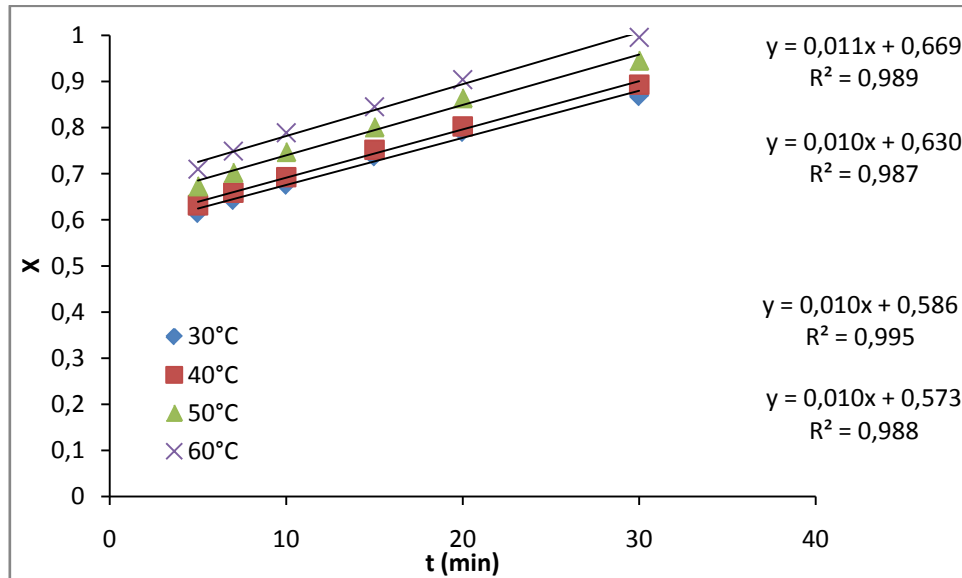


Fig.II.14 : Application du modèle de Levenspiel pour la détermination du régime contrôlant la dissolution de l'oxyde de plomb

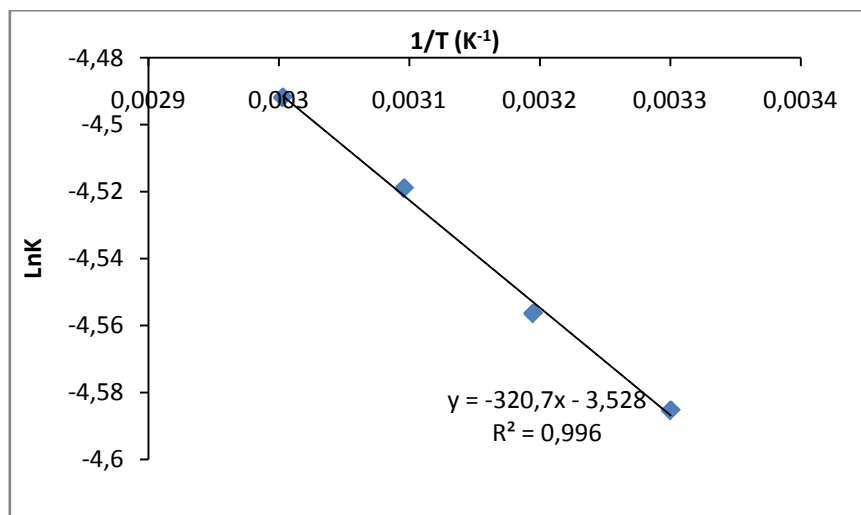


Fig.II.15 : Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de l'oxyde de plomb par l'acide citrique

Conclusion

Les deux oxydes métalliques PbO et ZnO ont été soumis aux mêmes conditions opératoires afin de vérifier lequel est susceptible de se dissoudre facilement sous des conditions modérées. Il a été trouvé que l'oxyde de plomb est très facile à dissoudre étant donné que son exposition à une très faible concentration d'acide citrique est suffisante pour le transformer sous forme ionique. On a aussi observé que la dissolution de l'oxyde de plomb est favorisée par l'augmentation du volume de la solution contrairement à l'oxyde de zinc et que la température avait un effet plus important sur la dissolution de l'oxyde de zinc alors que son effet est presque absent avec l'oxyde de plomb.

