

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

جامعة باجي مختار عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



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

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat 3^{ème} Cycle

**Etude du comportement des métaux au cours de leurs traitements
hydrométallurgiques**

Option : Génie de l'Environnement

Par : LARBA Rima

Devant le jury

Président :	DERRADJI Ahmed	Professeur	U.B.M. Annaba
Directrice de thèse :	DJERAD Souad	Professeur	U.B.M. Annaba
Co-directeur de thèse :	TIFOUTI Lakhdar	Professeur	U.B.M. Annaba
Examineurs :	DELIMI Rachid	Professeur	U.B.M. Annaba
	DERBAL Kerroum	MCA	U.M. Constantine

Année: 2016

Résumé

Une étude sur la récupération du ZnO à partir du catalyseur ZnO/Al₂O₃ par l'acide citrique a été réalisée. Cette étude entre dans le cadre de la récupération des métaux par une méthode hydrométallurgique à faible impact écologique. L'utilisation d'un lixiviant naturel permet de réduire les post-traitements et de protéger l'environnement. La recherche des conditions opératoires pour la récupération du ZnO à partir du catalyseur ont permis de trouver les résultats suivants ; avec une concentration de 0,05M et un rapport liquide/solide égale à 50mL/g, il est possible de dissoudre 90,4% de ZnO à 50°C. Ces conditions sont considérées comme très modérées de plus que le produit obtenu (citrate de zinc) peut être simplement séché et calciné dans un four pour récupérer le ZnO pur. Cette étude a montré aussi que le support en alumine n'avait pas d'effet notable sur les résultats de dissolution du ZnO. Trois autres acides ont été comparés à l'acide citrique dans la dissolution du ZnO. Il ressort des résultats que l'efficacité des acides va dans le sens : acide citrique>acide lactique>acide ascorbique>acide acétique. L'utilisation des mêmes acides pour la dissolution du CdO a permis de trouver que l'efficacité des acides va dans le sens : acide citrique>acide ascorbique>acide lactique>acide acétique sous la condition (C_{acide}>0,001M). A la concentration de 0,001M leur efficacité dans la dissolution de CdO va dans le sens acide citrique>acide lactique>acide acétique >acide ascorbique.

Abstract

In this work the recovery of ZnO from ZnO/Al₂O₃ catalyst by citric acid was performed. This study enters in the framework of hydrometallurgical method with low ecological impact. In fact, the use of natural leaching reagents reduces post-treatment and protects the environment. The results have shown that under moderate conditions; concentration of acid 0.05M, liquid/solid ratio equal to 50 mL/g, it is possible to dissolve 90.4% of ZnO at 50°C. The obtained product (zinc citrate) may simply be dried and calcined in an oven to recover pure ZnO. This study also showed that the alumina support had no significant effect on ZnO dissolution. Three other organic acids were compared to citric acid in the dissolution of the ZnO. The results show that the effectiveness of the acids was in the order: citric acid> lactic acid> ascorbic acid> acetic acid. The same acids were used to dissolve CdO. The results have shown that their effectiveness was in order: citric acid>ascorbic acid >lactic acid>acetic acid at a concentration>0.001M. At 0.001M the effectiveness in dissolving CdO was in order: citric acid>lactic acid>acetic acid> ascorbic acid.

الملخص

لقد أجريت دراسة استرجاع أكسيد الزنك من المحفز أكسيد الزنك مدعم بأكسيد الألمنيوم بواسطة حمض الستريك. هذه الدراسة هي جزء من استرجاع المعادن باستعمال المحاليل المائية مع تأثير بيئي منخفض. استخدام مرشح طبيعي مما يسمح بتقليل عمليات ما بعد المعالجة و بذلك حماية البيئة. وسمح للبحث عن الظروف العملية لاسترداد أكسيد الزنك من المحفز للعثور على النتائج التالية: مع تركيز الحمض 0.05M ونسبة المادة السائل بالنسبة للمادة الصلبة تساوي 50 مل /غ، فمن الممكن حل 90.4% من أكسيد الزنك في درجة حرارة 50° مئوية. وتعتبر هذه الشروط معتدلة جدا و بالإضافة إلى أن المنتج الذي تم الحصول عليه (سبترات الزنك) مع إمكانية تجفيفه و تكليسها ببساطة في الفرن لاسترداد أكسيد الزنك النقي. وأظهرت هذه الدراسة أيضا أن دعم الألومينا لم يكن لها تأثير كبير على نتائج انحلال أكسيد الزنك. وتمت مقارنة ثلاثة أحماض أخرى لحمض الستريك في حل من أكسيد الزنك. وأظهرت النتائج أن فعالية حامض يتماشى في الاتجاه الآتي: حمض الستريك < حمض اللبنيك < حمض الأسكوربيك < حمض الخليك. باستخدام نفس أحماض من أجل حل أكسيد الكاديوم وجدنا أن فعالية الأحماض هي كالاتي: حمض الستريك < حمض الأسكوربيك < حمض اللبنيك < حمض الخليك تحت شرط (تركيز الحمض < 0.001M). عند تركيز 0.001M, نلاحظ أن فعاليتهم في حل أكسيد الكاديوم تكون في الاتجاه التالي : حمض الستريك < حمض اللبنيك < حمض الخليك < حمض الاسكوربيك.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents qui m'ont toujours soutenue et encouragée pendant toutes ces années d'études.

A mon mari pour son aide précieuse et ses encouragements.

A mes chères sœurs Sarra et Ines.

A mon petit enfant Ahmed que dieu le protège.

A toutes mes amies.

Rima

Remerciement

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Dieu avant tout ;

Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de cette thèse et qui n'a été possible que grâce au soutien de nombreuses personnes, que chacune trouve dans les premières phrases de cette thèse l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements au professeur DJERAD Souâd, ma directrice de thèse, pour son inspiration constante, ses orientations enrichissantes et son encadrement scientifique, ce qui a permis de donner plus de valeur à l'ensemble de ce travail.

Les membres du jury: Le professeur DERRADJI Ahmed qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse ; Le Professeur DELIMI Rachid de l'université de Annaba et le Docteur DERBAL Karoum de l'université de Constantine pour avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail ; Le professeur TIFOUTI lakhdar ; directeur du laboratoire de génie de l'environnement pour son suivi constant des travaux de recherches réalisés par les doctorants du département.

Mes remerciements sont adressés aussi à tous ceux qui ont participé de près ou de loin et dont leurs noms ne figurent pas sur cette liste.

Table des Matières

Introduction générale.	1
Chapitre I : Importance des métaux dans l'économie mondiale	3
I. Introduction.	3
II. Importance des métaux dans l'économie mondiale.	4
III. Ressources minérales et développement économique.	5
IV. La disparité de consommation des ressources naturelles	9
V. Epuisement des ressources naturelles	10
V.1. Calendrier de l'épuisement des minerais.	11
a) La disparition du Cryolithe et du Terbium.	11
b) la fin de l'argent (2021)	12
c) La fin du palladium (2023).	12
d) La fin de l'or (2025).	12
e) La fin du cuivre (2039).	13
f) La fin du zinc (2025).	13
g) La fin du cadmium (2040).	14
VI. Le recyclage des métaux.	14
VII. Les enjeux du recyclage.	15
VIII. Conclusion.	16
Références.	17
Chapitre II : Pollution environnementale par les industries extractives	18
I. Introduction.	18
II. Les activités industrielles.	19
III. Impacts des activités industrielles sur l'environnement.	20
III. 1. Impact sur la qualité de l'eau.	20
III. 2. Impact sur la qualité de l'air.	21
III.3. Impact sur la qualité du sol.	22
III.4. Impact sur la santé publique.	23
IV. Traitements de réhabilitation des sols	24
IV.1. Classement des différentes techniques de dépollution	24
IV.1.a. Classement en fonction de la nature des procédés employés	24
IV.1.b. Classement en fonction du lieu de traitement	25
IV.1.c. Classement en fonction du devenir des polluants	25
V. Spécificités de la pollution par les métaux.	26
VI. Toxicologie des métaux lourds.	27

Table des Matières

VI.1. Le zinc.	29
a) caractéristiques générales	29
b) Spéciation et mobilité du zinc.	29
c) Toxicité.	30
VI.2. Le cadmium.	30
a) caractéristiques générales	30
b) Spéciation et mobilité du cadmium.	31
c) Toxicité.	31
VII. Conclusion.	32
Références.	33
Chapitre III : Hydrométallurgie et recyclage des métaux	35
I. Introduction.	35
II. Importance du recyclage.	35
III. Procédés hydrométallurgiques	36
III.1. Hydrométallurgie primaire	36
III.1. a. La lixiviation	37
III.1. b. La purification	37
III.1. c. L'électrolyse	38
III.2. Hydrométallurgie Secondaire	38
III.2. a. Lixiviation à l'eau	39
III.2. b. Lixiviation acide	39
III.2. c. Lixiviation alcaline	40
III.2. d. Lixiviation complexante	40
III.2. e. Lixiviation oxydante	41
III.2.f. Lixiviation bactérienne	41
IV. Avantages et les inconvénients de l'hydrométallurgie	41
V. Concept d'économie verte	43
V.1. Cas de la valorisation des déchets	44
V.1.a. La notion de technologie propre	44
V.1.b. Les technologies de substitution	45
V.1.c. Éco-compatibilité	46
VI. Conclusion.	47
Références.	48
Chapitre IV : Etude bibliographique sur la dissolution des solides	50

Table des Matières

I. Historique.	50
II. “ Shrinking core model ” ou le modèle de la sphère à noyau rétrécissant.	53
II-1- Contrôle par la diffusion à travers le film gazeux.	54
II-2- Contrôle par diffusion à travers la couche de produits.	56
II-3- Contrôle par la réaction chimique.	59
III. Réactivité à l’interface solide/liquide des oxydes métalliques.	60
IV. Revue bibliographique	63
V. Conclusion.	66
Références.	67
Chapitre V : Etude de la lixiviation du zinc par différents acides organiques	69
I. Introduction.	69
II. Matériels et produits chimiques utilisés.	71
III. Préparation du catalyseur ZnO/Al ₂ O ₃ .	71
IV. Titrage du zinc par complexation.	74
V. Mise en solution du catalyseur.	75
VI. Etude de la dissolution du ZnO par les acides organiques	75
VI.1. Effet de la concentration des acides organiques.	75
VI.2. Effet de l’agitation.	77
VI.3. Effet de la température.	78
VI.4. suivi du pH des solutions au cours des réactions chimiques.	79
VI.5. Etude Cinétique.	80
VI.6. conclusion.	83
VII. Etude de la dissolution du ZnO à partir du catalyseur ZnO/Al ₂ O ₃ par l’acide citrique.	84
VII.1. Effet de la concentration de l’acide citrique.	86
VII.2. Effet de la vitesse d’agitation.	87
VII.3. Effet de la température.	87
VII.4. Effet de l’ajout des sels à l’acide citrique.	88
VII.5. Effet des sels sur la dissolution de l’oxyde de zinc en l’absence de l’acide.	90
VII.6. Etude Cinétique	92
VII.7. Suivi du pH au cours de la réaction de dissolution	93
VIII. Comparaison entre le comportement du ZnO seul et supportée par l’alumine.	96
1. Les forces d’agitation thermique.	96
2. Les forces hydrodynamiques.	96

Table des Matières

3. Interactions entre les particules.	96
IX. Conclusion	103
Références.	105
Chapitre VI : Etude de la dissolution de l'oxyde de cadmium (CdO) par différents acides organiques.	108
I. Introduction.	108
II. Mode opératoire.	109
III. Résultats et discussion.	110
III.1. Effet de la concentration des acides.	110
III.2. Suivi du pH au cours de la réaction de dissolution du CdO.	112
III.3. Effet de la vitesse d'agitation.	113
III.4. Effet de la température.	114
III.5. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport aux acides.	115
IV. Conclusion	122
Références.	123
Conclusion générale.	125

Figures N°	Listes des figures	Pages
Fig. I.1	Tonnages de métaux produits annuellement dans le monde.	8
Fig. I.2	Date prévisible d'épuisement des ressources minérales	9
Fig. I.3	Réserves mondiale disponible à cours terme	11
Fig. I.4	Tableau de Mendeleïev montrant les risques de pénurie des espèces minérales	15
Fig. II.1	Boues générées par l'exploitation d'une mine de manganèse au RDC	20
Fig. II.2	Brume de poussière sur une ville minière d'exploitation du manganèse au RDC	21
Fig. II.3	Excavations creusées dans le s d'une mine d'exploitation de manganèse en RDC	22
Fig. II.4	Terrils non réhabilités dénaturant le paysage	23
Fig. III.1	Procédé hydrométallurgique de récupération des matières premières secondaires	42
Fig. IV.1	Extrait de publication de Noyes et Whitney en 1897	50
Fig. IV.2	Schéma descriptif du modèle du noyau rétrécissant	54
Fig. IV.3	Représentation des réactifs et des produits dans le cas d'un contrôle diffusionnel	54
Fig. IV.4	Représentation des concentrations des réactifs et des produits dans le cas d'un contrôle à travers la couche de produits	57
Fig. IV.5	Représentation de la particule réactive lorsque la réaction est sous contrôle chimique	59
Fig. IV.6	Représentation schématique de l'hydratation de la surface d'un oxyde et de l'apparition de la charge de surface	61
Fig. IV.7	Illustration du mécanisme de détachement des atomes métalliques de la surface d'un oxyde en milieu aqueux (la position, les charges électroniques et les nombres de molécules d'hydrogène et d'oxygène ont été choisis arbitrairement)	62
Fig. V.1	Dispositif expérimental utilisé pour la dissolution de l'Aluminium. 1-Thermoplongeur, 2-Agitateur magnétique, 3-Réfrigérant, 4-Réacteur en verre, 5-Bain marie.	71
Fig. V.2	Spectre de diffraction des rayons X (a) et microscopie électronique à balayage (b) du catalyseur ZnO/Al ₂ O ₃	72
Fig. V.3	Spectre de diffraction des rayons X (a) et microscopie électronique à balayage (b) du catalyseur ZnO	73
Fig. V.4	Photo des deux solides pulvérulents préparés. A gauche le ZnO, à droite le ZnO/Al ₂ O ₃	74
Fig. V.5	Effet de la concentration de l'acide citrique sur la dissolution du ZnO	76
Fig. V.6	Effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution du ZnO	77
Fig. V.7	Effet de la température sur la dissolution du ZnO par les quatre acides	78
Fig. V.8	Suivi du pH des solutions au cours de la dissolution du ZnO par les quatre acides	79
Fig. V.9	Application du modèle de Levenspiel sur la dissolution du ZnO par les quatre acides organiques	81
Fig. V.10	Calcul des énergies d'activation pour les quatre réactions de dissolution	82

Fig. V.11	Mélange contenant 200mL d'acide citrique et 4g de catalyseur ZnO/ Al ₂ O ₃	85
Fig. V.12	Mélange contenant 200mL d'acide citrique et 0.153g de ZnO	85
Fig. V.13	Effet de la concentration de l'acide citrique sur la dissolution de l'oxyde de zinc	86
Fig. V.14	Effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique	87
Fig. V.15	Effet de la température sur la dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique	88
Fig. V.16	Effet de la température sur la dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique en présence de Cl ⁻ (a), NO ₃ ⁻ (b) et SO ₄ ²⁻ (c)	89
Fig. V.17	Effet des anions Cl ⁻ (a), NO ₃ ⁻ (b) et SO ₄ ²⁻ (c) sur la dissolution de l'oxyde de zinc en l'absence de l'acide citrique	91
Fig. V.18	Application du modèle de Levenspiel sur la dissolution du ZnO à partir du catalyseur ZnO/Al ₂ O ₃	92
Fig. V.19	Variation du pH au cours de la dissolution du ZnO	94
Fig. V.20	Comparaison entre les résultats de dissolution par l'acide citrique obtenue avec l'oxyde seul et supporté	100
Fig. V.21	Comparaison entre les résultats de dissolutions par l'acide citrique à 0.05M obtenus avec l'oxyde seul et supporté	101
Fig. V.22	Diagramme de spéciation de l'acide citrique seul	102
Fig. V.23	Diagramme de spéciation du ZnO en présence de l'acide citrique seul	102
Fig. VI.1	La poudre de CdO préparée au laboratoire (a) et image MEB du produit obtenu (b)	109
Fig. VI.2	Effet de la concentration des acides sur la dissolution du CdO	111
Fig. VI.3	Suivi de la variation du pH au cours de la dissolution du CdO par les quatre acides organiques	112
Fig. VI.4	Effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution du CdO par les quatre acides organiques	113
Fig. VI.5	Effet de la température sur la dissolution du CdO par les quatre acides organiques	114
Fig. VI.6	Détermination des ordres des réactions par rapports aux acides organiques	115
Fig. VI.7	Effet du pH initial des solutions d'acides sur la vitesse initiale de dissolution du CdO	117
Fig. VI.8	Effet de la concentration initiale des acides sur la vitesse initiale de dissolution du CdO	117
Fig. VI.9	Oxydation de l'acide ascorbique en DHA	119
Fig. VI.10	Diagramme de spéciation de CdO en présence de l'acide citrique à différentes concentrations	121

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre des tableaux	Pages
Tableau I.1	Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (entre parenthèses : abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre).	5
Tableau I.2	Dépendance de l'Union Européenne en matière première minérale.	7
Tableau II.1	Classement des méthodes (adapté de Locomte, 1998)	26
Tableau II.2	Temps de demi-vie biologique de quelques éléments.	28
Tableau III.1	Quantité de chrome rejeté par l'industrie.	36
Tableau VI.1	Valeurs des constantes d'acidité des acides testés	119
Tableau VI.2	Espèce existants en fonction de la concentration de l'acide citrique après 60 min de réaction	122

Introduction générale

La pollution de l'eau, de l'air et du sol, la production de déchets, les bruits, les odeurs ont été longtemps considérés comme les conséquences inévitables des activités humaines de production et de consommation. La nécessité d'action d'épuration et d'économie s'est cependant progressivement imposée et la gestion rationnelle des matières premières, l'économie d'énergie, la protection de l'environnement sont devenues les priorités des nations industrialisées et, en même temps, la règle de base de tout nouveau développement.

La plupart des déchets ne peuvent être éliminés sur le lieu même de leur production. Il faut donc les acheminer vers un lieu de traitement, et les nouvelles techniques dites « propres » qui permettent leur valorisation et d'en diminuer la masse suscitent beaucoup d'intérêt.

Les technologies propres conçoivent des procédés qui fabriquent des produits de même qualité, mais qui rejettent moins de déchets, voire pas du tout.

L'élévation des coûts occasionnés par la lutte contre la pollution en général est encore un autre aspect de la question dont les données finales demeurent quasi inconnues. Un recyclage des résidus constituerait la solution écologique appropriée, mais pas forcément rentable du point de vue économique. Par conséquent, les frais entraînés par la pollution doivent être couverts au moyen de majorations d'impôts, de subventions nationales ou encore par l'introduction du facteur « pollution » dans la formation des prix de revient.

Ce travail entre dans le cadre de la récupération des métaux par une méthode à faible impact écologique. Les méthodes hydrométallurgiques ont toujours utilisé des lixivants minéraux tels que les acides sulfurique, chlorhydrique ou nitrique pour dissoudre les métaux ou les oxydes métalliques afin de les récupérer ultérieurement. C'est l'acide sulfurique qui est le plus utilisé à cause de sa faible corrosivité et son faible coût [1]. Cependant, ces acides forts possèdent l'inconvénient de dissoudre les impuretés présentes dans les solides traités générant des post-traitements souvent onéreux. Ces acides forts posent aussi problème dans le cas du traitement de certains minéraux facilement solubles. Dans ces cas, des acides organiques à faible pouvoir dissolvant et ayant un caractère plus éco-compatibles que les acides minéraux semblent plus appropriés à être utilisés comme lixivants sous des conditions modérées. C'est le cas des oxydes métalliques traités dans cette thèse. En effet, deux oxydes métalliques (ZnO et CdO) ont subi des tests de lixiviation avec quatre acides organiques (citrique, acétique, ascorbique et

lactique) afin d'étudier la faisabilité du procédé en termes de temps de réaction, concentration des réactifs utilisés et efficacité de dissolution.

Ce travail va comporter les points suivants :

- Le premier chapitre est consacré aux métaux lourds, leur propriété et leur importance dans l'économie mondiale.
- Le deuxième chapitre porte sur la pollution environnementale provoquée par les industries extractives et leur impact sur la qualité de l'air, des eaux et des sols ainsi que leur impact sur la santé publique.
- Le troisième chapitre est consacré au recyclage des métaux lourds par voie hydrométallurgique.
- Dans le quatrième chapitre, un historique sur les débuts des études de dissolution ainsi que la description du modèle cinétique utilisé dans ce travail sont rapportés.
- Les cinquième et sixième chapitres sont consacrés à la partie expérimentale qui consiste en la recherche des conditions opératoires optimales pour la dissolution des oxydes métalliques (ZnO, ZnO/Al₂O₃ et CdO) par des lixivants naturels organiques.

Enfin, une conclusion générale terminera ce manuscrit où seront résumés les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

Importance des métaux dans l'économie mondiale

I. Introduction

Les métaux font partie de notre vie quotidienne et se retrouvent dans toutes les actions de notre existence : de la canette de boisson aux couverts en passant par les fils électriques ou mêmes nos téléphones portables. Aucune matière n'a été aussi importante que le métal pour l'histoire de l'homme. Les progrès de l'agriculture, de la guerre, du transport, et même ceux de l'art ou de la cuisine auraient été impossibles sans eux.

La croûte terrestre est composée de roches et de 4000 sortes de minéraux issus de 88 éléments chimiques en plus d'un contenant de 3000 milliards de barils de pétrole dans les zones exploitables. La demande en minerais a été multipliée par 27 depuis le début du 20^{ème} siècle avec des méthodes de forage minier dont l'efficacité a été multipliée par 90 en un siècle. Les minéraux et éléments utiles sont globalement très diffus dans la croûte et les filons concentrés ont été exploités et épuisés depuis longtemps. Par exemple, la mine de cuivre suédoise de 'Stora Kopparberg' a été fermée en 1992 après avoir été intensément exploitée et avoir alimenté l'Europe entière aux 16^{ème} et 17^{ème} siècles. En réalité, seulement 0,01 à 0,001% des métaux de la croûte sont présents sous forme de filons exploitables par l'homme. En Afrique du Sud, les célèbres filons d'or du 'Rand' sont en voie d'épuisement. L'immense champ de pétrole mexicain de 'Cantarell', le second au monde, décline de 6,5 % par an depuis 2005, à l'instar de biens des gisements pétroliers dans le monde [1]. Dans ce chapitre nous allons exposer l'importance des métaux dans l'économie mondiale ainsi que le problème de l'épuisement des ressources naturelles à cause de leur utilisation excessive par l'homme.

II. Importance des métaux dans l'économie mondiale

Depuis la révolution industrielle au 18^{ème} siècle, les métaux occupent une place prépondérante dans l'activité économique mondiale. Les industries du fer, de l'acier, de l'aluminium et du cuivre ont majoritairement contribué au développement technologique, à travers la conception d'outils et de machines de plus en plus sophistiqués, eux-mêmes permettant ensuite la fabrication de produits toujours plus évolués [2]. Il est toutefois remarquable qu'avant même le début de l'ère industrielle, les métaux ont eu un rôle stratégique dans les relations internationales : l'insuffisance en ressources minières des pays les plus avancés, notamment en Europe, a ainsi motivé la colonisation de territoires mieux dotés en richesses naturelles. Dans le cas de la France, on peut citer la Mauritanie pour le fer, la Nouvelle Calédonie pour le nickel, le Maroc pour les phosphates, la Guinée pour la bauxite, la Guyane pour l'or, etc.

Aujourd'hui, on distingue :

- Les métaux d'usage courant, dont le Tableau **I.1** recense les principales utilisations dans l'industrie. La fabrication d'alliages est naturellement l'application dominante, mais plusieurs métaux sont également employés dans le secteur de la chimie ou pour des applications spécifiques telles que les piles (pour le cadmium) ou les batteries (pour le plomb).
- Les éléments plus rares qui sont l'objet d'un intérêt économique accru en raison de leur rôle stratégique pour certaines applications [3]. C'est notamment le cas du scandium [4] (fort potentiel dans l'aéronautique en remplacement du titane), du platine [5] (piles à combustible, catalyse Diesel), du rhénium [6] (utilisé pour fabriquer des superalliages dans l'aéronautique), du germanium, de l'indium ou du tantale [7-8] (tous trois employés en microélectronique). Or, ces éléments sont souvent des sous-produits d'autres minerais plus communs (comme Sc, In ou Ge), voire des sous-produits de sous-produits (c'est le cas du rhénium, sous-produit du molybdène, lui-même sous-produit du cuivre). La teneur des gisements primaires en ces éléments stratégiques étant souvent faible, le traitement métallurgique permettant de les extraire est d'autant plus lourd.

Les industries d'extraction et de transformation des minerais sont naturellement soumises aux impératifs économiques de productivité et de rentabilité, de même que celles qui les utilisent pour la fabrication de produits à plus haute valeur ajoutée. Mais ces activités sont également la source de pollutions importantes de l'environnement par les métaux lourds, qu'il s'agisse de l'air, de l'eau, des sols, voire directement des êtres vivants.

Tableau I.1 – Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (entre parenthèses : abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre) [9].

Métal	Utilisation	Métal	Utilisation
Al (8,1%)	transport 25 % bâtiment 20 % emballage 20 % construction électrique 10 % autres 25 %	Ni (75 ppm)	acier inoxydable 65 % alliages de nickel 15 % aciers et fontes alliées 7,5 % revêtements de surface 7,5 % autres 5 %
Cd (0,1 ppm)	piles 70 % pigments 13 % autres usages industriels 17 %	Hg (20 ppb)	cellules d'électrolyse 50 % construction électrique 25 % autres 25 %
Cr (100 ppm)	aciers inoxydables 65 % chimie et réfractaires 20 % utilisations métallurgiques diverses 15 %	Pb (10 ppm)	batteries 70 % laminés et munitions 10 % chimie 10 % autres 10 %
Co (25 ppm)	superalliages 72,6 % aimants 9 % carbures cémentés 3,4 % céramiques 9,6 % chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs...) 5,4 %	Zn (80 ppm)	galvanisation 50 % pièces moulées 15 % laiton et autres métaux d'alliages 20 % demi-produits 5 % chimie et autres 10 %
Cu (50 ppm)	construction électrique 55 % bâtiment 20 % équipement industriel 10 % transport 5 % autres 10 %	Sn (2 ppm)	fer blanc 30 % soudure 30 % chimie 15 % étain ouvré et divers 25 %
Fe (5,0%)	sidérurgie 99 % autres 1 %	Mo (1,5 ppm)	ferro-molybdène et alliages 70 % chimie (catalyseurs) 30 %

III. Ressources minérales et développement économique

Les ressources minérales constituent un des éléments clés du développement de l'humanité. Qu'il s'agisse des ressources énergétiques, des métaux, des matériaux de construction, des minéraux industriels ou des pierres précieuses, ce sont des éléments essentiels au bien-être des

hommes. Pourtant, on se heurte d'un côté à la limitation des capacités extractives (gisement, accès...) et de l'autre aux impacts environnementaux.

Tout gisement de matière première minérale est par nature "non durable", puisqu'à la différence des ressources biologiques ou des ressources en eau, en permanence renouvelées par le cycle de l'atmosphère, une mine constitue un gisement fini et donc "épuisable". Des plus abondants aux plus chers et rares, on peut distinguer cinq classes de ressources :

- les matériaux de construction ;
- les minéraux industriels ;
- les ressources minérales métalliques ;
- les ressources minérales fossiles ;
- les pierres précieuses.

Les ressources en matériaux minéraux, qu'il s'agisse de matériaux de construction (sables, graviers, ciments...) ou de minéraux industriels (silice, kaolin, gypse, talc, sel gemme, potasse, phosphates,...) posent des questions qui tiennent autant à l'environnement qu'à la ressource.

Sujets d'appropriation privée, avec une concentration accélérée ces dernières années, dans les mains de quelques grands groupes multinationaux, les ressources minérales constituent un facteur déterminant pour le développement – ou le sous-développement –, notamment des pays du Sud. En effet, à l'exception des matériaux de construction (sables, graviers, granulats, argiles) ou de certains minéraux pour l'industrie (verre, ciment, briques, papier, isolants...), les pays du Nord dépendent pour leur approvisionnement en ressources minérales des pays du Sud et de l'Est (tableau I.2).

Tableau I.2 : Dépendance de l'Union Européenne en matière première minérale

Ressource minérale (par ordre alphabétique)	Taux de dépendance	Ressource minérale (par ordre décroissant)	Taux de dépendance
Antimoine	100 %	Uranium	94 %
Beryl	100 %	Phosphate	93 %
Bore	100 %	Bauxite (Aluminium)	82 %
Cobalt	100 %	Minerai de fer	82 %
Etain	100 %	Minerai de Zinc	82 %
Ilmenite	100 %	Minerai de Cuivre	78 %
Magnésite	100 %	Minerai de Nickel	78 %
Molybdène	100 %	Minerai de Plomb	56 %
Niobium	100 %	Minerai de Chrome	50 %
Platine	100 %	Minerai de Tungstène	48 %
Titane	100 %		
Tantale	100 %		
Terres rares	100 %		
Vanadium	100 %		

Quelques points de fluctuation dans les cours de ces matières premières ont un effet déterminant sur l'économie de nombreux pays du Sud.

Globalement, la consommation annuelle mondiale de ressources minérales et énergétiques atteint 32 milliards de tonnes, soit une valeur de 820 milliards d'euros. Les valeurs varient considérablement selon la durabilité des ressources. La croissance de l'activité minière, en tonnage et en valeur monétaire est continue et suit celle de la population mondiale, malgré une très forte disparité selon les pays (l'essentiel de la croissance se situe ces dernières années dans les pays du Sud-Est et en Chine) [15].

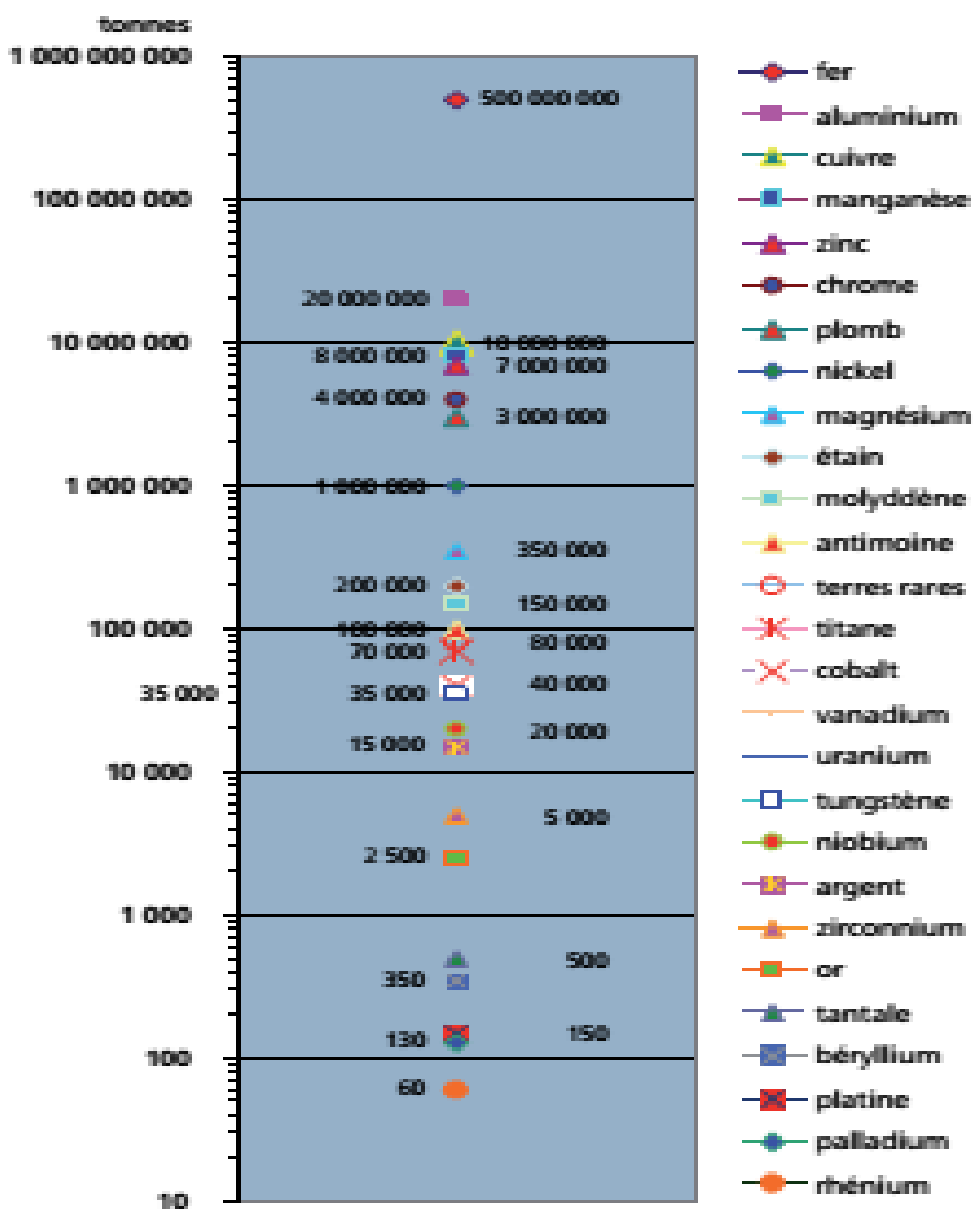


Fig. I.1. : Tonnages de métaux produits annuellement dans le monde.

En outre, des substitutions de matières premières (minérales, métalliques ou énergétiques) sont engagées chaque fois que l'état des ressources, les conditions économiques ou les évolutions technologiques le rendent nécessaire. Le recyclage des déchets minéraux, joue un rôle essentiel et croissant, notamment dans les sociétés à population stable [11].

IV. La disparité de consommation des ressources naturelles

Vers 2050, 9 milliards d'être humains consommeront 140 milliards de tonnes de minerais, d'hydrocarbures et de biomasse (bois, cultures, élevage) selon le rapport du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement), soit 16 tonnes de ressources naturelles englouties par an et par chaque habitant de la planète. Les responsables politiques comme le grand public ne sont toujours pas convaincus des limites physiques absolues de la quantité de ressources disponibles pour l'humanité.

Au sein des pays riches, les écarts sont impressionnants. Un consommateur du Qatar, d'Australie ou des États-Unis consomme 40 tonnes de ressources naturelles par an quand un Français, un Allemand ou un Italien en utilise environ 15 tonnes. Ces chiffres ne reflètent la réalité que partiellement, notent les rapporteurs de l'ONU. Car une tonne de cuivre extraite au Chili sera imputée dans leur calcul au consommateur chilien même si elle est employée pour fabriquer un produit vendu en Chine ou en Europe [10].

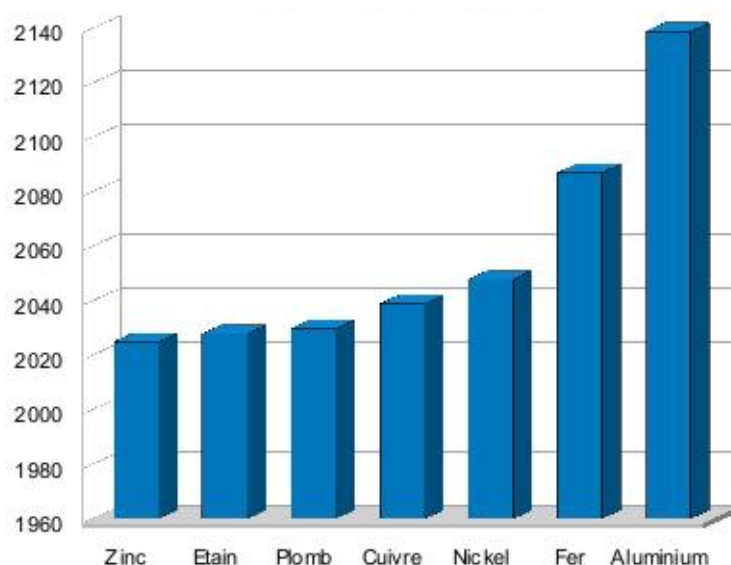


Fig. I.2. Date prévisible d'épuisement des ressources minérales

V. Épuisement des ressources naturelles

L'épuisement des ressources du fait de la surconsommation humaine concerne la biodiversité, les ressources végétales (déforestation, prélèvement végétal), l'extinction des espèces mais aussi les minerais et matières premières.

Les ressources non renouvelables : ce sont principalement des matières premières minérales et les combustibles fossiles, qui proviennent de gisements formés au cours de l'histoire géologique de la Terre et correspondant à un stock, par essence même, épuisable.

Les ressources renouvelables : ces ressources peuvent être consommées sans être épuisées car elles peuvent se régénérer en permanence. Ces ressources sont notamment l'air, l'eau, les sols (terres cultivables) ou encore des ressources biologiques de la flore et de la faune (forêts, pâturages, pêcheries maritimes, biodiversité – espèces animales et végétales) et par les ressources génétiques (variétés de plantes cultivées et races d'animaux domestiques).

On connaît le stock de ressources naturelles à notre disposition ainsi que sa vitesse d'exploitation. La date d'épuisement théorique est donc facile à extrapoler comme pour l'uranium (fin en 2040), le pétrole (fin en 2050), le gaz (fin en 2072), les métaux rares et même non précieux tels que le fer dont la fin est annoncée pour 2087. Qu'il s'agisse d'électronique d'environnement ou d'énergie (pile à combustible), le progrès technologique passe quoi qu'il en soit par la maîtrise de matières premières rares venant souvent du bout du monde. Trois niveaux de réserves peuvent être considérés :

- Réserves prouvées (avérées)
- Réserves probables (certitude de l'existence de la réserve mais incertitude quant à son étendue)
- Réserves possibles (incertitude quant à l'existence de la ressource et pas encore de moyen technique pour vérifier l'hypothèse).

L'épuisement des ressources minières ne signifie pas que la planète ne recèle plus des quantités diffuses mais que l'exploitation du matériau en question à l'échelle industrielle n'est plus possible. Les estimations varient d'ailleurs au fil du temps en fonction des découvertes et des réévaluations de réserves [10].



Fig. I.3. Réserves mondiale disponible à cours terme [10]

V.1. Calendrier de l'épuisement des minerais [10]

Les **ressources minières** sont indispensables à notre système économique et à la croissance. Pourtant, elles font partie de ces ressources naturelles non renouvelables et donc appelées à s'épuiser. La **cryolithe** a déjà disparu, les mines d'**argent** seront épuisées dans 10 ans et les autres minerais suivent.

Après la cryolithe, le terbium, le hafnium, l'argent et l'antimoine, le palladium est le suivant sur la liste des futurs disparus. Les gisements métalliques et énergétiques, à la base de notre économie moderne auront pour l'essentiel été consommés d'ici 2025, date de la fin de l'or, de l'indium et du zinc et 2158, date de la fin du charbon. En voici quelques exemples :

a) La disparition de la Cryolithe et du Terbium

- La fin de la cryolithe (1980)

Il n'y aurait plus de réserves de cryolithe. La cryolithe est composée de fluorure double de sodium et d'aluminium, de formule NaAlF_6 également noté 3NaF , AlF_3 . La cryolithe est principalement utilisée pour la production d'aluminium et dans l'industrie des céramiques.

Elle a été découverte sur la cote ouest du Groenland. C'est un minéral rare ; aussi, pour faire face aux besoins de l'industrie, la cryolithe est désormais produite artificiellement. La dernière mine de cryolithe en activité, située au Groenland, a fermé dans les années 80.

- La fin du terbium (2012)

Le terbium est un élément chimique, de symbole Tb et de numéro atomique 65. Le terbium est une substance phosphorescente utilisée dans les tubes cathodiques, activateur des phosphores verts et dans les ampoules basse consommation. Ces dernières n'existeraient pas sans terbium, une terre rare qui coûte 800 000 dollars la tonne. Le terbium permet de réduire de 80 % la consommation des ampoules électriques.

b) La fin de l'argent (2021)

Au rythme de consommation actuelle, l'épuisement est prévu entre 2021 et 2037. L'argent sert dans l'industrie (électricité, électronique, brasures, soudures et autres alliages : 41%). Il y a un stock de 270 000 à 380 000 tonnes d'argent sur Terre. Les réserves connues sont surtout en Pologne (20%), en Mexique (14%) et au Pérou (13%). Depuis 1950, le monde a assisté à un effondrement de 93% des stocks mondiaux d'argent et la demande ne s'arrête pas. Dix des plus importants états américains producteurs d'argent métal ont abandonnés la production en dépit de toutes les nouvelles technologies existantes pour extraire ce métal précieux. Les fabricants de produits high-tech, d'ordinateurs, de téléphones portables et de tablettes qui sont gourmands en métaux précieux ont consommé 7500 t d'argent en 2011.

c) La fin du palladium (2023)

Il y a un stock de 3480 millions de tonnes de palladium sur Terre. Les réserves connues sont surtout en Russie et en Afrique du Sud. 13% du palladium servent pour l'industrie électronique surtout pour la production de condensateurs multicouches en céramique (MLCC) qui entrent dans la fabrication de composants électriques. Autres utilisations du type électro-déposition pour les connecteurs et les composants de puces pour les circuits électroniques et les circuits intégrés hybrides. Le palladium fait partie des PGM, les Platinum Group Minerals qui regroupe six éléments métalliques proches dans la classification de Mendeleiev, présents dans les mêmes minerais. Il s'agit du ruthenium, du rhodium, du palladium, de l'osmium, de l'iridium et du platine. Le palladium et le platine sont les plus importants. Ils ont des propriétés très semblables, surtout des propriétés catalytiques. Généralement ils sont extraits comme sous-produits de l'exploitation du nickel.

d) La fin de l'or (2025)

La production totale d'or depuis les débuts de l'humanité remplit un cube de 20 mètres de coté ; l'or est utilisé dans l'électronique pour ses propriétés de conductivité, d'inaltérabilité,

d'inoxidabilité. La Chine est le 1^{er} producteur avec près de 300 tonnes extraites en 2008, suivie par les Etats-Unis et l'Australie (moins de 250 tonnes). Les principales utilisations de l'or sont : bijouterie et joaillerie 86%, utilisations industrielles 14% dont : électronique 6%, monnaies et médailles 3%, industries diverses 3%, prothèses dentaires 2%. Les fabricants de produits high-tech d'ordinateurs, de téléphones portables et de tablettes qui sont gourmands en métaux précieux ont consommé 320 tonnes d'or en 2011.

e) La fin du cuivre (2039)

Il y a un stock de 490 millions de tonnes de cuivre sur Terre. Les réserves connues sont surtout au Chili (33%), en Indonésie et aux USA (7% chacun). Avec 55% d'utilisation, il est essentiellement mis en œuvre dans l'industrie électrique (câbles, bobinages). La production mondiale de cuivre raffiné s'élève à près de 17,3 Mt en 2006. L'Automobile représente 15 % de la demande mondiale de cuivre. Le cuivre est très utilisé dans la fabrication des câbles constituant les réseaux de distribution électrique et électronique. Le cuivre est en effet un très bon conducteur d'électricité, cela représente 60% de la demande mondiale. Il est aussi utilisé pour les sanitaires, chauffage et toiture car c'est un bon conducteur de chaleur, cela représente 25% de la demande mondiale. La demande mondiale de cuivre a progressé de 40 % sur les 10 dernières années. L'Europe est le plus gros consommateur de cuivre avec près de 30% de la demande mondiale mais la Chine a également une part importante avec 22%.

f) La fin du zinc (2025)

Après l'argent et le palladium, le zinc est la septième ressource non renouvelable amenée à disparaître du fait de l'exploitation humaine intensive en même temps que l'or et l'indium. Les gisements exploitables à un coût acceptable seront épuisés en 2025. En 1950, le US Geological Survey avait estimé les réserves mondiales de zinc à 77 millions de tonnes. Pourtant, la prospection et l'amélioration des techniques d'exploitation ont permis de mettre au jour plus de 293 millions de tonnes de ce métal sur les 50 années qui ont suivi. En 2000, le gouvernement américain a annoncé que les réserves de zinc n'atteignaient pas moins de 209 millions de tonnes. Le zinc est utilisé dans l'électronique et par l'industrie informatique (fabrication des « magnetic random access memory » (MRAM)). Les principales utilisations du zinc sont : Galvanisation 47 % ; Laiton et autres métaux d'alliage 19 % ; Moulage en coquille 14 % ; Demi-produits marchands 8 % ; Chimie et divers 9 %. La Chine est le premier producteur de zinc avec plus d'un quart de la production mondiale du métal dont elle consomme elle-même un tiers.

g) La fin du cadmium (2040)

Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, la greenockite CdS, est très rare et inexploité. Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0,01 à 0,05 %), et est obtenu industriellement comme sous-produit de la métallurgie du zinc. Aucun minerai de cadmium n'existe en quantité exploitable. La majorité cadmium est diffusée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées dans la nature par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines.

VI. Le recyclage des métaux

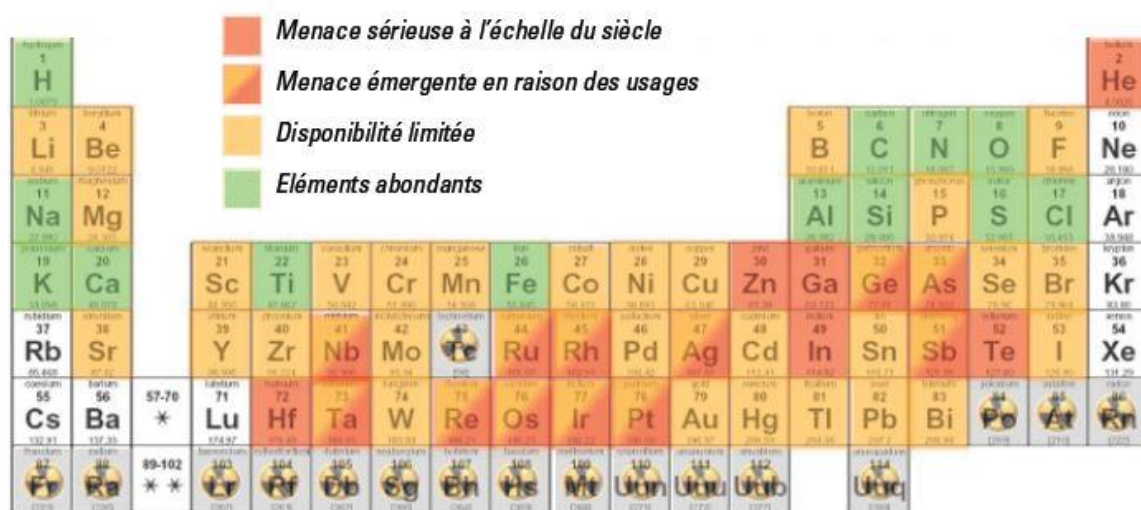
Afin de mieux quantifier la performance du système industriel mondial en termes d'utilisation des matières premières, le Panel International sur les Ressources du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a publié en 2011 un rapport intitulé « *Recycling Rates of Metals* ». Sur les 60 métaux étudiés, seuls 18 avaient un taux de recyclage supérieur à 50 % [20].

Il s'agissait soit de métaux de base (fer, aluminium, cuivre, zinc, plomb...), qui génèrent des flux de déchets importants dans des circuits logistiques aux technologies de recyclage matures, soit de métaux précieux (or, argent, platine), dont le prix élevé rend le recyclage rentable. Le reste du tableau est plus préoccupant : sur 37 métaux identifiés comme étant critiques pour l'économie, notamment pour le développement de la transition énergétique et des technologies de l'information, seuls 10 avaient un taux de recyclage supérieur à 1%. Voici le taux de recyclage d'un certain nombre de ressources et matières premières que nous consommons :

- Plomb : 72%
- Aluminium : 49%
- Or : 43%
- Germanium : 35%
- Nickel : 35%
- Cuivre : 31%
- Etain : 26%
- Zinc : 26%

- Chrome : 25%
- Tantale : 20%
- Gallium : 0%
- Indium : 0%
- Phosphore : 0%
- Platine : 0%
- Uranium : 0%

Le tableau de Mendeleïev ci-dessous indique les principaux éléments avec risque de pénurie.



Principaux éléments : Les risques de pénurie

Fig. I.4. Tableau de Mendeleïev montrant les risques de pénurie des espèces minérales

VII. Les enjeux du recyclage

La protection de l'environnement constitue le fondement des politiques adoptées par les gouvernements pour gérer le contrôle de la production des biens, le devenir des déchets et la consommation des ressources naturelles et énergétiques. En effet, la préservation des ressources naturelles et la diminution de la quantité de déchets, entraînée par le recyclage, sont les principaux enjeux liés à l'environnement. Bien entendu, si l'objectif est le même aux pays en voie de développement et le monde développé, les moyens disponibles pour l'atteindre diffèrent d'un pays à un autre. Par conséquent, les niveaux d'exigence contenus

dans les politiques environnementales ne peuvent pas être identiques de même que les résultats enregistrés sur le terrain [12].

Les enjeux économiques liés au recyclage et à la valorisation des déchets découlent de l'interaction des déchets avec les ressources naturelles et énergétiques. En effet, le déchet, en tant que matériau issu de la transformation de ressources naturelles ou objet transformable en énergie, présente des intérêts économiques certains. Par exemple, recycler 1 kg d'aluminium permet d'économiser 8 kg de bauxite, 4 kg de produits chimiques et 14 kWh d'électricité [13]. Cette énergie économisée ou produite par les déchets représente le principal enjeu économique de leur recyclage. Cet enjeu est très important pour les pays disposant de peu d'énergie et de ressources naturelles, où accroître la durée de vie des matériaux utilisés, à travers la production locale artisanale ou industrielle, permet de faire des économies sur les budgets et de développer des activités de production et de transformation génératrices d'emplois et de flux financiers [14].

VIII. Conclusion

L'exploitation minière remonte à l'antiquité, quand l'homme préhistorique a commencé à creuser le sol à la recherche de roches afin de fabriquer des armes, des pigments et des outils. Les métaux sont donc indispensables pour assurer le fonctionnement des économies modernes et pour atteindre et maintenir un certain niveau de vie dans tous les pays. Après avoir épuisé les gisements les plus facilement accessibles, et alors que la pression de la demande croît sur certains métaux, l'industrie minière doit souvent consommer plus d'énergie et parfois prendre plus de risques, tout en produisant souvent plus de déchets. De nos jours, la réalité de la diminution des ressources minières a incité les industriels à la récupération et la valorisation des matériaux déjà utilisés. Leur réintroduction dans le circuit normal de production, autrement dit leur recyclage, est une solution qui a été adoptée autant par les pays développés que par ceux en voie de développement.

Références

- [1] Baudet, J.C., 2004. *Penser la matière. Une histoire des chimistes et de la chimie*, Paris : Vuibert.
- [2] Lafferty, P., 1993. *La matière : la molécule dans tous ses états*, Gallimard Jeunesse, coll. « Passion des sciences ».
- [3] Gornushkin, I.B., Smith, B.W., Nasajpour, W., 1999. Identification of solid materials by correlation analysis using a microscopic laser induced plasma spectrometer. *Anal. Chem.*, 71:5157–5164.
- [4] Sattmann, R., Monch, I., Krause, H., Noll, R., Couris, S., Hatziapostolou, A., 1998. Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. *Appl. Spectrosc.*, 52:456–461,
- [5] Wisbrun, R., Schechter, I., Niessner, R., Hartmut, S., Kompa, K., 1994. Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy. *Anal. Chem.*, 66:2964–2975.
- [6] Younan, N.H., Zhang, H., 1999. Adaptive signal enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53:612–617.
- [7] Samek, O., Telle, H.H., Beddows, D., 2001. Laser-induced breakdown spectroscopy : a tool for real-time, in vitro and in vivo identification of carious teeth. *BMC Oral Health*, 1.
- [8] Fink, H., Panne, U., Niessner, R., 2002. Process analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Anal. Chem.*, 74:4334–4342.
- [9] Lalor, G.C., Zhang, C., 2001. Multivariate outlier detection and remediation in geochemical databases. *Sci. Total Environ.*, 281:99–109.
- [10] <http://Encyclo-ecolo.com>
- [11] Varet, J., Mai 2007. *Ressources minérales et développement durable*, rapport de l'encyclopédie du développement durable, Editions des Récollets.
- [12] Ndiaye, M.B., Novembre 2006. *Le recyclage de métaux d'origine industrielle au Sénégal*, mémoire doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon.
- [13] Profil, A., (sept 2005). "The european emission trading and the aluminium sector", I.E.A. workshop Paris.
- [14] Ministère de l'environnement et de la protection de la nature du Sénégal, (juin 1994). Programme des nations unies pour l'environnement, projet GF/4102-92-33, inventaire des émissions de gaz à effet de serre.