Les deux oxydes métalliques ont été soumis à un acide organique non dangereux et pourtant ils ont été dissous assez facilement avec des vitesses différentes dépendant de la nature chimique de chaque oxyde. Ainsi, leur rejet dans la nature peut s'avérer fatale (surtout pour l'oxyde de plomb) car ils sont facilement lixiviables et donc ils vont causer facilement une pollution importante de l'environnement.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] L. Denaix, R.M. Semlali, F. Douay, Dissolved and colloidal transport deposition, *Environmental pollution* 113 (2001) 29-38.
- [2] L. Citeau, I. Lamy, F. Van Oort, F. Elsass, Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use, *Colloids and Surfaces A* 217 (2003) 11-19.
- [3] A.P. Schwab, D.S. Zhu, M.K. Banks, Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil, *Chemosphere* 72 (2008) 986-994.
- [4] C.M. Caitlin, I.V. Yevdokimov, T.H. Delica, In situ extraction of rhizosphere organic compounds from contrasting plant communities, *Commun. Soil Scien. Plant Anal.* 31 (2000) 725-742.
- [5] P.A.W. Van Hees, D.L. Jones, D.L. Godbold, Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils, *Soil Biology and Biochemistry* 34 (2002) 1261-1272.
- [6] S. Ghasemi, A.H. Khoshgoftarmanesh, H. Hadadzadeh, M. Afyuni, Synthesis, characterization, and theoretical and experimental investigations of zinc (II)-amino acid complexes as eco-friendly plant growth promoters and highly bioavailable source of zinc, *J. Plant Growth Regulation* 32 (2013) 315-323.
- [7] M.R. Broadly, P.J. White, J.P. Hammond, I. Zelko, A. Lux, Zinc in plants, *New Phytol* 173 (2007) 677-702.
- [8] Y. Tapia, E. Eymar, A. Garate, A. Masaguer, Effect of citric acid on metals mobility in pruning wastes and biosolids compost and metals uptake in *Atriplexhalimus* and *Rosmarinusofficinalis*, *Environ. Monit. Assess.* 185 (2013) 4221-4229.
- [9] P. Aravind, M.N.V. Prasad, Cadmium-induced toxicity reversal by zinc in *ceratophyllumdemersum* L. (a free floating aquatic macrophyte) together with exogenous supplements of amino-and organic acids, *Chemosphere* 61 (2005) 1720-1733.
- [10] I. Boukerche, Etude de la dissolution de l'aluminium et du zinc dans différents milieux minéraux et organiques. Thèse de doctorat, Université de Annaba, 2014.

[11] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York 1999.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Ce travail entre dans le cadre de l'étude des effets des mélanges hétérogènes solides-liquides se produisant dans les décharges. En effet, dans les décharges sauvages s'accumulent les déchets organiques, métalliques et des effluents industriels liquides donnant lieu à une multitude de réactions chimiques pouvant polluer de manière irréversible les sols et les nappes phréatiques environnantes. L'une des réactions responsables de la pollution de l'environnement est la réaction de lixiviation des minéraux entrant en contact avec des acides organiques produits par la fermentation anaérobie des déchets organiques. Le résultat est une solubilisation des minéraux qui vont facilement migrer et causer l'étalement de la pollution sur de grandes surfaces. Cette pollution par les ions métalliques dépend cependant de la nature chimique du solide et du lixiviant. En effet, il existe certains minéraux qui sont difficilement lixiviables (solubilisés) et qui donc ne présente pas de risque de pollution lorsqu'ils sont jetés dans l'environnement alors que d'autres le sont.

Dans ce travail, on s'est intéressé au comportement de deux minéraux sous forme oxyde ; le PbO et le ZnO soumis aux mêmes conditions opératoires de lixiviation par un acide organique qui est l'acide citrique produit par la fermentation des déchets organiques. Le but étant de savoir lequel des deux oxydes est susceptible de se dissoudre le plus rapidement et être considéré comme potentiellement dangereux pour l'environnement.

Pour cela différentes conditions opératoires ont été testées telles que, l'effet de la concentration, la vitesse d'agitation, et la température.

Les résultats ont montré que c'est l'oxyde de plomb qui est le plus facilement lixiviable quelque soit les conditions opératoires utilisées comparé à l'oxyde de zinc. En effet, 97,1% de PbO ont été dissout par l'acide citrique à 0,02M après 60min de contact contre 33,07% de ZnO dans les mêmes conditions. A une concentration plus faible d'acide citrique correspondant à un mélange équimolaire entre les oxydes métalliques et l'acide soit 0,003M il y'a eu une dissolution de 54,37% de PbO contre 22,76% de ZnO après 60min de réaction.

Le volume du milieu et l'existence ou pas d'un mouvement du fluide influent aussi sur la progression de la dissolution. En effet, pour un nombre de mole constant des deux réactifs, il a été observé que l'augmentation du volume d'eau augmente la dissolution de PbO et diminue celle de ZnO et ceci en présence et l'absence d'agitation. On n'a pas encore trouvé d'explication pour ce phénomène.

L'augmentation de la température a accéléré la dissolution de l'oxyde de zinc mais n'a pas eu d'effet notable sur la dissolution de l'oxyde de plomb.

Ainsi, il peut être conclut que le rejet dans la nature des deux oxydes métalliques aura un effet néfaste sur l'environnement à cause de la facilité avec laquelle ils peuvent se dissoudre dans des conditions ambiantes mais que c'est l'oxyde de plomb qui est le plus dangereux car il présente des vitesses de dissolution assez élevées comparées à celles de l'oxyde de zinc ajouté au fait que le plomb ionique présente une toxicité très élevée pour les organismes vivants.