Chapitre II

Pollution environnementale par les industries extractives

I. Introduction

L'industrie minière est une source de pollution environnementale. En effet, l'extraction de métaux comme l'argent, le cuivre ou l'or se trouve dans des roches contenant des minerais sulfurés, lesquels dégagent de l'acide sulfurique lorsqu'ils sont broyés et exposés à l'air et à l'eau. Cette eau acide dissout d'autres métaux toxiques dont recèle le minerai, comme le mercure, le plomb et le cadmium. S'il n'est pas contenu, le drainage minier acide (DMA) – un processus qui continue aussi longtemps que les minerais sulfurés des déchets miniers, des carrières et des résidus interagissent avec l'eau et l'air – dégage des toxines dans l'écosystème qui détruisent toute trace de vie dans leur sillage.

Pour tous les pays industrialisés, les sites et sols pollués constituent une préoccupation environnementale, sociale, économique et de santé publique récente alors même que l'essentiel des pollutions est un héritage du siècle précédent. Ces milieux sont pollués par des accumulations de déchets contenant des substances dangereuses qui, lorsqu'elles sont mobilisées, sont susceptibles de provoquer des troubles pour l'environnement et pour la santé des populations exposées. Les terrains industriels et les sols environnants peuvent ainsi être contaminés par les rejets atmosphériques, les déversements et l'entreposage des déchets provoquant la contamination des eaux souterraines et des eaux de surface, en plus de la contamination des sols.

Dans ce chapitre nous allons présenter les principales pollutions générées par les dépôts métalliques issus des industries minières et le risques encourus par l'environnement et la santé humaine.

II. Les activités industrielles

Peu d'activités économiques du passé peuvent être considérées comme étant exemptes de risque de pollution du sol. Certaines d'entre elles sont particulièrement préoccupantes ; il s'agit principalement [1]:

- Des industries dérivées du charbon ; en particulier le traitement et la première transformation du charbon (lavage de la houille, fabrication d'agglomérés...), et surtout la distillation du charbon (cokeries, usines à gaz), l'activité extractive étant moins mise en cause.
- De la sidérurgie qui compte les activités telles que forges ou fonderies liées à la métallurgie du fer, de la fonte, de l'acier et des alliages ferreux ; les risques sont principalement liés aux substances stockées pour l'alimentation des hauts fourneaux et des aciéries, ainsi qu'aux déchets riches en métaux (laitiers et scories).
- De l'extraction et de la métallurgie des métaux non-ferreux, sources d'arsenic, cadmium, cuivre, nickel, plomb, et zinc.
- Du secteur du traitement des métaux, en particulier les traitements de surface comme la galvanisation sources de métaux et des cyanures.
- La chimie de synthèse (plastique, caoutchouc, peinture, pesticides...), les tanneries présentent également un risque de pollution des sols.
- Aux pollutions générées par les activités industrielles elles-mêmes s'ajoutent fréquemment des pollutions liées à des installations connexes (transformateurs électriques à PCB, cuves à mazout...).
- Enfin, bon nombre d'anciens sites industriels sont pollués en raison de la présence de remblais constitués de déchets miniers ou industriels, utilisés dans le passé pour niveler ou rehausser les terrains.

Le risque particulier présenté par ces anciens sites industriels tient à l'accumulation possible de polluants sur une période d'activité parfois très longue. Ces polluants peuvent persister dans le sol longtemps après la cessation d'activités. Ainsi, une cokerie en activité au début du 20^{ème} siècle peut présenter aujourd'hui encore des risques pour l'environnement, en continuant par exemple à alimenter les aquifères en polluants (arsenic, cyanures...).

III. Impacts des activités industrielles sur l'environnement

Tous les secteurs de l'industrie laissent une empreinte sur l'environnement du fait qu'ils utilisent de l'énergie ou des matières premières, produisent des déchets ou des effluents que l'on retrouve ensuite dans le milieu naturel. De tels impacts peuvent survenir au niveau local, transfrontalier ou mondial et comporter des implications pour la santé. Ils varient selon les phases du cycle de vie d'un produit et en fonction des matières premières utilisées, de la conception du produit, de la technologie et des recherches appliquées lors de sa fabrication, des processus de transformation et de fabrication utilisés, du type de produit créé et de son mode d'utilisation et, enfin, de son sort final – il peut être jeté dans la nature, réutilisé ou recyclé [2].

III. 1. Impact sur la qualité de l'eau

Les effets sur la qualité de l'eau et de la disponibilité des ressources en eau constituent peut-être l'impact le plus important d'une zone industrielle. Les questions clés sont de savoir si les fournitures en eau de surface et en eaux souterraines resteront appropriées à la consommation humaine, et si la qualité des eaux de surface dans la zone industrielle restera adéquate pour supporter la vie aquatique et la faune terrestre native. Dans le cas des traitements hydrométallurgiques des minerais, le drainage des acides et des contaminants de lixiviation est la plus importante source d'impact sur la qualité de l'eau liés à l'extraction des métaux.



Fig. II.1. Boues générées par l'exploitation d'une mine de manganèse au RDC

En effet, la lixiviation des minerais dissout également les métaux toxiques tels que le fer, cuivre, l'aluminium, le cadmium, l'arsenic, le plomb et le mercure, se trouvant dans la roche

mère. Ces métaux, particulièrement le fer, peuvent couvrir le fond du ruisseau d'une légère couche de couleur rouge-orange appelée 'garçon jaune.' Même en de très petites quantités, les métaux peuvent être toxiques pour les humains et les animaux sauvages [3].

III. 2. Impact sur la qualité de l'air

Les émissions atmosphériques se produisent à chaque étape d'un cycle industriel. Les opérations minières mobilisent de grandes quantités de matières, et les déchets contenant des particules de petite taille sont facilement dispersés par le vent.

Les plus importantes sources de pollution atmosphérique dans les opérations industrielles sont:

Les particules de matières transportées par le vent, à la suite de transport de matériaux, de l'érosion par le vent (plus fréquente dans les mines à ciel ouvert), des poussières provenant des installations de résidus et des décharges.

Dès que les polluants pénètrent dans l'atmosphère, ils subissent des changements physiques et chimiques avant d'atteindre un récepteur. Ces polluants peuvent provoquer des effets graves sur la santé humaine et sur l'environnement [4].



Fig. II.2. Brume de poussière sur une ville minière d'exploitation du manganèse au Gabon

III.3. Impact sur la qualité des sols

Les industries et l'exploitation minière en particulier peuvent contaminer les sols sur de vastes zones. Les activités agricoles proches d'une exploitation minière peuvent être particulièrement touchées. Les opérations minières modifient régulièrement le paysage environnant en exposant des sols qui étaient précédemment intacts. L'érosion des sols exposés, les minerais extraits, les terrils et les matériaux fins dans les tas de déchets de roches peuvent entraîner des charges substantielles de sédiments dans les eaux de surface et les voies de drainage des eaux.

En outre, les déversements et fuites de matières dangereuses et les dépôts de poussières contaminées transportées par le vent peuvent conduire à la contamination du sol.



Fig. II.3. Excavations creusées dans le sol pour l'extraction des minerais

Les risques sur la santé humaine et sur l'environnement provenant de sols appartiennent généralement à deux catégories:

- sol contaminé provenant de poussières transportées par le vent
- les sols contaminés à partir de déversements de produits chimiques et de résidus.

La toxicité inhérente de la poussière dépend de la proximité des récepteurs environnementaux et du type de minerai exploité. Des niveaux élevés d'arsenic, de plomb et de radionucléides se retrouvent souvent dans les sols. Les sols ainsi contaminés par les déversements de produits chimiques et des résidus sur les sites de la mine peuvent poser un risque de contact direct lorsque ces matériaux sont utilisés abusivement comme matériaux de remblayage, pour la création de zones vertes ornementales ou encore comme suppléments de sol [5].



Fig. II.4. Terrils non réhabilités dénaturant le paysage

III.4. Impact sur la santé publique

Les substances dangereuses et les déchets dans l'eau, l'air et le sol peuvent avoir des répercussions graves, négatives sur la santé publique. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) définit la santé comme "un état de complet bien être physique, mental et social et pas seulement en l'absence de maladie ou d'infirmité." Le terme "substances dangereuses" est vaste et inclut toutes les substances qui peuvent être nocives pour la population et/ou l'environnement. En raison de la quantité, de la concentration ou des caractéristiques physiques, chimiques ou infectieuses, les substances dangereuses peuvent :

- causer ou contribuer à une augmentation de la mortalité ou d'une augmentation de graves maladies irréversibles ou incapacitantes;
- constituer un risque substantiel présent/actuel ou potentiel pour la santé humaine ou l'environnement si elles sont improprement traitées, stockées, transportées, éliminées ou gérées autrement.

Les activités minières peuvent affecter soudainement le standard de vie et le bien-être physique, mental et social des communautés locales. Les villes minières improvisées et les camps menacent souvent la disponibilité et la sécurité alimentaire, augmentant ainsi le risque de malnutrition. Les effets indirects de l'exploitation minière sur la santé publique peuvent inclure l'incidence accrue de la tuberculose, l'asthme, la bronchite chronique et les maladies gastro-intestinales [6].

IV. Traitements de réhabilitation des sols

Les industries polluantes aux prises avec un problème de contamination sur leur terrain ne savent pas toujours vers quelle solution se tourner. Dans la majeure partie des cas, ils optent pour la solution facile, soit l'enfouissement, puisqu'ils se débarrassent définitivement et rapidement de leurs sols contaminés. Toutefois, dans une optique de développement durable, cette solution n'est pas optimale à cause du transfert de pollution à travers le sol et l'eau. De nos jours, plusieurs technologies permettent de traiter des sols pollués par différents contaminants sur le site même ou dans des unités de traitement [7].

IV.1. Classement des différentes techniques de dépollution

Les différentes techniques de dépollution des sols peuvent être classées :

- en fonction de la nature des procédés employés,
- en fonction du lieu de traitement,
- en fonction du devenir des polluants.

Il faut noter que la réhabilitation d'un site mettra souvent en œuvre différentes techniques.

IV.1.a. Classement en fonction de la nature des procédés employés

Les différentes techniques de dépollution peuvent être classées en fonction de la nature des procédés employés, à savoir :

- Les procédés physiques : le principe consiste à utiliser des fluides (eau ou gaz), présents dans le sol ou injectés, comme vecteur pour transporter la pollution vers des points d'extraction ou pour l'immobiliser.
- Les procédés biologiques : ils consistent à utiliser des micro-organismes, le plus souvent des bactéries (mais aussi des champignons et des végétaux), pour favoriser la dégradation totale ou partielle des polluants. Certains bioprocédés permettent aussi de fixer ou de solubiliser certains polluants.
- Les procédés thermiques : ils utilisent la chaleur pour détruire le polluant (ex : incinération), l'isoler (ex : désorption thermique, thermolyse, etc.), ou le rendre inerte (ex : vitrification, etc.) [8].
- Les procédés chimiques : ils utilisent les propriétés chimiques des polluants pour, à l'aide de réactions appropriées, les inerte (précipitation, etc.), les détruire (oxydation, etc.) ou les séparer du milieu pollué (surfactants, etc.).

IV.1.b. Classement en fonction du lieu de traitement

Les techniques de dépollution peuvent aussi être classées en fonction du lieu de traitement.

On distingue les traitements suivants :

- Traitements hors site (ou *ex situ*) : ils supposent l'excavation/extraction du milieu pollué (déchets, terre, eau) et son évacuation vers un centre de traitement adapté (incinérateur, centre d'enfouissement technique, etc.).
- Traitements sur site (ou *on site*) : ils consistent à excaver les terres ou les eaux polluées et à les traiter sur le site même.
- Traitements *in situ* (ou *en place*) : ils correspondent à un traitement sans excavation : le sol et les eaux souterraines sont laissés en place. Il s'agit alors soit d'extraire le polluant seul, soit de le dégrader ou de le fixer dans le sol.
- Confinement : il consiste à empêcher / limiter la migration des polluants.

IV.1.c. Classement en fonction du devenir des polluants

Les techniques de réhabilitation peuvent être classées en fonction du devenir des polluants. Il existe deux possibilités :

- L'immobilisation : elle met en jeu des techniques qui permettent de modifier la mobilité et / ou la toxicité des polluants par deux types de processus :
 - Modification du polluant (changement du comportement, de la toxicité) en agissant sur le niveau d'oxydoréduction, la complexation, la précipitation.
 - Modification du milieu récepteur : réduction de la perméabilité et de la porosité :
 - ❖ par solidification ou stabilisation,
 - ❖ par confinement,
- La destruction (totale ou partielle) par les procédés chimiques, thermiques, physiques et biologiques précédemment cités [8].

Le tableau ci-dessous synthétise les techniques les plus courantes recensées actuellement.

Tableau II.1: Classement des méthodes [8]

Techniques	In situ	Ex situ
Méthodes physiques par évacuation de la pollution	-Ventilation de la zone non saturée -Extraction double phase -Barbotage in situ (ou injection et bullage d'air in situ) -Pompage et traitement	-Excavation des sols -Tri granulométrique -Lavage à l'eau
Méthode physiques par piégeage de la pollution	-Confinement par couverture et étanchéification -Confinement vertical -Piège hydraulique ou confinement hydraulique -Solidification / stabilisation in situ	-Encapsulation on site et élimination en centres de stockage des déchets -Solidification /stabilisation
Méthodes chimiques	-Lavage in situ -Oxydation chimique in situ -Réduction chimique in situ	-Mise en solution et extraction chimiques -Oxydation et réduction chimiques
Méthodes thermiques	-Vitrification -Désorption thermique in situ	-Incinération -Désorption thermique -Vitrification -Pyrolyse
Méthodes biologiques	-Biodégradation in situ dynamisée -Bioventing -Biosparging -Atténuation naturelle contrôlée -Phytoremédiation	
Traitement des rejets aqueux		-Récupération des produits purs -Photo- oxydation sous UV -Adsorption -Bioréacteur (procédés intensifs) -Séparation par membrane -Oxydoréduction -Echange d'ions -Précipitation, coagulation, floculation, décantation, filtration
Traitement des rejets atmosphériques		-Adsorption -Absorption (ou lavage) -Condensation -Procédé d'oxydation thermique -Photo-oxydation -Réduction thermique -Bioréacteurs -Méthodes de dépoussiérage

V. Spécificités de la pollution par les métaux

Comparés aux polluants organiques, comme les hydrocarbures par exemple, les métaux lourds ont l'inconvénient majeur de n'être pas dégradables par des processus chimiques ou biologiques dans le sol — on parle de persistance des métaux. Ils ne sont susceptibles que de changer de forme chimique — dont la répartition dans le sol est désignée sous le nom de

spéciation — et de passer d'un compartiment du sol à un autre au gré de ces transformations. S'ils ne sont pas présents à l'état métallique, ils peuvent se fixer aux argiles ou aux matières organiques par liaison ionique, ou bien former des complexes en solution, ou des composés inorganiques, ou encore se fixer à la surface de particules par adsorption. De cette façon, ils s'accumulent dans le sol, ou ils sont lessivés par les eaux de ruissellement et peuvent éventuellement migrer jusqu'aux nappes phréatiques. Pour décrire l'origine, le devenir et la toxicologie des métaux dans les sols, on a recours à deux notions [9] :

- La mobilité d'un élément caractérise son aptitude à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie à un autre, où il est retenu avec une moindre énergie. Plus une substance se déplace dans le sol, plus elle sera susceptible d'être absorbée par un organisme vivant.
- La biodisponibilité, qui est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol dans un être vivant, (bactérie, végétal, animal ou homme), le plus souvent via la solution du sol.

Certains éléments, comme le cadmium, le thallium ou le zinc, sont réputés très mobiles alors que d'autres, tels que le plomb, le mercure ou le chrome, le sont beaucoup moins. Le zinc et le thallium ont des ions très solubles, donc très mobiles et biodisponibles. En particulier, l'ion Tl^+ a un comportement analogue à celui de l'ion K^+ qui lui permet de se substituer facilement à ce dernier et d'être absorbé par les plantes. D'autre part, la mobilité des métaux dépend également de leur origine, naturelle ou anthropique. Par exemple, le cadmium naturel est souvent immobilisé sous des formes relativement inertes [10], ce qui est a priori moins le cas du cadmium anthropique, et qui aggrave donc les risques liés à une pollution industrielle. Ou réciproquement, la donnée de la mobilité d'un élément peut permettre de déterminer si une contamination est d'origine naturelle ou anthropique.

VI. Toxicologie des métaux lourds

Quand ils ne contaminent pas les eaux souterraines par lessivage, les ions métalliques, non dégradables dans le sol, s'y accumulent puis pénètrent dans les plantes que les animaux consomment ensuite, l'homme y compris. On estime ainsi que les végétaux récoltés stockent environ 1 % des métaux présents dans le sol [10]. Pour l'homme, l'inhalation de poussières et d'aérosols reste la principale source d'intoxication, mais les risques liés à l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ne sont toutefois pas négligeables. Des exemples historiques montrent qu'une contamination accidentelle massive par ingestion peut

avoir des conséquences dramatiques à l'échelle de toute une population. C'est ce qui s'est produit lors de la catastrophe tristement célèbre de la baie de Minamata, au Japon, dans les années 50 [11] : une usine de produits chimiques déversait dans la mer le mercure alors employé comme catalyseur. Les coquillages et les poissons, largement consommés par la population locale, furent fortement contaminés et des teneurs en mercure furent mesurées jusqu'à deux ordres de grandeur au-dessus des normes de l'OMS. Près de 2000 personnes furent contaminées, et la pêche fut interdite pendant 40 ans dans la baie.

Il existe une troisième voie d'introduction des polluants dans l'organisme, la voie dermique, qui intervient en cas de contact direct avec les substances. Cependant, quel que soit le mode de contamination, les éléments s'accumulent dans l'organisme —sang, foie, cerveau, reins... — et ne sont éliminés que très lentement. Le Tableau II.2 montre, par ordre croissant, la demi-vie biologique des métaux [12], au bout de laquelle l'organisme a éliminé la moitié de la quantité absorbée. Celle-ci s'étale de quelques jours pour le molybdène à plusieurs années pour le chrome, le zinc ou le cadmium. On note que certains éléments (plomb, mercure, cadmium) ont des demi-vies biologiques très différentes selon leur cible dans l'organisme.

De la même façon que le comportement des métaux dans l'environnement dépend de leur forme chimique, il faut souligner que leur toxicité varie énormément en fonction de leur spéciation. Ainsi le mercure, par exemple, dont la forme élémentaire (Hg) est quasi-inoffensive par ingestion (mais pas par inhalation), mais dont les formes organométalliques telles que le méthylmercure (à l'origine de la tragédie de Minamata) sont beaucoup plus toxiques. Il en va de même pour le chrome VI, beaucoup plus dangereux que le chrome III.

Tableau II.2 : Temps de demi-vie biologique de quelques éléments [12, 13]

Élément	Temps de demi-vie biologique
Mo	5 jours
Cu	13-33 jours
Mn	15-20 jours
Pb	20-30 jours dans le sang, 40-60 jours dans les reins, la moelle, le foie, le cerveau et 2-10 ans dans les os.
Hg	30-60 jours, et 1 an dans le cerveau.
Cr	1-2 ans
Co	2-15 ans
Zn	2-3 ans
Cd	30 jours dans le sang, 20-30 ans dans les reins

Deux oxydes métalliques ont été étudiés dans ce travail, aussi la présentation de quelques caractéristiques générales de ces deux éléments s'avère être nécessaire.

VI.1. Le zinc

a) Caractéristiques générales

Le zinc est un solide blanc, cassant à froid, malléable et ductile entre 100 °C et 150 °C. C'est un métal réducteur amphotère. Assez électropositif, il est facilement attaqué par les acides. Il déplace de leurs solutions salines les métaux moins électropositifs (cuivre, plomb, argent). À l'air humide, il se couvre d'une couche protectrice d'hydrocarbonate. L'oxyde ZnO est une poudre blanche, employée sous le nom de *blanc de zinc* (peintures, industrie du verre, etc.). Oxyde amphotère, il se combine aux acides pour donner des sels de zinc et aux alcalis pour donner des zincates.

Le chlorure ZnCl₂ est utilisé contre la putréfaction du bois ; le sulfure ZnS, blanc, existe dans la nature sous forme de blende ; le sulfate ZnSO₄ est employé pour le traitement des eaux industrielles et dans l'industrie pharmaceutique.

Jusqu'au 18^{ème} siècle le zinc était, en Europe, importé des Indes et de la Chine, sous le nom d'*étain des Indes*. Paracelse l'étudia et lui donna son nom, dérivé d'un mot allemand signifiant *étain* [14]. Le zinc a été isolé pour la première fois en 1776 par le chimiste allemand Andreas Sigismund Marggraf (1709-1782).

Dans le sol, le zinc est présent le plus souvent sous forme de sulfure (Blende =ZnS) dans les filons hydrothermaux imprégnant les roches sédimentaires où il se trouve associé au Pb, au Cu et au Fe. Il peut également remplacer Mg²⁺ au sein du réseau cristallin des silicates. La teneur totale moyenne est de l'ordre de 50ppm [15].

Le zinc est lié dans le sol aux oxydes de fer hydratés et aluminium (14 à 38% de Zn total) et aux argiles (24 à 63%) [15]. Le sol peut être également enrichi par les apports anthropogènes: activités minières et industrielles, épandage agricole, activités urbaines et trafic routier. A peu près toutes les surfaces contenant des quantités importantes de zinc sont les résultats d'activités humaines. Les apports par voie atmosphérique sont aussi attestés par de nombreux travaux [16, 15].

b) Spéciation et mobilité du zinc

Le cation Zn²⁺ est considéré comme très mobile [17]. Les formes les plus mobiles seraient facilement sorbées par les constituants organiques et minéraux du sol, de sorte que le cation tendrait à s'accumuler dans les sols [15]. Les minéraux argileux et les substances humiques

sont capables de fixer le zinc très fortement de sorte que la solubilité de Zn^{2+} dans les sols apparaît moindre que celle de $Zn(OH)_2$, $Zn(CO_3)$, $Zn(PO_4)$. La fraction mobile du métal représente 1 à 20% et ses complexes avec la matière organique 1,5 à 2,3% [18]. Selon Goulding et al. [17] en moyenne 65% du zinc soluble dans les sols se trouvent associés aux amines et aux acides fulviques, tandis que les complexes insolubles sont associés aux acides humiques.

c) Toxicité

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Une carence peut provoquer une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement.

Bien que l'homme puisse proportionnellement ingérer des quantités importantes de zinc, son excès peut provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériosclérose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours [19].

VI.2. Le cadmium

a) Caractéristiques générales

Le cadmium est un métal argenté qui a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du calcium, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes.

Ses principaux composés sont : chlorure de cadmium ($CdCl_2$), oxyde de cadmium (CdO), sulfate de cadmium ($CdSO_4$) et sulfure de cadmium (CdS). Il est obtenu comme sous produit de raffinage du plomb, du zinc et du cuivre. Le cadmium est utilisé dans la fabrication des accumulateurs électriques, dans l'industrie électronique et chimique, la photographie et dans la métallisation des surfaces [20].

Ses teneurs moyennes dans le sol se situent entre 0,06 et 1,1ppm [21]. Ces teneurs naturelles sont sujettes à des augmentations suite à différents types d'apports anthropogènes:

- les retombées atmosphériques lointaines ;

- contamination agricole résultant des épandages et amendements agricoles (le Cd peut être assez abondant dans les engrais phosphatés);
- les sources industrielles: le Cd est un sous produit du raffinage du Zn. Il peut être libéré dans l'atmosphère lors de la métallurgie du fer et de l'acier;
- Enfin de nombreuses activités urbaines et le trafic routier libèrent le Cd dans l'environnement: incinération des déchets domestiques, combustion des carburants fossiles (pétrole, charbons, tourbes), boues des stations d'épuration, etc.

b) Spéciation et mobilité du cadmium

Le cadmium est fortement adsorbé par les argiles, les matières organiques, les boues et les acides humiques avec lesquels il forme des complexes. Sa rétention par la phase solide croît exponentiellement avec le pH croissant [22]. Le Cadmium est rapidement libéré des roches par altération. Il donne en solution Cd^{2+} mais aussi des ions complexes comme $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $Cd(OH)_3^-$, $CdOH^+$ de même que les chélates organiques [21]. En conditions de forte oxydation, le cadmium forme des oxydes ou des carbonates (CdO , $CdCO_3$). Il peut également s'accumuler dans des phosphates ou des phytocytos [23]. Le Cd est plus mobile dans le sol que le Cu et le Pb, donc plus disponible pour les plantes, de plus l'absorption du Cd peut être inhibée par le Cu et le Pb.

c) Toxicité

Contrairement à de nombreux métaux, le cadmium n'a aucun rôle métabolique connu et ne semble pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme des êtres vivants. Considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible, il risquerait soit de passer dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer pour aller contaminer les nappes phréatiques. Les aliments (légumes, viande, lait) et le tabac constitueraient la principale source d'absorption du cadmium pour l'homme. Le plus grand danger reste cependant l'ingestion directe de poussières contaminées dans certaines zones de loisirs comme les terrains de jeux ou les terrains de sport.

Dans les régions fortement exposées (à proximité d'industries métallurgiques) on constate dans les populations des lésions rénales très importantes. Le cadmium est stocké dans le foie, les os, mais le rein est l'organe le plus sensible au métal. La dose journalière admissible (DJA) est de 0,0057 mg/j selon les auteurs. Les symptômes de toxicité se manifestent par des troubles respiratoires, atteinte hépato digestive avec vomissement, douleurs abdominales et diarrhées [21].

VII. Conclusion

L'industrie minière contribue de manière significative au développement socioéconomique de beaucoup de pays. Cependant, Les impacts environnementaux dus à ces industries sont de plus en plus importants et progressent d'une façon inquiétante dans le monde entier. Cette situation combinée avec le passif hérité des longues années d'exploitation minière se traduit par des dégradations environnementales dont les trois conséquences les plus visibles sont : la déforestation, la perte de la biodiversité et la pollution. Cette situation est aggravée par l'insuffisance des capacités des institutions étatiques en charge du suivi environnemental ainsi que l'absence de l'industrie du recyclage. Les quantités de minéraux jetées dans la nature et non recyclés sont aujourd'hui tellement énormes qu'elles mettent en péril la capacité de la biosphère à se régénérer.

Références

- [1] MAES, E., Schadeck, S., Brahy, V., 2007. La contamination locale des sols, SOLS 5, 2.
- [2] L'Evaluation de Dobris, 1995. Premier rapport consacré à l'état de l'environnement paneuropéen, publié par l'agence européenne pour l'environnement – AEE.
- [3] Herbulot, F., 2001. Récupération et recyclage de l'aluminium, stratégie. Techniques de l'Ingénieur Traité de Matériaux métalliques, dossier M 2 345.
- [4] Donough, W.M., Braungart, M., 2002. Remaking the way we make things, North Point Press.
- [5] Michel, P., Chiffolleau, P., Boutier, B., Abarnou, A., 1999. Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement, Dragages et environnement Paris. 27–35,
- [6] Alzieu, C., Quiniou, F., Geodrisk, 2001. La démarche d'analyse des risques liés à l'immersion des boues de dragage des ports maritimes, in CD-ROM Geodrisk.
- [7] Dufresne, M., Mai 2013. Les technologies de traitements des sols contaminés : lesquelles sont durable ?, 7.
- [8] Colombano, S., Saada, A., Guerin, V., Bataillard, P., Bellenfant, G., Beranger, S., Hube, D., Blanc, C., Zornig, C., Girardeau, I., Juin 2010. Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices, 21-25.
- [9] Baize, D., 2004. Petit lexique de pédologie. INRA éditions, Paris.
- [10] Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA éditions, Paris.
- [11] Miquel, G., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Sénat/Assemblée Nationale. Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [12] Bliefert, C., Perraud, R., 2001. Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets. De Boeck Université, Paris, Bruxelles, 1^{re} édition.
- [13] Ineris, 2005 (2003 pour le plomb). Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Disponibles sur www.ineris.fr.
- [14] Sanders, J.R., McGrath, S.P, Adams, T.M., 1986. Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH, J. Sci. Food Agr. 37, 961-968.
- [15] Encyclopédie Larousse: <http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/zinc/102833>
- [16] Babich, H., Stotzky, G., 1980. Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, Crit. Rev. Microbiol. 8, 99-145.

- [17] Goulding, K.W.T., Blake, L., 1998. Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals, *J. Agri. Ecos. Environ.* 67, 135-144.
- [18] Gupta, S.K., Vollmer, M.K., Krebs, R., 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo-total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management, *J. Sci. Total Environment.* 178, 11-20.
- [19] Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et stratégies d'interprétation. Editions INRA. Paris. France, 408.
- [20] Amiard, J.C., (2011), Les risques chimiques environnementaux : Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes, édition tec & doc, Lavoisier.
- [21] Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry bio-availability and risks of metals, 2nd Edition. New York: Springer-Verlag.
- [22] Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., 2002. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *J. Environ. Qual.* 31, 564- 572.
- [23] Eick, M.J., Peak, J.D., Brady, P.V., Pesek, J.D. 1999. Kinetics of lead dsorption/desorption on goethite: residence time effect, *J. Soil. Sci.* 164, 28-39.

Chapitre III

Hydrométallurgie et recyclage des métaux

I. Introduction

La recherche de la récupération des métaux pour un but économique mais aussi environnemental est de plus en plus développée. En effet, la question sur le devenir d'un produit en fin de vie est posée, à ce stade, le recyclage joue un rôle particulier. La notion de recyclage signifie « revenir dans le cycle de vie ». Fabrication et utilisation/valorisation décrivent la même chose : elles représentent une nouvelle utilisation des matériaux ou des produits mis en œuvre dans les procédés de production ou lors de leur utilisation, donc l'obtention de matières premières à partir de déchets. Le recyclage des produits altérés, c'est-à-dire le recyclage après utilisation est de plus en plus étudié consistant en la réutilisation de produits après ou sans traitement, dans un nouveau procédé de production.

Le recyclage des produits en fin de vie passe par l'organisation de filières spécialisées permettant la récupération des déchets. Cependant, pour éviter les problèmes de pollution, le processus de recyclage est soumis à des règles très précises. C'est ainsi que des normes, telles que celles de la famille ISO 14000, concernant la gestion de l'environnement, sont mises en place pour réduire les effets dommageables de l'activité des entreprises sur l'environnement.

II. Importance du recyclage

Un certain nombre de facteurs tant économiques que relatifs à l'environnement incitent à la récupération des métaux à partir des déchets et sous produits. Ces facteurs sont:

- Manque de minerais et nécessité d'importation

Certains pays souffrent du manque de minerais de quelques métaux, ce qui les oblige à l'importation, mais le coût de cette dernière est très élevé ; ainsi le recyclage des résidus est la meilleure solution [1].

- Coût de l'élaboration et du traitement du métal

Le recyclage par simple fusion de certains déchets métalliques nécessite beaucoup moins d'énergie que la fabrication à partir de minerai [1].

L'aluminium est l'exemple type des avantages du recyclage, l'énergie est le plus cher des facteurs de production et la seconde fusion permet d'en réduire la facture de plus de 90% [2].

- Composition des déchets

Les déchets et sous produits contenant des métaux sont très variés et les quantités de métaux ainsi perdues sont différentes selon l'activité productrice concernée. Le tableau suivant en donne un exemple dans le cas du chrome [1].

Tableau III.1. Quantité de chrome rejeté par l'industrie

Activités productrices de déchets de chrome	Poids de Cr utilisé en t/an	Poids de Cr rejeté en t/an	Taux de perte de Cr
-Traitement de surface	2200	1700	77%
-Décapage de l'acier	-	400	-
-Tannerie	2000	500	25%
-Oxydation chimique et catalyse	500	500	100%
-Industrie textile et teinturerie	50	5	10%
-Fabrication de pigments par l'industrie des peintures	1200	7	0,6%

III. Procédés hydrométallurgiques

L'hydrométallurgie est un procédé récent appliqué à l'échelle industrielle à la fin 18^{ème} siècle pour le cuivre, l'or et le zinc. Son développement est lié à celui de la chimie et à la découverte de ses lois. Elle utilise des solutions aqueuses et des températures proches de l'ambiante, et pollue peu l'atmosphère mais génère des effluents liquides qu'il faut traiter et stocker. Il existe deux types d'hydrométallurgie : primaire et secondaire.

III.1. Hydrométallurgie primaire

Par analogie avec l'origine des métaux (primaire ou secondaire), on appelle « primaire » l'hydrométallurgie des minerais ou concentrés issus directement des exploitations minières par opposition à celle concernant les métaux de récupération dit « secondaire ». Lors des opérations d'hydrométallurgie, les minerais ou les concentrés grillés subissent, dans des séries

de bacs, une succession de traitements chimiques qui varient en fonction du minerai traité. Trois traitements successifs sont souvent réalisés : lixiviation, purification et électrolyse.

III.1. a. La 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 particules solubles. C'est le début des opérations d'hydrométallurgie proprement dites. Elle consiste à dissoudre le maximum (en nombre et quantité) d'éléments valorisables en entraînant le minimum d'éléments gênants. Les tas de minerais sont arrosés par la solution de lixiviation qui, par percolation au sein du minerai, dissout partiellement les éléments valorisables. La solution, recyclée de façon continue, s'enrichit progressivement. Les rendements d'extraction varient de 50 à 90 % pour des durées de traitement qui peuvent atteindre de plusieurs mois à plusieurs années [3, 4, 5]. De plus en plus souvent, la lixiviation en tas est maintenant réalisée sur du minerai broyé et aggloméré sous forme de granulés. Les durées de traitement peuvent ainsi être réduites à quelques semaines.

Dans le cas des minerais sulfurés, qui sont difficilement solubles, la dissolution peut être facilitée par une activité bactérienne (cette opération est appelée biolixiviation) qui transforme les sulfures en sulfates solubles. Les bactéries employées (*thiobacillus ferrooxidans*, *thiobacillus thiooxidans*...) catalysent, en présence du dioxygène de l'air et d'eau, la transformation de la pyrite (FeS_2 , toujours présente dans les gisements sulfurés) en sulfate ferreux et l'oxydation de Fe (II) en Fe (III). Ce dernier, très oxydant, oxyde les sulfures en soufre puis, par catalyse bactérienne, en sulfate. En définitive, les différents sulfures, peu solubles, sont transformés en sulfates beaucoup plus solubles [6].

III.1. b. La purification

Les opérations à réaliser dépendent évidemment de la nature des impuretés présentes dans le minerai. Cette purification est effectuée sur la solution provenant de la lixiviation. Lors de celle-ci une première purification est réalisée car les produits insolubles sont éliminés (métaux nobles, plomb, silice lors de l'hydrométallurgie du zinc). La solution est, en général, séparée des produits insolubles par décantation. Le fer fait partie des principales impuretés rencontrées dans la plupart des solutions de lixiviation.

III.1. c. L'électrolyse

La solution purifiée contient, sous forme de cations, l'élément recherché. L'opération finale d'obtention du métal sera donc une réduction qui sera réalisée par électrolyse en solution aqueuse. Celle-ci ne sera possible que si le métal à récupérer n'est pas trop réducteur sinon on sera limité par la réduction de l'eau. Celle-ci se produit à un potentiel inférieur à celui donné par la thermodynamique (qui dépend du pH) grâce au phénomène de surtension sur la cathode qui peut atteindre jusqu'à 1 V. La réduction de Zn^{2+} est possible mais ce couple constitue pratiquement la limite inférieure, dans l'échelle des couples redox, des métaux qui peuvent être obtenus par électrolyse en solution aqueuse. La purification préalable de la solution destinée à l'électrolyse dépend de l'élément à récupérer. Si cet élément a un potentiel redox élevé (Cu par exemple), en travaillant sous une tension adéquate, ses ions pourront être réduits avant ceux des impuretés possédant un potentiel redox plus faible (la plupart des impuretés présentes). En conséquence, une solution de cuivre sera rarement purifiée de ses impuretés sauf en ce qui concerne le fer. En effet, cet élément qui accompagne quasi systématiquement les autres éléments métalliques présente l'inconvénient de posséder deux degrés d'oxydation (2 et 3) facilement accessibles. Lors d'électrolyses, des cations (Fe^{2+} par exemple) peuvent par diffusion et convection être en contact avec l'anode sur laquelle ils pourront s'oxyder (en ions Fe^{3+} par exemple). Par diffusion, convection et également dans ce cas, principalement par migration sous champ électrique, les ions Fe^{3+} pourront, au contact de la cathode, être facilement réduits en Fe^{2+} . Le potentiel du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} étant plus élevé que celui du couple Cu^{2+}/Cu , une partie du courant électrique fourni sera en conséquence perdu par les oxydations/réductions du fer lors de son va-et-vient perpétuel entre anode et cathode. La présence de cet élément sera donc préjudiciable au rendement énergétique de l'électrolyse [6]. Si, au contraire, l'élément à récupérer (le zinc par exemple) possède un potentiel redox faible, inférieur à celui de la plupart des impuretés présentes, la purification de la solution devra être poussée jusqu'à des teneurs résiduelles pouvant être extrêmement faibles.

III.2. Hydrométallurgie Secondaire

Elle intervient lors du recyclage de différents métaux : or, argent, cuivre, zinc... etc. Du point de vue économique mais également du point de vue chimique, un matériau récupéré après utilisation peut être proche d'un minerai naturel. Par exemple, la teneur en or d'un ordinateur professionnel est de deux à trois grammes d'or pour une tonne d'ordinateur. En 1995, la teneur moyenne des minerais d'or exploités, en Afrique du Sud, par le n° 1 mondial, «Anglo

American Corporation of South Africa», était de près de cinq grammes d'or à la tonne de minerai. Malgré la faible teneur en or d'un ordinateur celle-ci est proche de celle de gisements actuellement exploités et les conditions d'extraction sont autrement plus faciles pour les récupérateurs qu'à 3 000 mètres de profondeur dans les mines sud-africaines [7, 8]. Qu'il s'agisse d'hydrométallurgie primaire ou secondaire les opérations mises en œuvre passent toujours par la lixiviation. Selon la nature du réactif utilisé, on distingue les lixiviations suivantes:

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

III.2. a. Lixiviation à l'eau

L'eau est utilisée pour solubiliser les minéraux comme les sulfates et les chlorures formés à la suite des opérations de grillage. Elle est aussi utilisée pour étudier la tendance d'un déchet métalliques ou polymétalliques à relarguer ses cations.

III.2. b. Lixiviation acide

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

- de nombreux oxydes: CuO , ZnO , Fe_2O_3 , etc. naturels ou obtenus par grillage.
- des composés complexes: CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

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

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

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

L'eau régale (mélange de HCl et HNO_3) est employée pour lixivier les minerais de Platine à l'état natif.

III.2. c. Lixiviation alcaline

Elle permet de lixivier les métaux tels que l'aluminium, le zinc, le plomb, les métaux de transition tels que le chrome, le molybdène, tungstène sous un état d'oxydation élevé (exemple $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Les avantages de ce type de lixiviation sont une corrosion faible et une bonne sélectivité. A titre d'exemple le fer qui se trouve presque dans tous les minerais et les boues métalliques n'est pas lixivié, ce qui permet de le séparer.

III.2. d. Lixiviation complexante

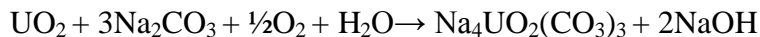
Certains métaux sont solubles en milieu complexant par formation des ions complexes solubles. De nombreux milieux composés d'un ou de plusieurs complexants peuvent être utilisés. Les principaux milieux sont:

- Milieu ammoniacal

Certains métaux tels que le zinc, le cuivre, le nickel et le cobalt, etc., forment des complexes en milieu ammoniacal. Par exemple, le nickel Ni^{2+} donne avec NH_3 six complexes successifs $[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}, \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}, \dots, \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$ et le cuivre donne quatre complexes successifs $[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}, \dots, \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$.

- Milieu carbonaté

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

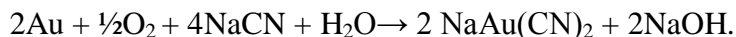


- Milieu cyanuré

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

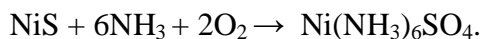
Cette lixiviation est sélective des deux métaux dans les conditions de température faible et concentration du cyanure de l'ordre de 1g/l.

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



III.2. e. Lixiviation oxydante

De nombreuses réactions de lixiviation se déroulent en présence d'un agent oxydant, d'une manière générale l'oxygène est le plus utilisé. Il permet de transformer le composé métallique en une forme plus soluble; comme le cas des sulfures de nickel ou de zinc, selon les réactions suivantes: $ZnS + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnSO_4 + S + H_2O$



L'hypochlorite de sodium NaClO peut être aussi utilisé comme agent oxydant pour lixivier le mercure Hg et le sulfure de mercure HgS [9].

III.2.f. Lixiviation bactérienne

L'emploi de bactéries est adapté aux minerais pauvres ou complexes. Ces micro-organismes catalysent certaines réactions chimiques, thermodynamiquement possibles, mais extrêmement lentes à température ambiante. Ce type de traitement est appliqué dans l'hydrométallurgie du cuivre, du nickel et de l'uranium. Cette lixiviation est peu coûteuse, la consommation en réactifs est faible. En revanche elle est relativement lente et doit se dérouler dans les domaines d'activité des micro-organismes. Par exemple, pour le thiobacillus ferroxidans, la température optimale est 35°C, les températures limites étant 0 et 45°C, le pH doit être maintenu entre 1,5 et 5 [10].

IV. Avantages et inconvénients de l'hydrométallurgie

L'hydrométallurgie présente l'avantage de travailler à des températures proches de l'ambiante. La consommation d'énergie est donc moins importante que lors des traitements pyrométallurgiques. L'emploi de solutions aqueuses génère peu d'effluents gazeux contrairement à la pyrométallurgie. La participation à l'augmentation de l'effet de serre est donc moindre. L'hydrométallurgie travaille généralement en circuit fermé, les solutions de traitement étant recyclées en amont de la lixiviation. Toutefois, des purges sont nécessaires car les impuretés non récupérées peuvent s'accumuler. Les impuretés éliminées par décantation (par exemple la jarosite ($K^+Fe^{3+}_3(OH^-)_6(SO_4^{2-})_2$) dans l'hydrométallurgie du zinc), si elles ne présentent pas d'intérêt économique, sont stockées en l'état, c'est-à-dire sous forme de boues. En conséquence, les volumes d'effluents liquides et de boues peuvent être importants (l'obtention de 2 tonnes de Zn génère la production de 1 tonne de jarosite). Ces effluents, en général acides, sont souvent toxiques car ils peuvent renfermer des éléments tels que l'arsenic, le plomb, le cadmium, le chrome... Dans le cas de l'hydrométallurgie de l'or, les effluents, avant tout traitement ultérieur, contiennent des ions cyanure. Il est donc

nécessaire de contrôler strictement ces rejets et de les neutraliser afin qu'ils ne polluent pas l'environnement. Des exemples montrent que divers accidents peuvent se produire. On peut citer la pollution de la rivière Guadiamar, affluent du Guadalquivir, et du parc national de la Doñana en Andalousie lors de la rupture d'un bassin de décantation d'une mine de pyrite survenue le 25 avril 1998 ou celle de la rivière Tisza, affluent du Danube, survenue le 30 janvier 2000 lors de la fissuration d'un bassin de retenue d'effluents cyanurés de la mine d'or de Baia Mare en Roumanie [11]. Il est relativement facile, bien que coûteux, de récupérer les cations métalliques et de les stocker s'ils ne présentent pas d'intérêt économique. La chimie permet également de détruire les ions cyanure. Par contre, les eaux rejetées par les installations hydroméallurgiques sont souvent riches en anions tels que chlorures ou sulfates associés aux cations sodium ou calcium. Pour ces anions, les limites admissibles dans certains fleuves sont déjà atteintes, par exemple le Rhin pour les ions chlorure. Le choix de l'un ou l'autre des procédés métallurgiques dépendra d'abord de la nature des minerais exploités. Ensuite, les coûts respectifs d'exploitation seront pris en compte. Les préoccupations de respect de l'environnement, encadrées par les législations des pays concernés, seront souvent déterminantes pour l'importance de ces coûts.

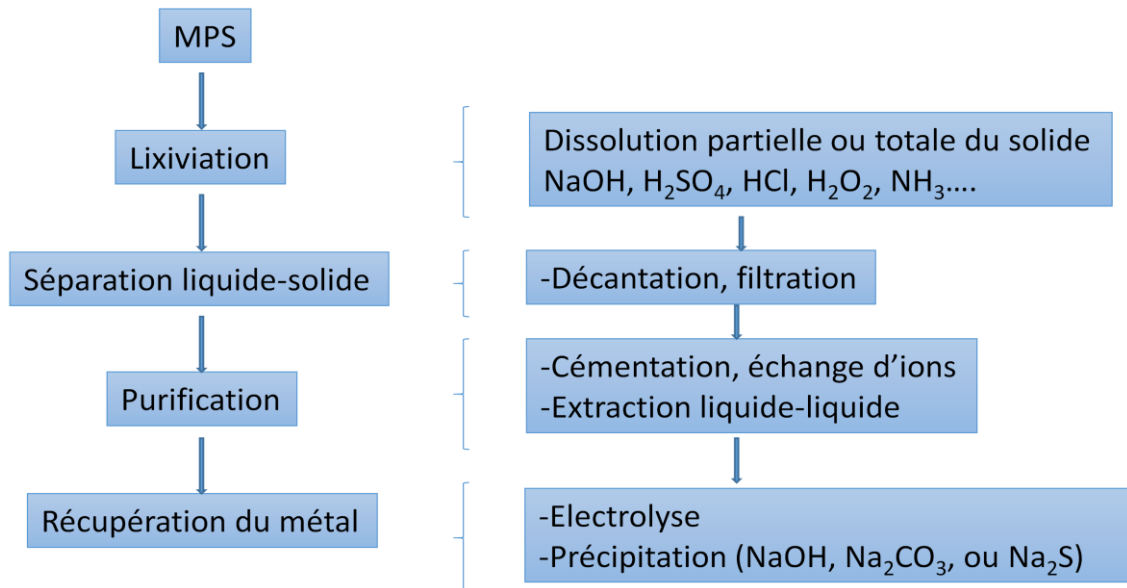


Fig. III.1. Procédé hydroméallurgique de récupération des matières premières secondaires

Ainsi, comme il est observé sur le schéma ci-dessus, un procédé hydroméallurgique utilise généralement des solutions minérales acides ou basiques en fonction du métal traité. De nos jours et à cause de la multitude de problèmes environnementaux et la sévérité des lois

environnementales, la recherche est entraînée de s'orienter vers l'utilisation de lixiviants moins nocifs pour l'environnement. L'hydrométallurgie utilisant des produits éco-compatibles est assez récente et notre travail s'inscrit dans ce cadre. En effet, les acides minéraux sont connus pour leur grande efficacité à dissoudre les minéraux les plus durs. Ils sont aussi utilisés pour la lixiviation des minéraux faciles à dissoudre comme le ZnO, CuO, CdO, PbO. Dans ces derniers cas, il est de plus en plus envisagé d'utiliser des lixiviants organiques (à cause de leur compatibilité écologique) moins efficaces que les lixiviants minéraux mais qui peuvent satisfaire quant aux rendements attendus.

V. Concept d'économie verte

Le concept de l'économie verte peut apparaître flou, au périmètre mal défini. Il se décline selon une double dimension : une dimension *réglementaire* d'une part, plutôt négative car elle met en exergue la contrainte environnementale et les risques qu'elle peut faire peser sur l'activité économique et la croissance ; une dimension *économique* d'autre part, mettant en avant les opportunités de profit et d'investissement des nouvelles éco-activités. La croissance verte pose la question de l'articulation dans le temps de ces deux dimensions : comment dépasser les risques liés à la contrainte réglementaire par la création d'opportunités économiques nouvelles ? Le terme même de croissance verte suggère une réponse claire : la contrainte devient opportunité. On attend de la protection de l'environnement elle-même, devenue prépondérante dans l'évolution du système économique dans son ensemble, qu'elle génère la croissance des décennies à venir, en suscitant une nouvelle vague d'innovations technologiques qu'il faut ensuite déployer à grande échelle, créant emplois, richesses et bien-être général [12].

Au niveau mondial, la crise économique et financière de 2008 a servi de révélateur général ; pratiquement tous les plans de relance de beaucoup de pays concentrent les investissements sur les mêmes filières d'une économie verte qui peuvent être classées en trois groupes [13]:

- Les filières dont le développement est nécessaire pour réduire les émissions de gaz à effet de serre dans le domaine de l'énergie:
 - Energies renouvelables : Biomasse énergie, Biocarburants, Énergies marines, Eolien, Photovoltaïque, Géothermie;
 - Captage, stockage et valorisation du CO₂.
- Les filières qui participent à la lutte contre le changement climatique car elles réduisent notamment les besoins d'énergie ou améliorent sa gestion :
 - Bâtiment à faible impact environnemental;

- Véhicule décarboné ;
- Logistique et gestion de flux ;
- Réseaux énergétiques intelligents ;
- Stockage de l'énergie / Batterie
- Des filières, sans lien direct avec l'énergie mais qui sont des composantes efficaces de l'action pour réduire nos consommations de ressources naturelles et de matières premières:
 - Recyclage et valorisation des déchets,
 - Chimie verte,
 - Métrologie – Instrumentation,
 - Optimisation des procédés industriels.
 - Eau et assainissement

V.1. Cas de la valorisation des déchets

L'objectif pour l'ensemble des filières est de transformer le déchet en matière première substituable à la matière première vierge et son utilisation industrielle par recyclage. Ce passage à l'économie circulaire suppose une politique de gestion intégrée des déchets associant les différents acteurs impliqués dans les filières y compris ceux qui assurent le recyclage final. Ceci suppose de privilégier une analyse en termes de cycle de vie du produit (fabrication – commercialisation - utilisation – collecte – recyclage – fabrication - ...).

Les entreprises doivent assurer des activités de service de qualité (collecte, tri, récupération), mais elles doivent également maîtriser les procédés industriels de production de matières secondaires et leur utilisation par des industries de base qui les recyclent pour fabriquer de nouveaux produits. A ce niveau, de nouveaux concepts pour une industrie de recyclage à faible impact environnemental sont utilisés.

V.1.a. La notion de technologie propre

C'est en 1975 que le terme de technologies propres est apparu. Ces technologies se définissaient comme des techniques de production modernisées, moins polluantes, plus économiques et conformes à la législation (récupération des matières premières ou valorisation des déchets). Depuis 1979, les technologies propres désignent *"toutes les actions préventives permettant la révision et la remise en cause du concept de production et de transformation, en vue d'éviter une perte, une nuisance et un danger, ces actions convergeant vers un point commun : prendre pour cible la source de pollution plutôt que son vecteur"*.

Dans le cas du traitement de surface, elles regroupent les techniques qui permettent le recyclage de l'eau et des polluants, qui engendrent peu ou pas de déchets ou qui permettent de valoriser les polluants en tant que matières secondaires.

L'introduction des technologies propres a trois objectifs distincts mais complémentaires [14]:

- consommer moins de matières premières,
- consommer moins d'énergie,
- générer le minimum de déchets et d'effluents

L'intérêt des technologies propres est donc d'allier les intérêts écologique et économique en épargnant sur l'alimentation en matières premières et la consommation d'eau, en améliorant le rendement et la qualité du produit fini. L'intérêt pour l'environnement est qu'il n'y a pas ou peu de production de déchets, il y a moins de risque de pollution, les problèmes de pollution sont donc résolus de la façon la plus sûre et la plus définitive. Pour l'industrie, l'intérêt des technologies propres est majeur, les bénéfices se font ressentir par les gains de production mais aussi par des économies sur le paiement des redevances pollution.

V.1.b. Les technologies de substitution

Les technologies de substitution ont pour vocations de réduire la pollution émise par un procédé que cette pollution soit toxique ou non. Cette réduction peut se faire, d'une part, par modification des produits chimiques utilisés et, d'autre part, par substitution d'une technologie par une autre.

Dans le cas du traitement de surface, les différentes opérations de traitement sont consommatrices de réactifs toxiques (matières premières, solvants, etc.) qui peuvent être substitués par des réactifs moins toxiques ou non toxiques pour l'homme et le milieu naturel.

La modification du réactif peut non seulement réduire et même éviter la formation de produits toxiques mais aussi peut accroître l'opportunité du recyclage et donc réduire la quantité de déchets générés.

Les changements possibles sont, par exemple [14] :

- Remplacement de solvants chlorés de dégraissage par des solvants non chlorés, de l'eau ou des solutions alcalines telles que l'ammoniaque (le prétraitement sans cyanure permet de mieux dégraisser notamment à chaud et par ultrason),
- Remplacement des sels de chrome hexavalent par des sels de chrome trivalent dans les opérations de dépôts (cette modification permet entre autre de réduire l'exposition des ouvriers au chrome hexavalent),

- Substitution du bain de placage de cuivre cyanuré par du sulfate de cuivre (le cuivre cyanuré reste néanmoins nécessaire pour le zinc, l'acier ou les métaux à base d'étain-plomb.)

La substitution des réactifs peut néanmoins avoir des effets négatifs. En effet, un changement de réactifs peut avoir, dans certain cas, un effet défavorable sur le procédé de production, la qualité de la pièce et la production des déchets.

V.1.c. Éco-compatibilité

Les conditions de valorisation des déchets sont aujourd'hui encore définies sur des bases réglementaires et techniques reposant sur la mise en place de la meilleure technologie disponible et économiquement acceptable. L'impact sur les milieux d'accueil sollicités n'est que très peu pris en compte [15].

Travailler dans une logique d'impact consisterait à fonder les réglementations sur des outils fiables de mesure et d'évaluation des impacts réels des déchets sur la santé et l'environnement.

L'éco-compatibilité des déchets peut être définie comme une situation où les flux de polluants émis par les déchets placés dans un certain contexte physique, hydrogéologique et biophysicochimique sont compatibles avec la qualité et le développement des écosystèmes et des milieux récepteurs concernés.

L'évaluation de l'éco-compatibilité nécessite la prise en compte de trois termes majeurs :

- l'émission de flux polluants par le dépôt de déchets (ou l'ouvrage constitué à base de celui-ci), encore appelé « **terme source** ». Ce terme est lui-même fonction du potentiel polluant intrinsèque des déchets (appelé « **terme A** ») et du mode de disposition de ces déchets dans l'environnement (appelé « **terme B** » ou « **terme enveloppe** ») ;
- le transport des flux de polluants de la sortie de l'enveloppe jusqu'aux milieux récepteurs, appelé « **terme T** » ;
- le niveau d'acceptation des flux de polluants par les milieux récepteurs, appelé « **terme C** ».

Par ailleurs, compte tenu des déchets pour lesquels il est envisageable, dans un premier temps, d'arriver à une situation d'éco-compatibilité (déchets stables à dominante minérale essentiellement), l'eau a été considérée comme le vecteur principal de transport des polluants du terme A vers les milieux récepteurs.

En France, cette démarche ambitieuse a fait l'objet pour sa conception d'un programme de recherche financé par l'ADEME et coordonné par POLDEN.

Ces travaux ont permis de développer un outil d'étude de l'impact des stress chimiques sur des écosystèmes d'eau douce (macro-invertébrés et périphyton) à l'échelle pilote, en canaux artificiels.

Ce programme a fait intervenir des spécialistes des nombreuses disciplines concernées : physico-chimie, microbiologie, géotechnique, hydrogéologie, éco-toxicologie, et écologie.

À terme, l'éco-compatibilité en se simplifiant et en se rationalisant pourrait également s'avérer un outil de démonstration et de communication scientifique très utile au moment de l'ouverture de nouveau centre ou site de stockage ou de chantiers de valorisation et de recyclage [15].

VI. Conclusion

Les métaux sont des matières recyclables à l'infini. Ce caractère très précieux permettra si le recyclage est appliqué aux nombreux déchets métalliques rejetés dans la nature, de limiter la pollution des sols, de l'atmosphère et des eaux. L'extraction des métaux des mines est une opération généralement polluante alors que le recyclage de ces mêmes métaux qui font partie des matières premières non renouvelables, permet de diminuer leur extraction et l'énergie nécessaire à celle-ci ainsi que les problèmes environnementaux que cela pose. Cependant, le recyclage lui-même peut être générateur de nouvelles pollutions tant que les produits utilisés pour la récupération des minéraux à partir des déchets restent nocifs. Le concept d'industrie verte, d'éco-compatibilité des rejets sont des notions nouvelles mais inévitables dans un avenir proche afin de préserver la planète.

Références

- [1] Murat, M., 1981. Valorisation des déchets et des sous produits industriels, édition Masson, 181-203.
- [2] Koller, E., 2004. Traitement des pollutions industrielles : eau air déchets, sol, boues, édition Dunod, Paris, 359.
- [3] Vignes, J.L., Khodan A., Ailloud, P., Grass, D., 1997. Une vie de cuivre - expériences de chimie sur l'élaboration et les propriétés d'un matériau. *Bull. Un. Phys.*, 1997, vol. 91, n° 790-791, 9-34 (cf. 10-14).
- [4] Vignes, J.L., André, G., Kapala, F., 1997-1998. Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux. 7^e édition, UdP, Consultation sur Internet : <http://www.sfc.fr/donnees/acc.htm>
- [5] Winand, R., mars 1982. Hydrométallurgie du cuivre - État actuel de la technique. Mémoires et Études scientifiques de la Revue de Métallurgie, 125-134.
- [6] Morin, D., 2002. Biotechnologies dans la métallurgie extractive. *Techniques de l'ingénieur*, M 2238, 1-12.
- [7] Devilliers, D., et Mahé, E., décembre 2002. Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. *Bull. Un. Phys.*, vol. 96, n° 849, 1719-1742 (cf. 1721 et 1726).
- [8] Vignes, J.L., décembre 1996. Les métaux et l'avenir du monde, relu 20 ans après. *La Recherche*, n° 293, 82.
- [9] Selby, J., Twidwell, L.G., décembre 2006. The Recovery and Recycle of Mercury from chloro – alkali plant waste water sludge. Universal Dynamics Ltd.,
- [10] Amrane, C., Boues résiduaire de l'industrie des traitements de surfaces : optimisation de la lixiviation sélective et valorisation des métaux, mémoire de Magister de l'université El Hadj Lakhder, Batna.
- [11] Delmas, R., Chauzy, S., Verstraete, J/M., Ferré, H. 2007. *Atmosphère, Océan et Climat*, Edition Belin.
- [12] Crifo, P., Crassous-Doerfler, R., Flam, M., 2010. L'économie verte et le rôle de l'industrie dans la croissance verte, Rapport pour le Cercle de l'Industrie.
- [13] Rapport «Filières industrielles stratégiques de l'économie verte», Mars 2010. p2, MEEDDM / CGDD - Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer en charge des Technologies vertes et des Négociations sur le Climat : www.developpement-durable.gouv.fr

[14] Valerie Laforest, 1999. Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France. 46-47, 55-56.

[15] Méhu, J., Bazin, C., Grelier-volatier, L., 2015. Classification réglementaire et écocompatibilité des déchets, Techniques de l'Ingénieur, g2030, 10.

Chapitre IV

Etude bibliographique sur la dissolution des solides

I. Historique

L'étude du processus de dissolution a été développée à partir de la fin du 19^{ème} siècle par les physico-chimistes. Voici un résumé sur l'évolution de la recherche sur la dissolution des matériaux solides [1].

En 1897, Noyes et Whitney ont mené les premières expériences de dissolution et publié un article intitulé "*the rate of dissolution of solid substances in their own solutions*" [2]. Arthur A. Noyes [1866-1936], était un professeur de chimie au MIT et a également servi en tant que président du MIT de 1907 à 1909, passant ensuite à Caltech (California Institute of Technology) il a étudié avec Willis R. Whitney la dissolution de deux composés faiblement solubles : l'acide benzoïque et le chlorure de plomb.

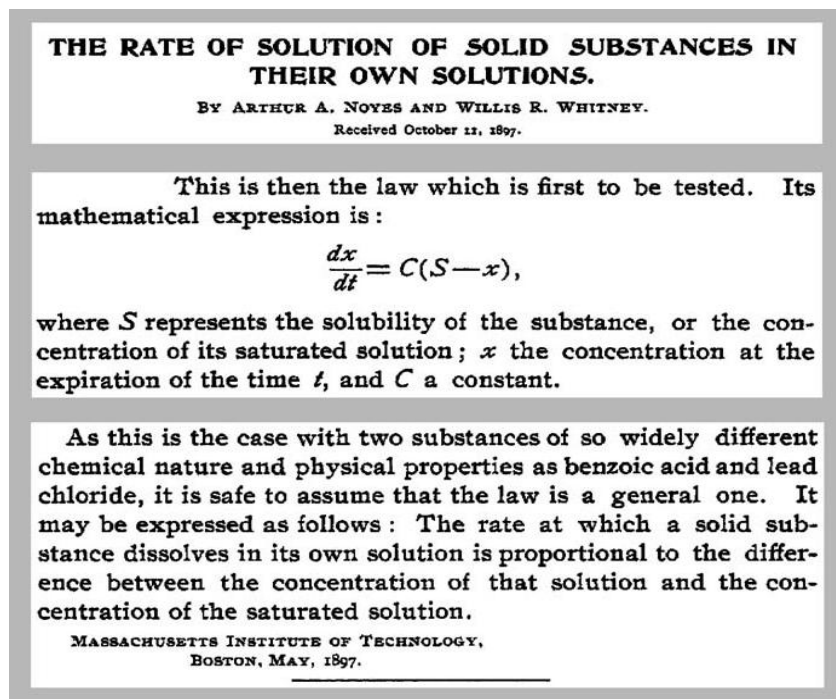


Fig. IV.1. Extrait de la publication de Noyes et Whitney en 1897 [2]

Les matériaux ont été mis dans des récipients contenant de l'eau et entraînés en rotation à vitesse et température constantes. Les auteurs ont remarqué que la vitesse de dissolution est proportionnelle à la différence entre la concentration instantanée, C au temps t , et à la solubilité de la substance C_s . Cette observation a été formulée mathématiquement comme suit:

$$\frac{dC}{dt} = k(C_s - C) \quad (1)$$

où k est une constante.

Les auteurs ont attribué le mécanisme de dissolution à une fine couche de diffusion qui est formée autour de la surface du solide et à travers laquelle les molécules diffusent dans le volume de la solution aqueuse.

Le développement qui aura lieu par la suite viendra de Erich Brunner et Stanislas Von Tolloczko à Göttingen (Allemagne), qui ont publié un article en 1900 basé sur une série d'expériences dans lesquelles des conditions opératoires ont été étudiées et grâce auxquelles l'équation établie auparavant a été modifiée. Ils ont ainsi démontré que le taux de dissolution dépend de la surface exposée, de la vitesse d'agitation, de la température, de la structure de la surface ainsi que de la configuration du réacteur [3]. Le modèle proposé a été dérivée à partir de l'équation (1) en posant $k = k_1 S$:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 S (C_s - C) \quad (2)$$

où S est la surface du solide. Brunner a par la suite écrit une publication en 1904 basée sur son travail de thèse dans laquelle il a étudié le problème de manière plus profonde en essayant de trouver des relations spécifiques entre les constantes déjà déterminées [4]. Ce travail a été publié en collaboration avec Walther Nernst [1864-1941], qui était professeur de chimie physique et le fondateur et directeur de l'Institut de Chimie physique et électrochimie à Göttingen, où travaillait Brunner [5]. Walther Nernst a été l'un des principaux contributeurs dans le domaine de la chimie physique, et a reçu un prix Nobel en 1920 "en reconnaissance de son travail dans la thermochimie". Le résultat principal de cette publication en deux parties de Nernst et Brunner en 1904 qui a été basée sur le concept de la couche de diffusion et de la deuxième loi de Fick est ce qui est connu aujourd'hui comme l'équation de Nernst-Brunner, qui a été dérivée de l'équation (2) en mettant $k_1 = D/Vh$:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{Vh} (C_s - C) \quad (3)$$

où D est le coefficient de diffusion, h l'épaisseur de la couche de diffusion, et V le volume de la solution.

En 1931 Hixson et Crowell ont exprimé la surface S de l'équation (2) en fonction de la masse du solide W, en mettant la surface S proportionnelle à $W^{1/3}$, ce qui rend l'Equation (2) applicable à la dissolution d'objets compacts [6]. Avec cette considération, l'intégration de l'équation (2) a donné lieu à une nouvelle équation qui peut être utilisée dans le cas particulier des conditions diluées d'immersion, où la différence (Cs-C) peut être considérée comme constante, l'équation s'écrit alors:

$$W_0^{1/3} - W^{1/3} = k_2 t \quad (4)$$

Où W_0 est la masse initiale du solide et k une constante.

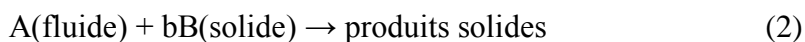
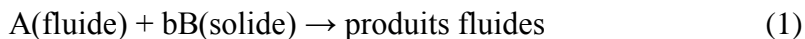
Les approches présentées peuvent être classées comme des expressions diverses pour expliquer physiquement le procédé de dissolution, dans lequel l'étape limitante était considérée comme la diffusion des molécules à travers un film liquide stagnant autour de la surface solide. Autour des années 1950, deux autres alternatives d'explication de la dissolution étaient disponibles. Le modèle de barrière interfaciale, considère plutôt le transport interfacial que la diffusion à travers le film, comme l'étape limitante en raison d'un haut niveau d'énergie d'activation pour le premier. Ce modèle a d'abord été proposé par Wilderman en 1909 [7] et a également été examinée par Zdanovskii en 1946 [8] mais n'a pas été étudié en détail et une description mathématique explicite de la cinétique de dissolution ne sont pas disponibles.

Le troisième modèle de dissolution est le modèle de Danckwerts, parut en 1951 [9]. Selon ce modèle, une quantité de solvant sans cesse renouvelable atteint par paquets la surface solide et est adsorbée suivi par une libération des produits dans la solution. D'autres modèles ont été émis par la suite, l'un d'eux a été proposé par Levich en 1962 dans lequel il tient compte de la force centrifuge sur la diffusion [10].

De nos jours, l'un des modèles les plus utilisés pour décrire la dissolution des solides est celui de Levenspiel. Levenspiel en 1972 a développé un modèle basé sur celui mis au point par Yagi et Kunii en 1955 et 1961 [11, 12] qui ont proposé cinq (05) étapes successives pour décrire les réactions de dissolution d'un solide dans un gaz. Ces étapes sont :

- 1- Diffusion du réactif gazeux A à travers le film entourant la particule vers la surface du solide.
- 2- Pénétration et diffusion de A à travers la couche de produits entourant la particule vers le cœur non encore réagi.
- 3- Réaction du gaz A avec la surface solide.
- 4- Diffusion de produits gazeux à travers la couche de produits vers l'extérieur de la surface du solide.
- 5- Diffusion des produits gazeux à travers le film gazeux.

Selon Levenspiel, dans certaines situations, certaines étapes n'existent pas. Par exemple si les produits gazeux ne sont pas formés alors les étapes 4 et 5 ne contribuent pas à la résistance à la réaction. Aussi, la résistance de chaque étape varie d'une réaction à l'autre. Dans ces cas, l'étape avec la plus grande résistance sera l'étape limitante. Levenspiel a développé des équations de conversion pour des particules sphériques et non poreuses avec lesquelles trois possibilités de réactions peuvent avoir lieu :



Les produits de réaction peuvent être de différentes natures et les étapes 1, 2 et 3 peuvent être des étapes limitantes. Dans ce qui suit, nous présenterons les détails du modèle de Levenspiel tels qu'ils ont été présentés dans son livre « Chemical Reaction Engineering », 3^{ème} édition de 1999 [13]. Dans notre travail ce modèle a été utilisé pour déterminer l'étape limitante au cours de la dissolution de l'oxyde de zinc.

II. « Shrinking core model » ou le modèle de la sphère à noyau rétrécissant

Selon ce modèle, lorsqu'une particule solide réagit avec le gaz qui l'entoure, la réaction se produit en surface. Il apparaît une zone bien délimitée qui séparerait la partie convertie du solide de la partie n'ayant pas encore réagi. Ce front de réaction migre ensuite vers le centre de la particule au fur et à mesure que la partie non réagie diminue laissant derrière lui un matériau complètement converti et un solide inerte. Ces produits sont appelés « ash » ou couche de produits. Ainsi, à tout moment, il existe un cœur ou noyau non réagi dont la dimension rétrécit durant la réaction comme montré sur la figure ci-après.

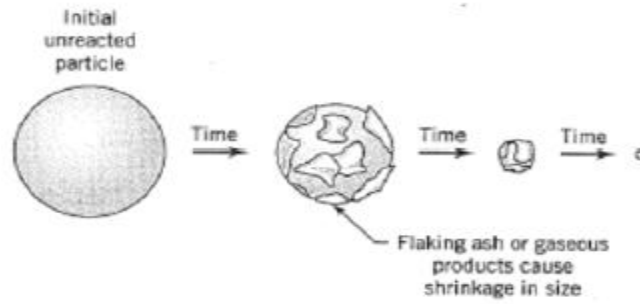


Fig. IV.2. Schéma descriptif du modèle du noyau rétrécissant

Ce modèle stipule que la vitesse d'une réaction peut être contrôlée soit par la diffusion à travers le film fluide, soit par la diffusion à travers une couche de produits soit par la réaction chimique. Levenspiel a donné les équations pour chacun des cas qu'on présentera en détail ci-après.

II-1- Contrôle par la diffusion à travers le film gazeux

Lorsque la résistance du film gazeux contrôle la dissolution, le profile de la concentration pour le réactif gazeux sera comme celui montré sur la figure suivante :

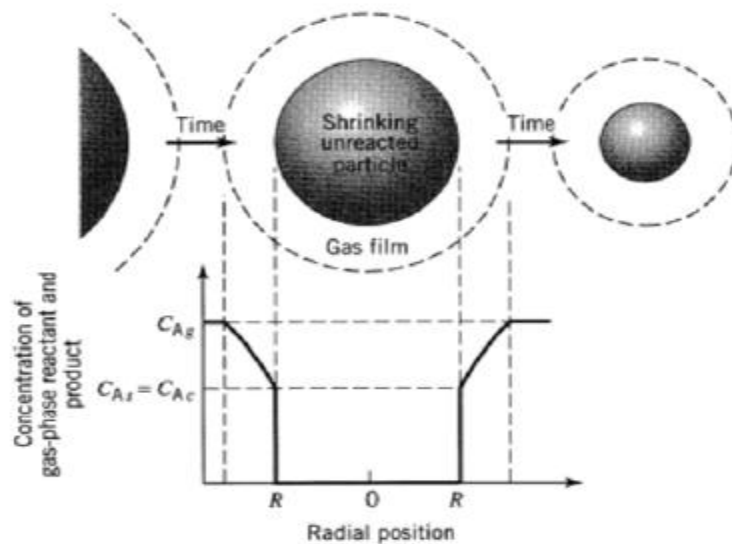


Fig. IV.3. Représentation des concentrations des réactifs et des produits dans le cas d'un contrôle diffusionnel

Sur cette figure, on peut voir qu'il n'y a pas de réactif gazeux à la surface de la particule, ainsi, la force motrice de concentration $C_{Ag} - C_{As}$ devient C_{Ag} et elle est constante durant tout le temps de réaction de la particule. On va focaliser notre attention sur la surface externe

inchangée de la particule S_{ex} . Notons de la stœchiométrie des réactions 1, 2 et 3 que $dN_B = b dN_A$, on écrit alors :

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_g (C_{Ag} - C_{As}) = bk_g C_{Ag} = Constante \quad (5)$$

Si ρ_B est la densité molaire de B dans le solide et V le volume de la particule, la quantité de B présente dans une particule est :

$$N_B = \rho_B \cdot V = \frac{\text{moles de B}}{m^3 \text{ du solide}} \times (m^3 \text{ du solide}) \quad (6)$$

La diminution dans le volume ou le rayon du cœur non réagi accompagnant la disparition de dN_B moles du solide est donné alors par :

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (7)$$

Le remplacement de l'équation (7) dans (5) donne la vitesse de la réaction en termes de rétrécissement du rayon du noyau (cœur) non réagi :

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_{Ag} \quad (8)$$

Où k_g est le coefficient de transfert de masse entre la particule et le fluide. Après réarrangement et intégration, on voit comment le cœur non réagi rétrécit avec le temps. Ainsi,

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_g C_{Ag} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right] \quad (9)$$

Soit τ le temps pour la conversion totale d'une particule. Alors en prenant $r_c=0$ dans l'équation (9) on trouve :

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (10)$$

Le rayon du noyau non réagi en termes de temps fractionnel pour une conversion complète est obtenu en combinant les équations 9 et 10 :

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

Cette équation peut être écrite en termes de fraction de conversion en notant que :

$$1 - X = \frac{\text{volume du coeur non réagi}}{\text{volume total de la particule}} = \frac{\frac{3}{4}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (11)$$

Ainsi,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad (12)$$

II-2- Contrôle par diffusion à travers la couche de produits

La figure IV.4 illustre la situation dans laquelle la résistance à la diffusion à travers la couche de produits contrôle la vitesse de la réaction. Pour développer une expression entre le temps et le rayon comme pour l'équation (9) pour la résistance du film fluide, il faut deux étapes d'analyse. D'abord examiner une particule qui a partiellement réagi, écrire les relations de flux dans ces conditions. Ensuite appliquer la relation pour toutes les valeurs de r_c , en d'autres termes intégrer r_c entre 0 et R.

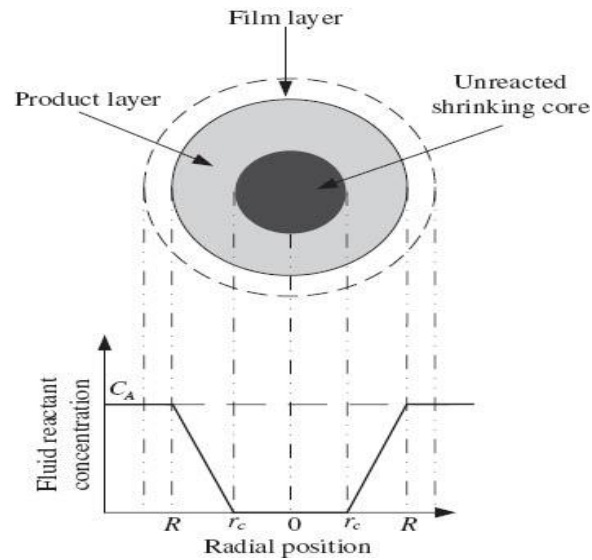


Fig. IV.4. Représentation des concentrations des réactifs et des produits dans le cas d'un contrôle à travers la couche de produit

Considérons une particule qui a partiellement réagi comme montré sur la figure. Le fluide « A » est en mouvement vers le centre de la particule. Mais pour le système gaz-solide, le rétrécissement du cœur non réagi est plus faible que le flux de A vers la particule d'un facteur 1000 qui est plus ou moins le rapport de densités entre le solide et le gaz. Pour cela il est raisonnable de considérer que le noyau non réagi reste inchangé.

Ainsi, la vitesse de réaction de A à un temps t est donnée par sa vitesse de diffusion vers la surface réactive :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{Constante} \quad (13)$$

Pour plus de commodité, le flux de A dans la couche de produit sera exprimé par la loi de Fick. Donc, notons que Q_{Ac} et dC_{Ac}/dr sont positifs, on a alors :

$$Q_A = \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} \quad (14)$$

Où \mathcal{D}_e est le coefficient de diffusion effectif du réactif gazeux dans la couche de produits. En combinant les équations 13 et 14 on obtient pour n'importe quel r :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} = \text{Constante} \quad (15)$$

En intégrant à travers la couche de produits de R à r_c on obtient:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi\mathcal{D}_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A$$

Ou

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi\mathcal{D}_e C_{Ag} \quad (16)$$

Cette dernière expression représente les conditions d'une particule réagissant à un temps t . Dans la deuxième partie de l'analyse on supposera que la taille de la particule varie avec le temps. Pour une dimension donnée du noyau non réagit, dN_A/dt est constante, cependant, puisque le noyau rétrécit la couche de produit devient épaisse diminuant la diffusion de A. en conséquence, l'intégration de l'équation (16) en fonction du temps et des autres variables devrait donner l'expression requise. Cependant, l'équation contient trois variables qui sont : t , N_A et r_c , une des trois doit être écrite en fonction des deux autres. Comme dans le cas de la diffusion dans le film, N_A sera écrite en fonction de r_c . C'est la relation déjà présentée par l'équation (7). Ainsi, en la remplaçant dans l'équation (16) et après séparation des variables et intégration on obtient :

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b\mathcal{D}_e C_{Ag} \int_0^t dt$$

Ou

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b\mathcal{D}_e C_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (17)$$

Pour une conversion complète d'une particule, $r_c=0$, le temps requis est :

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b\mathcal{D}_e C_{Ag}} \quad (18)$$

On peut alors diviser l'équation 17 sur l'équation 18 :

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (19a)$$

En termes de taux de conversion on obtient comme pour l'équation 11 :

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (19b)$$

II-3- Contrôle par la réaction chimique

La figure suivante illustre le gradient de concentration dans la particule lorsque la réaction chimique contrôle la dissolution. Puisque l'avancement de la réaction n'est pas affecté par la présence d'une couche de produit, la vitesse est proportionnelle à la surface disponible du noyau non réagi. Ainsi, par unité de surface du noyau non réagi la vitesse est :

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk''C_{Ag} \quad (20)$$

Où k'' est la constante de vitesse pour une réaction de premier ordre. En écrivant N_B en termes du rétrécissement du rayon, comme donné par l'équation 7, on obtient :

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk''C_{Ag} \quad (21)$$

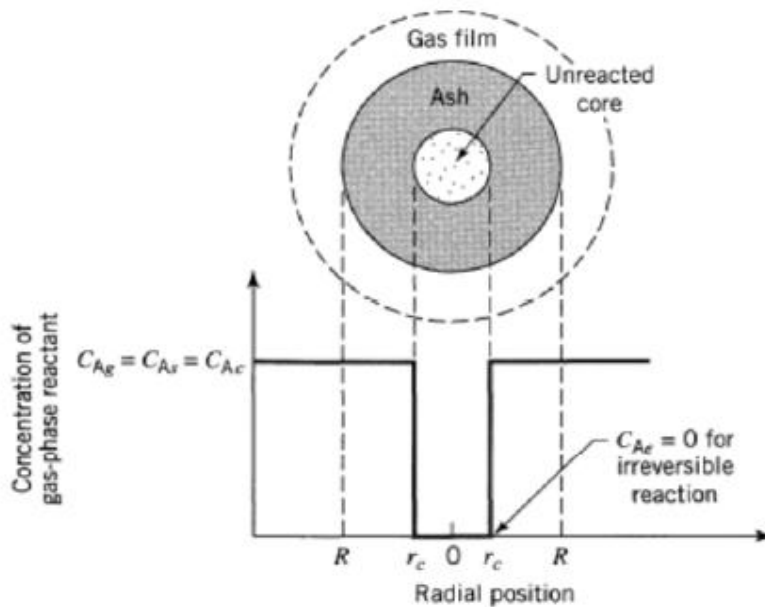


Fig. IV.5. Représentation de la particule réactive lorsque la réaction est sous contrôle chimique

Qui après intégration devient:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk''C_{Ag} \int_0^t dt$$

Ou

$$t = \frac{\rho_B}{bk''C_{Ag}} (R - r_c) \quad (22)$$

Le temps τ requis pour une conversion complète pour une conversion complète est donné lorsque $r_c=0$:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk''C_{Ag}} \quad (23)$$

La diminution du rayon ou l'augmentation du taux de conversion d'une particule en fonction de τ est donné en combinant les équations 22 et 23 :

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (24)$$

Les équations **12**, **19b** et **24** seront utilisées pour déterminer l'étape limitante dans un processus de dissolution.

III. Réactivité à l'interface solide/liquide des oxydes métalliques

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une phase aqueuse, la réactivité de sa surface se traduit par deux phénomènes principaux : la dissolution qui correspond à un transfert en solution des constituants du solide et la sorption qui correspond à un transfert des espèces en solution sur la surface du solide. Deux points essentiels caractérisent la surface des particules d'oxydes métalliques en solution et dominant leurs propriétés physico-chimiques. 1) La surface est fortement hydratée 2) Cette hydratation crée des groupes fonctionnels qui sont à l'origine de la charge électrique de cette surface. La dissolution de l'oxyde se traduit par le détachement de ces groupes fonctionnels [14].

En l'absence d'eau, la surface d'un oxyde métallique est caractérisée par la présence d'atomes métalliques de faible coordinence impliquant une acidité de Lewis. Lorsqu'elle est hydratée, les molécules d'eau se combinent avec ces sites métalliques pour créer des groupements hydroxyles $\equiv\text{Me-OH}$ qui forment une monocouche plus ou moins complète (étape 1 de la

Figure IV.6). Ces groupements sont facilement ionisables et peuvent se protoner ou se déprotoner créant ainsi une charge de surface (étape 2 de la Figure IV.6). Cette charge dépend du degré d'ionisation des groupements $\equiv\text{Me}-\text{OH}$ qui peuvent par réaction acide-base prendre une charge positive, négative ou neutre suivant la nature de l'oxyde, la composition, le pH et la force ionique de la solution.

Les groupements hydroxyles sont amenés à créer des complexes qui vont se détacher de la surface puis passer en solution. Les complexes les plus fortement liés aux atomes métalliques de la surface, avec perte partielle ou totale de leur sphère d'hydratation, sont appelés complexes de sphère interne. Les complexes liés à la surface par des forces électrostatiques sont appelés complexes de sphère externe. Enfin, les complexes totalement hydratés se détachent de la surface formant ainsi une couche diffuse. Ce phénomène est illustré dans la Figure IV.7.

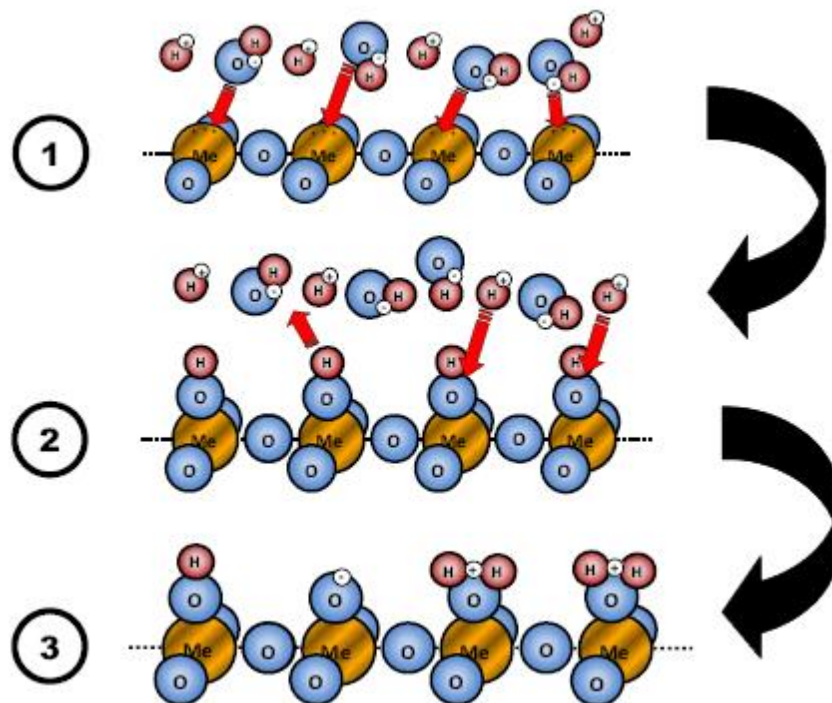


Fig. IV.6. Représentation schématique de l'hydratation de la surface d'un oxyde et de l'apparition de la charge de surface [14]

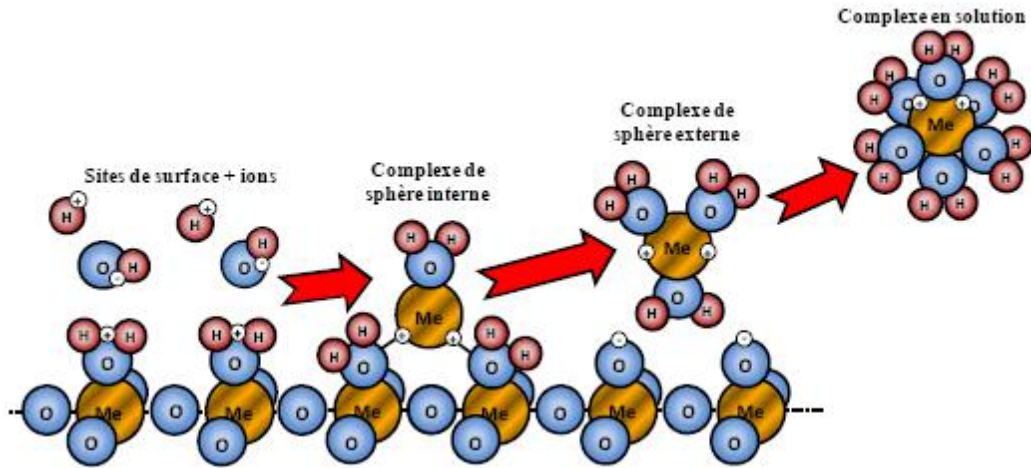


Fig.IV.7. Illustration du mécanisme de détachement des atomes métalliques de la surface d'un oxyde en milieu aqueux (la position, les charges électroniques et le nombre de molécules d'hydrogène et d'oxygène ont été choisis arbitrairement) [14]

Malgré le fait que les principales étapes de la dissolution des minéraux soient assez bien connues, les mécanismes qui caractérisent chacune d'elles, ainsi que les différents facteurs qui les affectent restent plus difficiles à préciser. La théorie de l'état transitoire (TST), qui fournit un cadre théorique, et l'approche de la chimie de coordination qui permet de caractériser la spéciation surfacique, peuvent être utilisées conjointement pour caractériser les réactions qui contrôlent la dissolution [15].

La TST, qui a été développée par Eyring en 1935 [16] puis appliquée aux interactions solide/solution par Lasaga en 1981 [17] et Aagard & Hegelson en 1982 [18], stipule que dans toute réaction chimique se produisant à la surface d'un solide, les réactifs sont en équilibre avec une espèce de plus haute énergie appelée complexe activé. Plusieurs hypothèses sont postulées: 1) la sorption des réactifs est rapide 2) le détachement des atomes de métal du réseau cristallographique, c'est-à-dire la rupture des liaisons métal-oxygène, est l'étape cinétiquement limitante dans la réaction de dissolution et 3) on néglige la réaction entre les molécules d'eau et les sites de surface de charge neutre dans la mesure où l'activité de l'eau est constante pendant la réaction. La TST s'attache à caractériser les mécanismes de formation et de décomposition du complexe activé pour mieux quantifier les cinétiques globales des réactions. Elle a tout d'abord été établie pour l'étude des réactions chimiques élémentaires.

La chimie de coordination de surface proposée par Stumm [19,20] prend pour hypothèse que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des groupes surfaciques complexés présents à la surface des solides. Cette approche repose sur l'observation que d'un point de vue chimique, la dissolution et la recristallisation des phases solides sont caractérisées par un changement de coordinence des réactifs. Parmi les modèles développés pour rendre compte des phénomènes observés aux interfaces solide/solution, les modèles de complexation de surface apparaissent les plus à même pour décrire les processus gouvernant les réactions de dissolution. Ces modèles reposent sur une description à l'échelle moléculaire des interactions solide/solution et décrivent précisément la répartition des ions à l'interface. Ils postulent l'existence de sites réactionnels en nombre fini et bien localisés sur la surface du solide, susceptibles de pouvoir fixer ou libérer des protons, permettant ainsi des échanges de protons (ou d'ions) entre surface et solution. Ces échanges conduisent à une modification de la charge superficielle du solide qui est compensée par les ions présents en solution. L'existence de charges positives ou négatives modifie donc la répartition des ions en solution et conduit ainsi à la création d'une différence de potentiel entre surface et solution. Dans le cadre de la chimie de coordination, la compréhension des mécanismes de dissolution exige de connaître la chimie de la région interfaciale séparant le solide et la solution. On peut ainsi caractériser la charge de surface, mais aussi la nature et la concentration des ions adsorbés à la surface en fonction du pH, de la température et de la chimie du milieu réactionnel. Elle se prête aussi à une interprétation thermodynamique dans le cadre de la théorie de l'état transitoire, les espèces adsorbées à la surface permettant de caractériser les précurseurs du complexe activé.

IV. Revue bibliographique

De nos jours les travaux de recherche sur la lixiviation concernent de plus en plus la récupération des métaux à partir des déchets issus de l'industrie minière, la plupart ayant pour but l'amélioration de l'extraction du métal ciblé, comme on le verra ci-après pour les cas du zinc et du cadmium.

1-lixiviation des minerais d'oxyde de zinc dans différents milieux [21, 22]

Une étude de la lixiviation d'oxyde de zinc a été réalisée dans différentes mines en Belgique, par quatre solvants : l'acide sulfurique, l'acide sulfureux, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniac. Les résultats de lixiviation ont montré que la mise en solution au moyen de l'acide sulfurique donnait les meilleurs rendements. Aussi, l'hydroxyde de sodium offrait un

bon rendement s'il est utilisé à des concentrations élevées. Plus du 90% du zinc sont dissout en 5 jours en utilisant H_2SO_4 à 35g/L et en 2,5 jours avec H_2SO_4 à 200g/L.

Les résultats ont montré que les silicates et les ferrites dans certaines mines sont difficiles à lixivier par H_2SO_4 à cause de formation du silica-gel. Ces problèmes montrent que le choix du solvant est fonction de la nature du minerai.

D'un autre côté, la lixiviation peut se faire par l'hydroxyde de sodium avec une concentration pouvant aller jusqu'à 240g/L mais la grande viscosité de la solution empêche le déroulement de la réaction dans de bonnes conditions.

2- récupération hydrométallurgique du zinc à partir des cendres de traitement de galvanisation [23]

La récupération du zinc à partir des cendres de traitement de galvanisation a été étudiée sur des cendres qui contiennent 75,1% de zinc, 20% de chlore, 3,3% d'aluminium, 1,2% du fer ainsi que du silicium, du magnésium, du manganèse et du plomb (la concentration de ces derniers ne dépassent pas 0,3%).

La récupération a été réalisée par voie hydrométallurgique au moyen d'une lixiviation acide. L'agent lixiviant utilisé est l'acide sulfurique, avec une concentration du 10% et un rapport liquide/solide de 8/1 à la température ambiante. Après une heure de réaction 98% de zinc ont été dissout. Après l'étape de lixiviation, l'élimination des impuretés a été effectuée par précipitation en prenant comme agent neutralisant de l'oxyde de zinc ainsi que du charbon actif.

3- Lixiviation alcaline du zinc à partir des poussières métalliques provenant d'un four électrique [24]

La lixiviation alcaline du zinc à partir des poussières métalliques provenant d'un four électrique a été étudiée. Ces poussières métalliques sont constituées de 37,08% de fer, 12,2% du zinc ainsi que d'autres métaux tels que Cr, Cd, Pd et Al. Le zinc se trouve sous deux formes : la Franklinite ($ZnFe_2O_4$) et la zinicite (ZnO). Le zinc a été mis en solution au moyen d'hydroxyde de sodium. Différentes techniques ont été mises en œuvre : une lixiviation en présence d'agitation, une lixiviation sous pression, une lixiviation précédée d'un prétraitement aux micro-ondes et une lixiviation assistée par ultrason. La température ainsi que la concentration de NaOH étaient les deux variables testées. Les expériences ont montré que le taux de récupération du zinc était de 74%. Ceci est atteint après quatre heures de réaction à une température de 90°C, avec une concentration d'hydroxyde de sodium de 6M et avec un rapport solide/ liquide=1/10. Il a été observé que les prétraitements assistés par micro-ondes ainsi que par ultrasons n'amélioreraient pas la récupération du zinc.

4- Dissolution d'un mélange d'oxydes métalliques contenant ZnO [25]

Le traitement des boues issues de certains procédés tels que « electroplating » et « mechanopating » a été réalisé. Ces boues sont constituées de Zn, Fe, Ca et Si avec des quantités allant de 1 jusqu'à 10% de Al, Ba, Mg, Mn avec des pourcentages inférieurs à 0,1%. La dissolution de ces minéraux dangereux est réalisée en deux étapes : la première attaque est effectuée au moyen de l'acide sulfurique à un pH de 3-4 à la température ambiante et la seconde est mise en œuvre avec de l'acide sulfurique 0,5M à une température de 40°C et la majorité des métaux trivalents reste dans le résidu.

Cette étape est suivie d'une précipitation à l'aide de l'hydroxyde de zinc. Le précipité obtenu est calciné à $T=800-1000^{\circ}\text{C}$, puis soumis à une deuxième étape de mise en solution. Le zinc extrait est neutralisé à $\text{pH}=7$ pour aboutir à un hydroxyde de zinc raffiné.

5. Le recyclage du zinc des poussières d'aciéries [25]

Les aciéries électriques rejettent et récupèrent, en moyenne, 20 kg de poussières par tonne d'acier recyclé. Ces poussières contiennent de 15 à 30 % massique de zinc avec des teneurs sensiblement égales en fer et environ 5 % de plomb. Le zinc provient principalement du recyclage de l'acier zingué. Lors du traitement de l'acier, le zinc, volatilisé, se retrouve sous forme d'oxyde ZnO et de ferrite ZnFe_2O_4 dans les poussières qui sont récupérées. Il existe un procédé développé par le groupe Arcelor mais non encore commercialisé appelé procédé REZEDA.

Les poussières sont lixiviées par une solution aqueuse de soude d'environ 7 mol.L^{-1} . 65 % du zinc et 90 % du plomb contenu passent en solution qui contient ainsi environ 40 g. L^{-1} de Zn et 5 g. L^{-1} de Pb. Le plomb et la plupart des autres impuretés présentes sont extraits par cémentation à l'aide de poudre de zinc. La solution de Zn^{2+} subit ensuite une électrolyse et donne de la poudre de zinc à 99,7 % de Zn. La solution qui après électrolyse contient environ 15 g. L^{-1} de Zn est recyclée en lixiviation. La poudre de zinc obtenue trouve ses principales applications en cémentation, dans les peintures anticorrosion et en catalyse. Ce procédé est analogue à celui employé lors du traitement des minerais naturels. Dans ce dernier cas, la lixiviation acide est préférée car elle donne sur les cathodes, lors de l'électrolyse, directement du zinc massif au lieu de poudre en milieu alcalin, les utilisations du zinc massif étant plus importantes que celles des poudres.

6- Lixiviation du cadmium à partir des résidus (Ni-Cd) issus des unités de production du zinc [26]

Un gâteau contenant un mélange Cd-Ni est continuellement produit au cours des étapes de purification dans les unités de production électrolytiques du zinc. 50kg de ce résidu sont jetés

chaque jour dans les décharges sauvages de l'Iran. Ce gâteau peut contenir jusqu'à 55% en Zn, 2% en Cu, 4% en Ni, 16% en Cd et 1,5% en Pb. Aussi, et afin de récupérer les métaux, une méthode d'extraction basée sur la lixiviation par l'acide sulfurique a été utilisée. Une quantité de ce gâteau a été séchée à 110°C pendant 24h ensuite broyée et tamisée. L'analyse minéralogique de l'échantillon a montré que le cadmium existe majoritairement sous forme oxyde (CdO). L'étude des paramètres de lixiviation a concerné les effets de la concentration de l'acide sulfurique, de la température, de la granulométrie de l'échantillon, du rapport liquide/solide et de la vitesse d'agitation. Les résultats ont montré que les conditions optimales pour récupérer 85% du cadmium sont ; 1,7M H₂SO₄, 25°C, 125g/L, et 400tr/min. Les résultats ont montré aussi que la vitesse de la réaction n'était pas sensible à la variation de la température et que la cinétique de dissolution du CdO était contrôlée par la diffusion à travers la couche de produits.

7- Etude de la lixiviation du cadmium à partir de 13 types de sols [27]

Le cadmium à travers les activités humaines s'est accumulé de manière dangereuse dans le sol destiné à l'agriculture dans le bassin de Sichuan dans le sud de la chine. L'extraction du cadmium dans un réacteur Batch et en colonne a été réalisée afin de déterminer l'influence de paramètres tels que les propriétés du sol, la spéciation chimique, le temps de contact sol-eau, et le rapport sol/eau sur l'extraction du cadmium. Les tests ont permis d'extraire 86 et 95% du cadmium par méthode batch et en colonne respectivement. Il a été trouvé également que le taux d'extraction est inversement proportionnel au pH du sol et à la quantité de matière organique présente dans le sol, et proportionnel à la quantité de cadmium dans le sol. Cette dépendance peut être exprimée comme suit :

Quantité extraite de Cd ($\mu\text{g/g}$ de sol) = $-1,21 \text{ pH} - 0,253 \text{ MO (g/kg)} + 20,8 \text{ masse de Cd (mg/kg)}$

V. Conclusion

Depuis Noyes et Whitney les chercheurs n'ont cessé de s'intéresser et d'étudier la dissolution de différents matériaux solides dans différents milieux. Les études ne se sont pas limitées au domaine de la chimie, mais se sont étalées à d'autres domaines comme la pharmacie où la solubilité des médicaments dans le corps humain est très importante pour un effet optimal sur la santé. De même, en hydrométallurgie, la connaissance du comportement des métaux au cours de la lixiviation permet leur extraction de manière optimale à partir des minerais. Le modèle cinétique développé par Levenspiel a été appliqué aux particules réelles comme il a été rapporté par de nombreux auteurs.

Références

- [1] Dokoumetzidis, A., Macheras, P., 2006. A century of dissolution research: From Noyes and Whitney to the Biopharmaceutics Classification System, *International Journal of Pharmaceutics* 321, 1–11.
- [2] Noyes, A.A., Whitney, W.R., 1897. The rate of solution of solid substances in their own solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 19, 930–934.
- [3] Bruner, L., Tolloczko, S., 1900. Über die Auflösungs geschwindigkeit Fester Körper. *Z. Phys. Chem.* 35, 283–290.
- [4] Brunner, E., 1904. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. *Z. Phys. Chem.* 43, 56–102.
- [5] Nernst, W., 1904. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. *Z. Phys. Chem.* 47, 52–55.
- [6] Hixson, A.W., Crowell, J.H., 1931. Dependence of reaction velocity upon surface and agitation. *Ind. Eng. Chem.* 23, 923–931.
- [7] Wilderman, M., 1909. Über die Geschwindigkeit molekularer und chemischer Reaktionen in heterogenen Systemen. Erster Teil. *Z. Phys. Chem.* 66, 445–495.
- [8] Zdanovskii, A.B., 1946. The role of the interphase solution in the kinetics of the solution of salts. *Zhur. Fiz. Khim. (USSR)* 20, 869–880.
- [9] Danckwerts, P.V., 1951. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* 43, 1460–1467.
- [10] Levich, V.G., 1962. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NY.
- [11] Yagi, S., Kunii, D., 1955. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. In: *Fifth Symposium (International) on Combustion*, Reinhold, New York, pp. 231–244.
- [12] Yagi, S. and Kunii, D., 1961. Fluidized-solids reactors with continuous solids feed I, Residence time of particles in fluidized beds. *Chemical Eng. Sci.*, 16, 364-371.
- [13] Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York.
- [14] Bellefleur, A., 2012. Cinétique de réaction et solubilité des produits de corrosion dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression (REP), thèse de doctorat, Université de Toulouse.

- [15] Claire, C., 2006. Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- [16] Eyring, L., 1935. The activated complex in chemical reactions, *Journal of Chemical Physics*, 3, 107-115.
- [17] Lasage, A.C., 1981. Transition State theory. In *kinetics of Geochemical Processes*, (Ed. A.C. Lasaga and R.J. Kirkpatrick); *Review in Mineralogy*, Vol. 8, 135-169.
- [18] Aagaard, P., Helgeson, H., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions II. Theoretical considerations, *American Journal of Science*, 282, 237-285.
- [19] Stumm W., Kummert R., Sigg, L., 1980. A ligand exchange for adsorption for the adsorption of organic and inorganic ligands at hydrous oxides interface. *Croatica Chimica Acta*, 53, 291-312.
- [20] Stumm W., Furrer, G., Kunz, B., 1983. The role of the surface coordination in precipitation and dissolution of minerals, *Croatica Chimica Acta*, 56, 593-611.
- [21] Alane, N., 2007. Récupération des composants des catalyseurs ZnO/Al₂O₃ et R62 (Pt-Re/Al₂O₃) par lixivation, mémoire de magister
- [22] Frenay, J, 1985. Leaching of oxidized zinc ores in various media, *hydrometallurgy*, 15, 243-25.
- [23] Dvorak, P., al, 2005. Hydrometallurgical recovery of zinc from hot galvanizing ask, *hydrometallurgy* 77, 29-33
- [24] Dutra, A.J.B., 2006. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust, *Minerals Engineering* 19, 478-485.
- [25] Rizet, L., Charpentier, P.E., 2000. Métallurgie extractive -hydrométallurgie. *Techniques de l'Ingénieur*, M 2235, 1-14.
- [26] Safarzadeh ,M.S., Moradkhani,D., Ojaghi-Ilkhchi, M., 2009. Kinetics of sulfuric acid leaching of cadmium from Cd–Ni zinc plant residues. *Journal of Hazardous Materials* 163, 880–890
- [27] Zheng,S., Chen, C., Li, Y., Li, S., Liang, J., 2013.Characterizing the release of cadmium from 13 purple soils by batch leaching tests. *Chemosphere*. 91(11), 1502-1507.

Chapitre V

Etude de la lixiviation de l'oxyde de zinc par les acides organiques

I. Introduction

Les métaux jouent un rôle important dans le développement industriel, ils sont soit extraits de la croûte terrestre soit recyclés après usage. De nouvelles voies pour le recyclage des métaux sont continuellement étudiées non seulement pour abaisser les coûts, mais aussi pour prévenir la pollution de l'environnement. Le zinc est l'un des métaux les plus couramment utilisés dans l'industrie sous forme oxyde, sulfure ou chlorure. L'oxyde de zinc est utilisé dans les pneus en caoutchouc, dans les peintures sous forme de pigment blanc, dans l'émail de céramique, comme base opaque en cosmétique et en catalyse [1-4]. À l'heure actuelle, environ 70% du zinc produit provient de minerais extraits et 30% de recyclage. La méthode hydrométallurgique est la plus largement utilisée pour traiter et recycler le zinc [5-10] utilisant des acides minéraux tels que HCl, H₂SO₄ et HNO₃. L'acide sulfurique est préféré aux autres acides comme lixiviant à cause de sa faible corrosivité et son faible coût [11-16]. Cependant, cet acide fort peut dissoudre les impuretés indésirables donnant lieu à des post-traitements généralement coûteux. Les acides organiques ne sont pas habituellement utilisés comme agents de lixiviation en raison de leur faible efficacité de dissolution comparés aux acides minéraux, cependant leur éco-compatibilités les rend intéressants du point de vue environnemental. Ces dernières années, la recherche scientifique s'oriente de plus en plus vers l'utilisation des acides organiques pour l'extraction des métaux sous des conditions modérées. Tzeferis et Leonardou [17] ont étudié la dissolution du nickel et du fer à partir de minerais par des acides minéraux et organiques. Ils ont trouvé que parmi les acides organiques utilisés (acétique, citrique et oxalique), c'est l'acide citrique qui a été le plus efficace pour l'extraction du nickel et qu'il était même meilleur que l'acide sulfurique pour les réactions de

longue durée. Marafi et Stanislaus [18] ont étudié la récupération des métaux précieux (Mo, V, Ni) du catalyseur d'hydrotraitement épuisé par l'utilisation de deux acides, un acide inorganique (acide sulfurique) et un acide organique (acide citrique). L'acide citrique a été plus efficace que l'acide sulfurique. Il semble aussi d'après la littérature que dans le cas de composés carbonés, l'utilisation des acides minéraux peut conduire à la formation de CO₂ assez rapidement et constituer un danger dans les réacteurs [19].

Dans les traitements hydrométallurgiques, la possibilité de récupérer les métaux ou les oxydes métalliques dépend de leurs réactivités chimiques. Lorsque le métal ou l'oxyde traité est connu pour être facilement soluble alors il semble plus approprié d'utiliser un lixiviant moins puissant et plus respectueux de l'environnement car c'est un produit naturel. C'est le cas des acides organiques testés dans ce travail. En effet, les acides organiques de faible poids moléculaire, tels que l'acide citrique, malique, acétique, lactique et l'acide oxalique sont présents naturellement dans les aliments et les sols. Ces composés sont libérés par les racines des plantes dans la rhizosphère et qui, grâce à des réactions de chélation, permettent la dissolution de minéraux présents dans le sol facilitant ainsi leur absorption par les plantes. Ces acides sont également formés au cours de la digestion anaérobie des déchets organiques et peuvent de la même manière accroître la mobilité des contaminants métalliques présents dans les sols [20].

Dans ce travail la faisabilité de l'utilisation de quatre acides organiques en tant que lixiviants dans la dissolution de deux oxydes métalliques (ZnO et CdO) a été étudiée. Ces acides sont : l'acide citrique C₆H₈O₇, acétique C₂H₄O₂, ascorbique C₆H₈O₆ et lactique C₃H₆O₃. Ces acides ont été choisis à cause de leur disponibilité et leur large utilisation dans l'industrie agro-alimentaire mais aussi à cause de leur faible coût de fabrication. Cette faisabilité se traduira en termes de temps de lixiviation (qui ne doit pas être très long) et d'efficacité de lixiviation (une lixiviation totale en un temps court est le but recherché). Pour cela différentes conditions opératoires telles que la concentration des acides, la vitesse d'agitation, et la température ont été testées afin d'optimiser les rendements de lixiviation. Dans ce chapitre la première partie sera consacrée au comportement de l'oxyde de zinc (ZnO) seul, ensuite supporté par l'alumine (α -Al₂O₃) dans le but d'étudier l'effet du support, s'il existe, sur la dissolution du ZnO. La cinétique de dissolution a été examinée par l'utilisation du modèle cinétique développé dans le chapitre précédent.

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 V.1. Ce dispositif est composé comme suit :

- Bain marie
- Thermoplongeur modèle « TECTRON BIO ».
- Agitateur magnétique modèle « JANKE&KUNKEL ».
- Ballon de 250mL.
- Réfrigérant à boule.

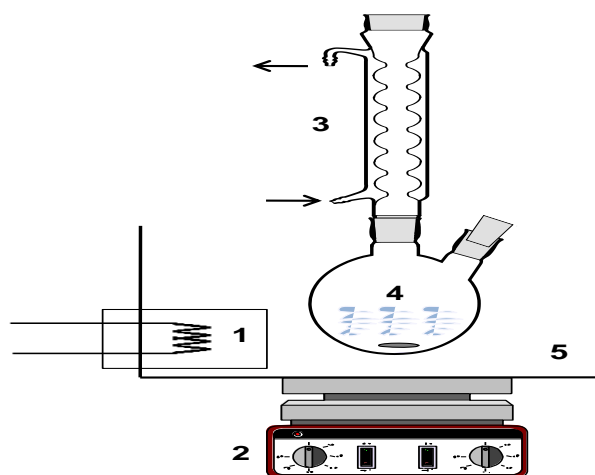


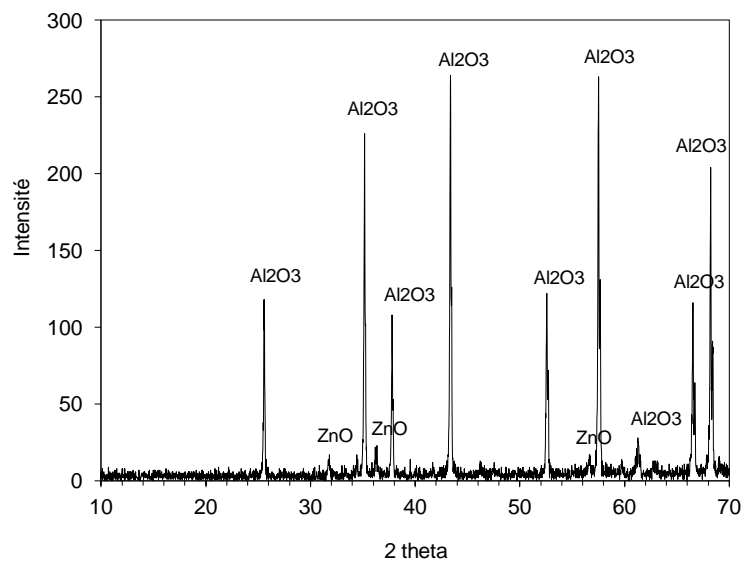
Fig. V.1. Dispositif expérimental utilisé pour la dissolution de l'oxyde de zinc.
1-Thermoplongeur, 2-plaque d'agitation magnétique, 3-Réfrigérant, 4-Réacteur en verre, 5- Bain marie.

L'analyse de la surface du solide préparé a été réalisée par un microscope électronique à balayage « MEB (JEOL, Model JEOL-5410) et par DRX (Siemens D-500 powder X-ray diffractometer). L'acide citrique monohydrate (99,5%, Riedel de Haën), l'acide lactique L(+) (90%, Riedel de Haën), l'acide acétique (100%, Riedel de Haën), et l'acide ascorbique L(-) (99%, Sigma Aldrich) ont été utilisés tels quels. Les sels NaCl (99,5%, Biochem), Na₂SO₄ (99%, Sigma-Aldrich) et NaNO₃ (99%, Fluka) ont été utilisés pour étudier l'effet des anions sur la dissolution. L'eau distillée a été utilisée pour préparer les solutions aqueuses.

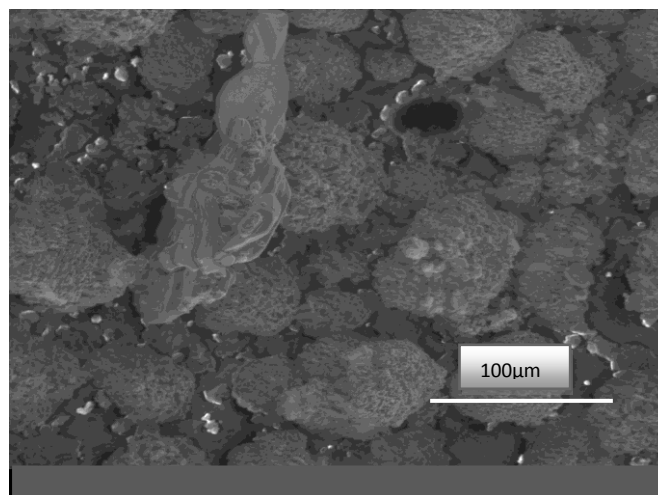
III. Préparation de l'oxyde de zinc seul (ZnO) et supporté (ZnO/Al₂O₃)

L'oxyde seul ZnO et l'oxyde supporté ZnO/Al₂O₃ ont été préparés au laboratoire. L'oxyde de zinc ZnO a été préparé en calcinant une quantité de nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂.3H₂O, 98%,

Fluka) imbibée avec un peu d'eau distillée dans un four à moufle jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffage de 100°/h. Le produit obtenu est une poudre de couleur blanc jaunâtre. L'oxyde de zinc supporté 5%ZnO/Al₂O₃ a été préparé en utilisant la méthode d'imprégnation humide dans laquelle une quantité du précurseur (Zn(NO₃)₂.3H₂O, 98%, Fluka) correspondant à la préparation de 5% ZnO/Al₂O₃ (mole/mole) a été intimement mélangée avec le support (Al₂O₃, type alpha). Ensuite une quantité d'eau distillée est ajoutée afin de dissoudre le précurseur du zinc sur le support. Le mélange a été calciné dans un four à moufle à 500°C avec la même vitesse de chauffage. Le produit obtenu est une poudre de couleur blanche. Les deux solides ont été caractérisés par DRX et par microscopie électronique.

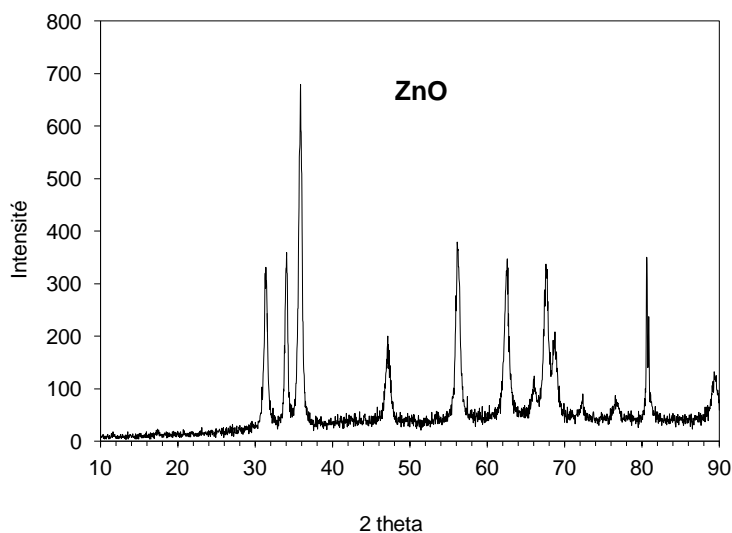


(a)

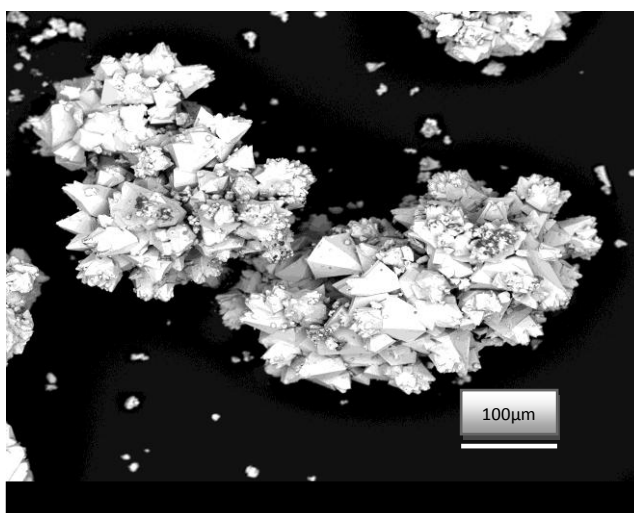


(b)

Fig. V.2. Spectre de diffraction des rayons X (a) et microscopie électronique à balayage (b) de l'oxyde de zinc supporté ZnO/Al₂O₃



(a)



(b)

Fig. V.3. Spectre de diffraction des rayons X (a) et microscopie électronique à balayage (b) du ZnO

Dans le cas de l'oxyde supporté, le spectre DRX montre des pics appartenant à l'alumine de type alpha ($2\theta = 25,5 - 35 - 38^\circ$) et des pics de faible intensité appartenant à l'oxyde de zinc (Fig.V.2). La mesure de la surface spécifique du catalyseur n'a pas donné de résultat vu la grande cristallinité du support. En effet, l'alumine de type alpha est obtenue après calcination du nitrate ou de l'hydroxyde d'aluminium à haute température (1200°C) ce qui génère une très faible porosité de l'oxyde obtenu et par conséquent une très faible surface spécifique. La microscopie électronique montre des particules d'environ 60-80 microns de dimension. L'analyse par DRX de l'oxyde seul montre les pics correspondant au ZnO ($2\theta = 31,5 - 34,1 -$

36°). Cette forme est appelée la zincite. L'image MEB du ZnO montre la formation de cônes à plusieurs facettes formant des agglomérats de quelques 300µm de dimensions.

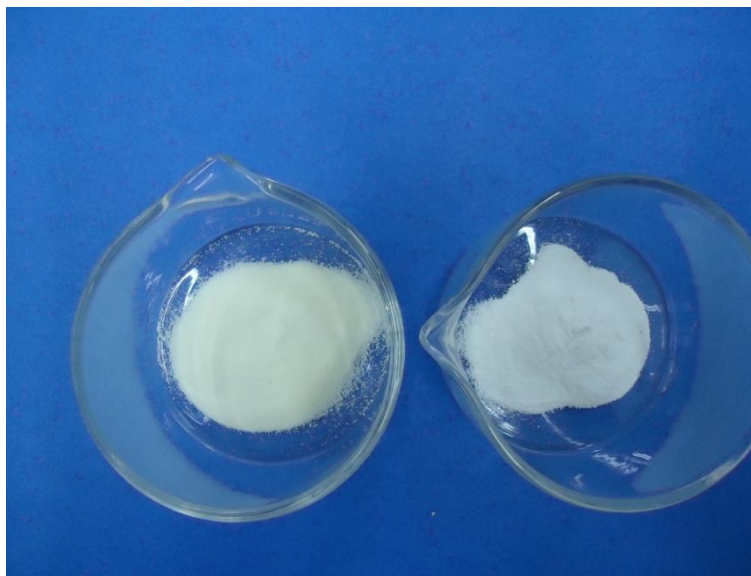


Fig. V.4. Photos des deux solides pulvérulents préparés. A gauche le ZnO, à droite le ZnO/Al₂O₃

IV. Titrage du zinc par complexation

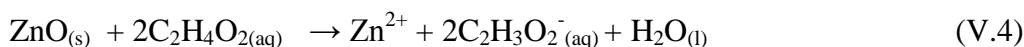
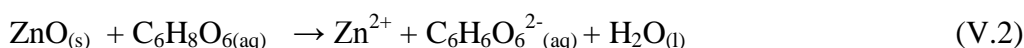
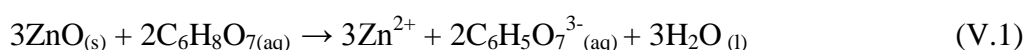
La détermination de la concentration du Zn²⁺ dans la solution après attaque acide de l'oxyde de zinc est réalisée par dosage complexiométrique. Cette méthode utilise le sel dissodique éthylène diamine tetracétique comme complexant, nommé aussi Titrplex III. Ce dernier, lorsqu'il met dans une solution contenant des ions bivalents, ce complexant se lie par substitution pour former des complexes stables de type chélates. La procédure du dosage s'effectue comme suit : on ajoute à 1 ml de la solution à analyser 1mL d'un tampon ammoniacal 10, plus une pincée du Noir Eriochrome T (NET); un indicateur coloré préparé par trituration avec le chlorure de sodium. L'addition de l'indicateur à la solution donne une coloration violette indiquant la présence des ions Zn²⁺. Une fois le Titrplex III ajouté, il commence par complexer les ions de zinc libres et finit par arracher les ions déjà complexés par le NET. L'indicateur donne alors à la solution une coloration bleue [21]. On note le volume du Titrplex III utilisé. Les dosages sont répétés au minimum 3 fois et la moyenne des valeurs est calculée.

V. Mise en solution des solides

Dans une première étude, nous allons présenter les résultats de la dissolution du ZnO seul par les quatre acides organiques afin de tester leur efficacité. Le meilleur acide sera par la suite utilisé pour la dissolution du ZnO supporté par l'alumine afin d'étudier l'effet du support.

VI. Etude de la dissolution du ZnO par les acides organiques

Les réactions de dissolution du ZnO par les quatre acides peuvent s'écrire comme suit [22]:



Une masse de 0,153g du ZnO a été mise en contact avec 200mL de la solution d'acide, le mélange est agité magnétiquement à une température constante. Après chaque temps t un prélèvement de 1mL est réalisé afin de doser les ions Zn^{2+} dissous. Le suivi de l'avancement de la dissolution se poursuit jusqu'à 2heures de réaction. Les conditions opératoires susceptibles d'influencer les rendements de dissolutions telles que la concentration des acides, la température, et la vitesse d'agitation ont été étudiées. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

VI.1. Effet de la concentration des acides organiques

L'effet de la concentration initiale des quatre acides a été étudié en testant plusieurs valeurs : 0,005-0,01-0,05 et 0,1M à 25°C et 350tr/min (rpm). Les résultats sont représentés sur les figures V.5 a-d.

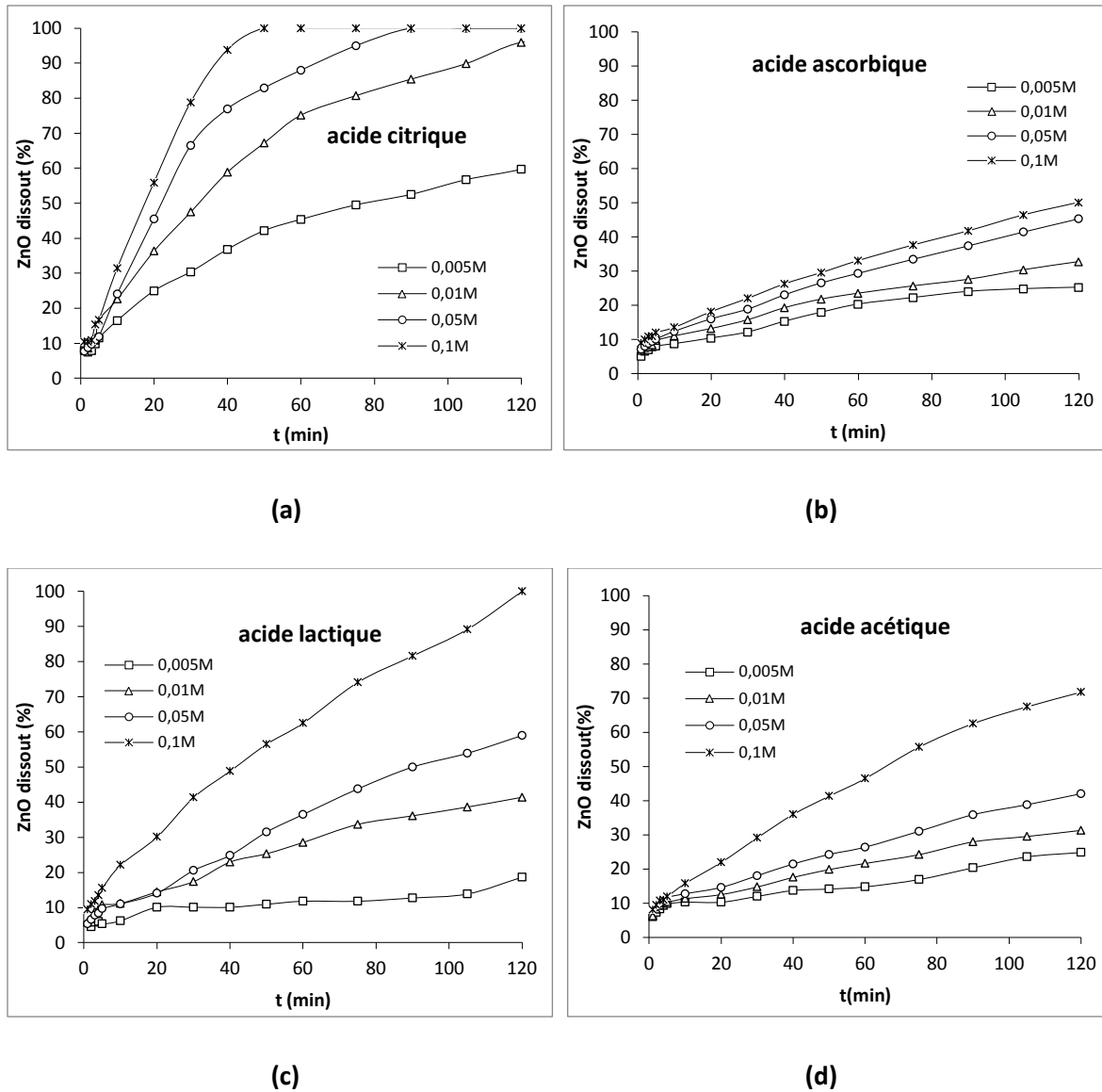


Fig. V.5. Effet de la concentration des acides sur la dissolution du ZnO.

Les résultats montrent que l'acide citrique donne les meilleurs rendements de dissolution quelque soit la concentration utilisée comparé aux autres acides. En effet, la dissolution totale a été obtenue après 50min de réaction à la concentration de 0,1M. L'acide lactique a aussi totalement dissout l'oxyde de zinc mais après 120min de réaction suivi par l'acide acétique 71,7% et ascorbique 50,2% après le même temps de réaction. Afin de pouvoir suivre correctement la cinétique de dissolution de l'oxyde de zinc, la concentration de 0,05M a été choisi pour le reste des expériences.

VI.2. Effet de l'agitation

L'effet de l'agitation a été étudié en testant trois valeurs : 100-350 et 600tr/min en travaillant avec une concentration en acide égale à 0,05M à 25°C. Les résultats sont présentés sur les figures V.6 a-d.

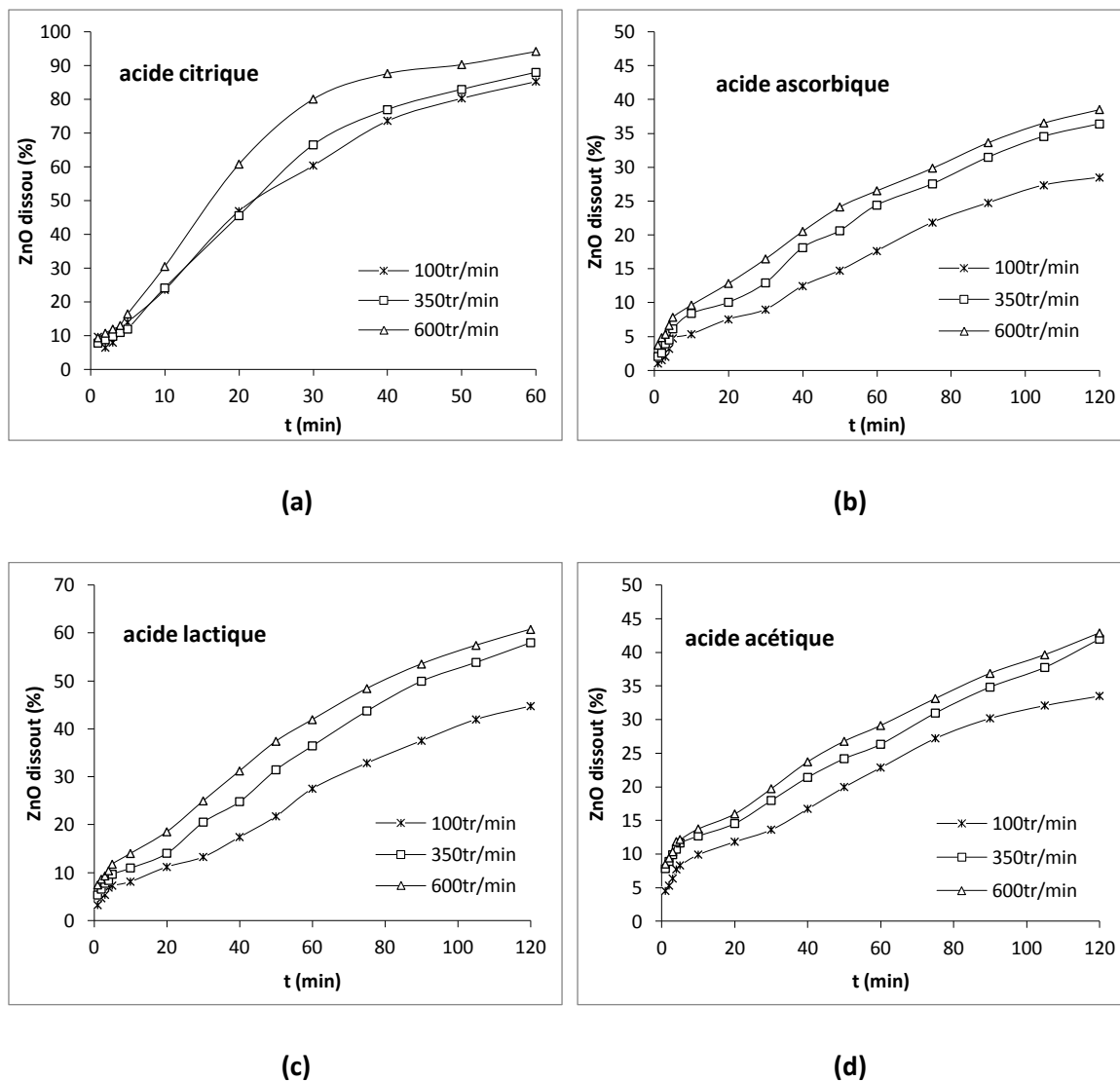


Fig. V.6. Effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution du ZnO.

Même si une amélioration de la dissolution de l'oxyde de zinc a été observée, elle reste tout de même faible par rapport à l'énergie électrique déployée. En effet, la multiplication par 6 de la vitesse d'agitation (passage de 100tr/min à 600tr/min) a augmenté le rendement de dissolution dans le cas de l'acide citrique par exemple de 10% seulement (85,3% à 94,2% respectivement après 60min de réaction). Le même constat est fait pour les autres acides.

C'est pourquoi une valeur intermédiaire de 350tr/min a été retenue pour le reste des expériences.

VI.3. Effet de la température

L'effet de la température a été étudié en testant plusieurs valeurs : 25- 40- 50 et 60°C. Les expériences ont été menées avec une concentration en acide égale à 0,05M et une agitation de 350tr/min. Les résultats sont montrés sur les figures V.7 a-d.

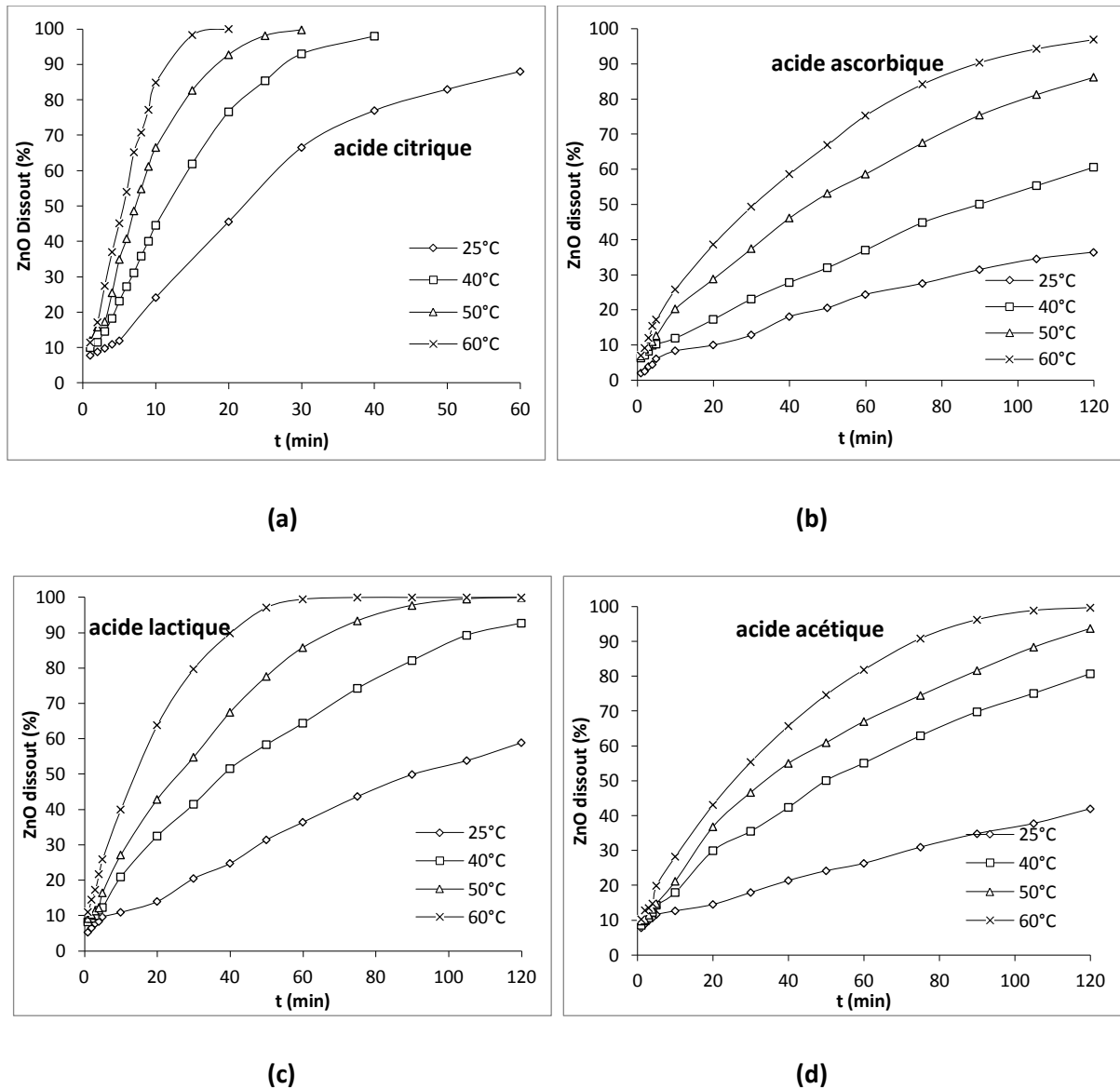


Fig. V.7. Effet de la température sur la dissolution du ZnO par les quatre acides

Les résultats montrent que la température joue un rôle déterminant dans la dissolution de l'oxyde de zinc étant donné qu'une nette amélioration a été observée avec les quatre acides.

En effet, une dissolution totale a été obtenue après 20min, 60min et 120min avec les acides citrique, lactique et acétique respectivement. L'acide ascorbique a enregistré 96,9% après 120min de réaction.

VI.4. Suivi du pH des solutions au cours des réactions chimiques

Le suivi de l'évolution du pH au cours d'une réaction chimique peut aider à expliquer le degré d'implication des ions H^+ dans la dissolution de l'oxyde. Pour cela le suivi du pH avec les quatre acides à différentes concentrations a été réalisé à 25°C et 350tr/min à l'aide d'un pH mètre type Boeco. Les résultats sont montrés sur les figures V.8 a-d.

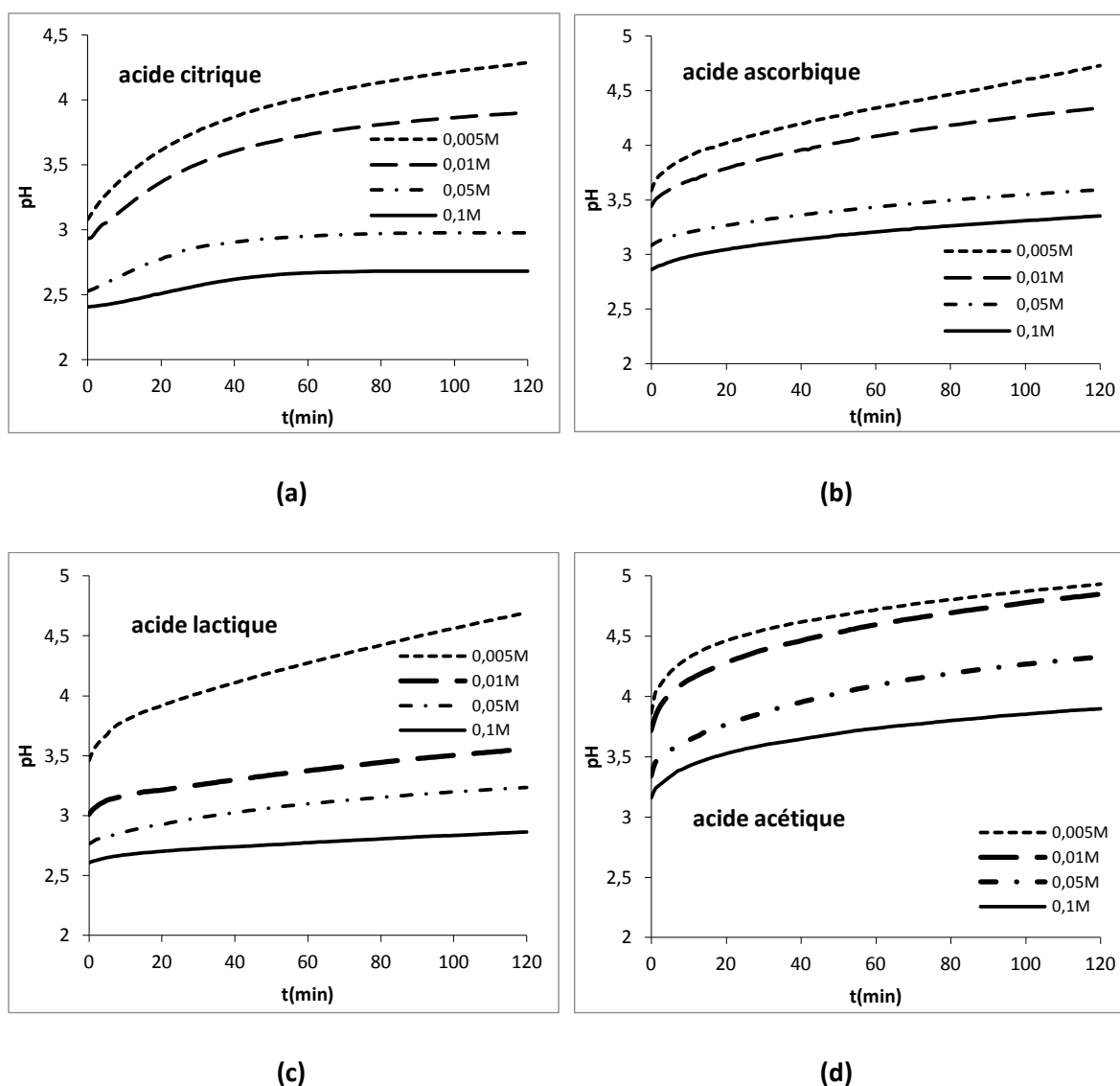


Fig. V.8. Suivi du pH des solutions au cours de la dissolution du ZnO par les quatre acides.

Il a été observé une augmentation des valeurs du pH indiquant une consommation graduelle des protons. Dans tous les cas, le pH des solutions est resté dans le domaine acide. Avec l'acide citrique le pH n'a plus varié à partir de 90min à la concentration de 0,05M et 50min à 0,1M. Ces temps correspondent à l'arrêt de la consommation des ions H^+ étant donné que la totalité de l'oxyde a été dissoute à partir de ces temps d'après la figure V.5a.

VI.5. Etude cinétique

Comme il a été décrit dans le chapitre IV, la vitesse d'une réaction entre un solide et un liquide peut être décrite par un modèle hétérogène [23]. Ce modèle 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 soit par la réaction chimique. Octave Levenspiel a donné les équations pour chacun des cas. Ainsi, la fraction x du solide dissout en fonction du temps t est donnée comme suit :

$$k.t = x \text{ pour une réaction contrôlée par la diffusion à travers le film liquide} \quad (V.5)$$

$$k.t = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \text{ pour une réaction contrôlée par la diffusion à travers la couche de produits} \quad (V.6)$$

$$k.t = 1 - (1-x)^{1/3} \text{ Contrôlée par la réaction chimique} \quad (V.7)$$

La vitesse de la réaction sera contrôlée par le processus le plus lent.

Les trois équations ont été appliquées sur les résultats obtenus en fonction de la température. Les valeurs des constantes de vitesse déterminées à partir du modèle qui correspond le plus (coefficient de régression linéaire le plus proche de 1), ont été utilisées pour calculer l'énergie d'activation des réactions de dissolution de l'oxyde à l'aide de l'équation d'Arrhenius :

$$K=A.e^{-E_a/RT}. \quad (V.8)$$

Les réactions contrôlées par la réaction chimique sont plus sensibles aux variations de température et possèdent des énergies d'activation supérieures ou égales à 40kJ/mole contrairement aux processus de diffusion qui eux sont plus sensibles à l'agitation et ont des énergies d'activation entre 10 et 20kJ/mole. Faire varier la température lors des expériences donne ainsi des informations sur la nature du contrôle cinétique.

L'équation V.7 a donné des droites avec des coefficients de régression linéaire proches de l'unité indiquant un processus contrôlé par la réaction chimique comme montré sur les figures V.9 a-d.

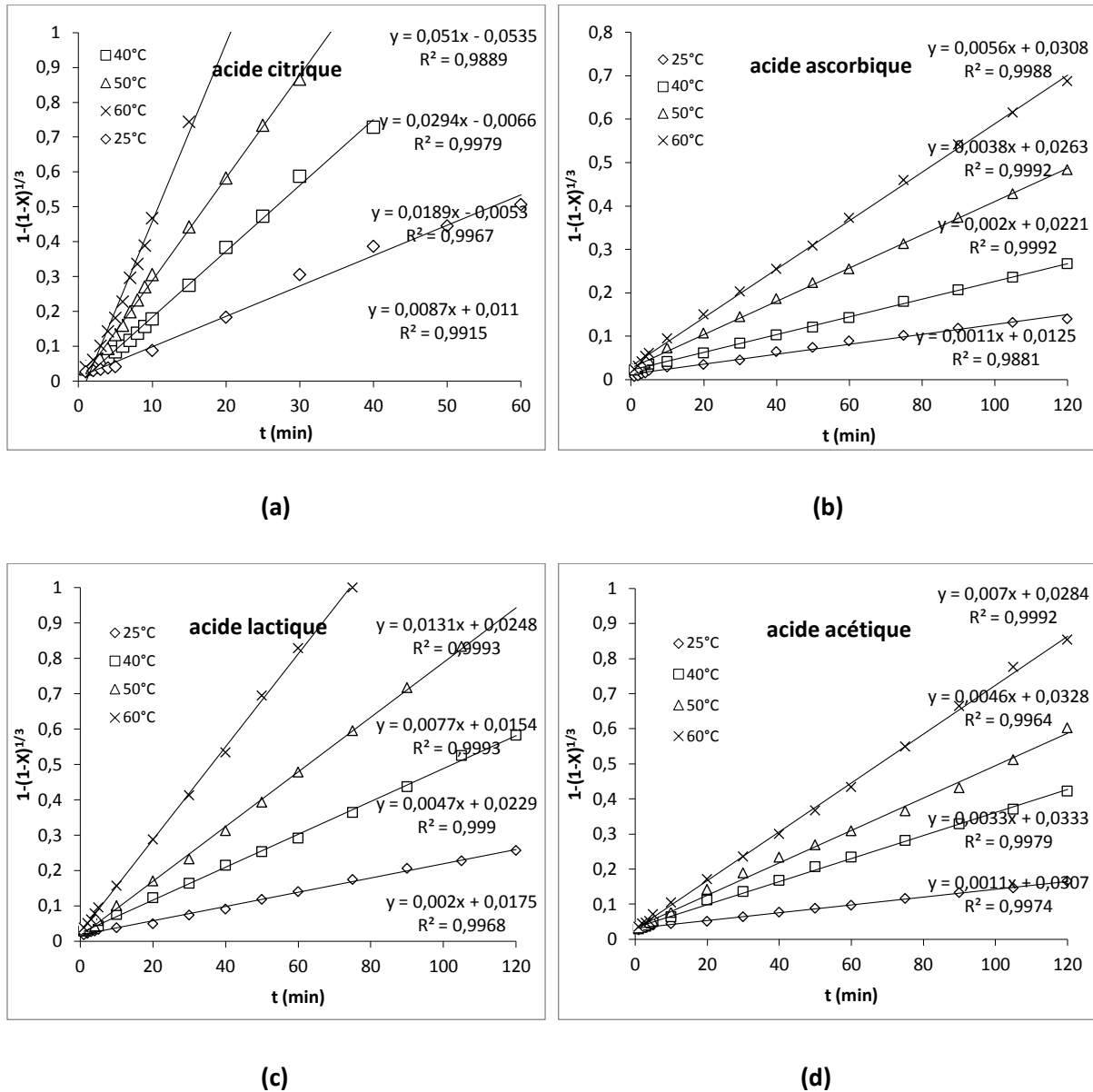


Fig. V.9. Application du modèle de Levenspiel sur les résultats de dissolution du ZnO par les quatre acides organiques

Il faut noter que la constante de vitesse de la réaction de dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique à 60°C est 10 fois plus élevée que celle calculée pour l'acide ascorbique et presque 4 fois plus élevée que celle obtenue pour l'acide lactique.

L'équation d'Arrhenius $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ a été utilisée pour déterminer la valeur des énergies d'activation pour chaque réaction de dissolution. $\ln k$ en fonction de $(1/T)$ a été tracé pour chaque température et l'énergie d'activation a été calculée à partir de la pente $-E_a/R$, comme montré sur les figures V.10 a-d.

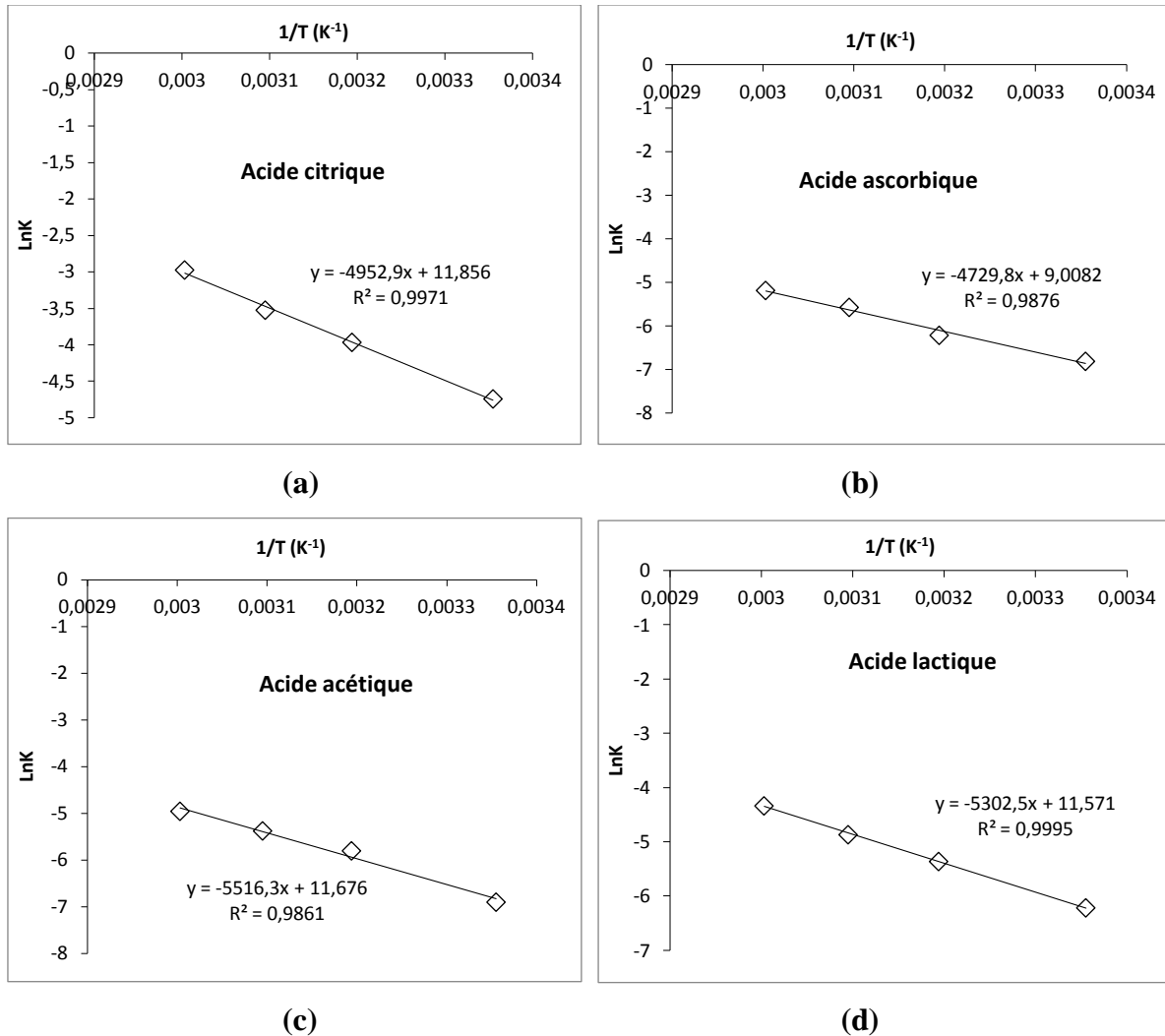


Fig. V.10. Calcul des énergies d'activation pour les quatre réactions de dissolution

Les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des pentes sont comme suit :

E_a (citrique)=41,2kJ/mole,

E_a (lactique)=44,1kJ/mole,

E_a (ascorbique)=39,33kJ/mole,

E_a (acétique)=45,9kJ/mole

Les valeurs des énergies d'activation calculées sont supérieures ou égales à 40kJ/mole ce qui corroborent le contrôle de la dissolution par la réaction chimique.

VI.6. Conclusion

Il ressort des résultats obtenus que quelque soit les conditions opératoires utilisées l'efficacité de dissolution de l'oxyde de zinc par les acides testés va dans l'ordre suivant :

acide citrique >>acide lactique > acide acétique > acide ascorbique.

L'acide citrique a totalement dissout l'oxyde de zinc à 25°C après 90min à la concentration de 0,05M et après 50min à la concentration de 0,1M. Ces conditions sont considérées comme très modérées et le rendement de dissolution est maximal ce qui répond à l'objectif tracé au départ de cette étude.

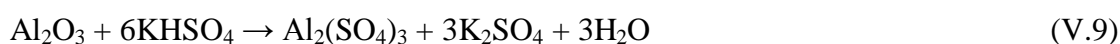
A la fin de chaque opération de dissolution, les solutions restantes contenant les ions Zn^{2+} ont été récupérées dans de grands récipients en plastique, séché à l'air libre et en étuve à 105°C et ensuite calcinées dans un four à moufle. Au cours de la calcination, la solution organique se transforme en CO_2 et les ions Zn^{2+} en ZnO pur. La poudre obtenue a été stockée pour être réutilisée ultérieurement directement sans post-traitements.

L'acide citrique a été retenu parmi les quatre acides testés. Il sera donc utilisé pour étudier la lixiviation de l'oxyde à partir d'un composé binaire (ZnO/Al_2O_3).

VII. Etude de la dissolution de l'oxyde de zinc supporté (ZnO/Al₂O₃) par l'acide citrique

Les résultats obtenus avec l'oxyde de zinc ont montré que quelque soit les conditions opératoires utilisées, c'est l'acide citrique qui a donné les meilleurs rendements de dissolution. Il a donc été choisi pour étudier le comportement de l'oxyde supporté par l'alumine alpha (α - Al₂O₃).

Deux précédentes études menées avec les catalyseurs CoO/ α -Al₂O₃ et CuO/ α -Al₂O₃ [24,25] et dans lesquelles des acides minéraux ont été utilisés, ont montré que le support en alumine n'est pas susceptible de se dissoudre sous des conditions modérées. En effet, l'alumine du type α est très stable en milieu acide ou basique fort. Pour la dissoudre il faut utiliser une méthode pyrométallurgique basée sur la fusion du solide en présence d'un fondant. L'hydrogénosulfate de potassium (KHSO₄) possède un pouvoir d'oxydation très élevé et peut attaquer les structures cristallines les plus stables à haute température (entre 400 et 600°C). Dans le cas de l'alumine alpha la réaction d'oxydoréduction s'écrit [26] :



Une étude sur la dissolution de l'alumine alpha par l'hydrogénosulfate de potassium a été réalisée dans un travail antérieur [27].

Ainsi, la stabilité du support est un avantage dans notre cas car cela facilitera le suivi de l'évolution d'un seul élément à la fois.

Dans la première partie de ce travail une masse de 0,153g de ZnO a été mélangée avec 200mL de la solution acide. Cette valeur correspond à un rapport liquide/solide égal à 106L/mole ou 1,307L/g de ZnO. Le solide utilisé dans cette deuxième partie contient 5% en mole de ZnO supporté par l'alumine. Pour avoir le même rapport liquide/solide par rapport à ZnO (car c'est l'élément réactif) tout en gardant les 200mL de volume de la solution il faut utiliser 4g de ZnO/Al₂O₃. Ce mélange agité à la vitesse de 350tr/min a donné lieu à la formation d'une solution blanchâtre et opaque (turbide) dans laquelle les particules restaient en suspension dans tout le volume comme montré dans la figure V.11. Ceci a causé des problèmes au cours des prélèvements puisqu'une quantité du solide a été à chaque fois prélevée avec le 1mL pour l'analyse et les résultats des dosages étaient erronés. Ce phénomène n'a pas été observé lors de l'utilisation du ZnO puisque la majorité des particules sont restées tassées dans le fond du réacteur (Fig.V.12).



Fig. V.11. Mélange contenant 200mL d'acide citrique et 4g de catalyseur ZnO/Al₂O₃

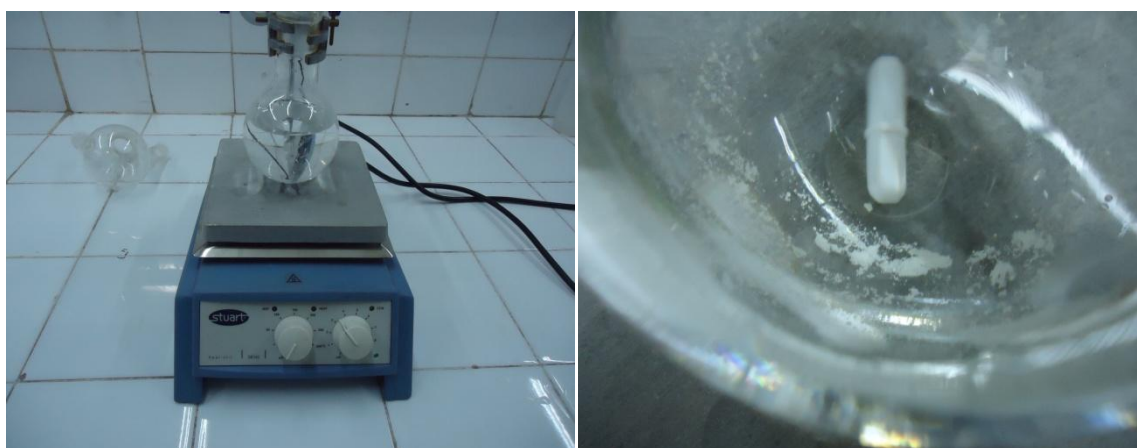


Fig. V.12. Mélange contenant 200mL d'acide citrique et 0,153g de ZnO

La masse volumique de l'acide citrique à 0,05M a été mesurée au laboratoire, elle a été trouvée égale à 1,001g/cm³. La masse volumique du ZnO d'après la littérature est 5,61g/cm³ et celle de Al₂O₃ est 3,95g/cm³. Le catalyseur est formé de 95% en mole d'alumine et 5% de ZnO, sa masse volumique est donc : $\rho_{\text{catalyseur}} = x \cdot \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} + y \cdot \rho_{\text{ZnO}}$, avec X et Y les pourcentages massiques de l'alumine et ZnO respectivement dans le solide.

Ainsi, $\rho_{\text{catalyseur}} = 0,96 \times 3,95 + 0,04 \times 5,61 = 4,01\text{g/cm}^3$.

Ainsi, même si le ZnO seul ou supporté possèdent des masses volumiques très élevées par rapport à la solution d'acide citrique qui ne devrait donc pas poser de problème pour les prélèvements, l'utilisation de 4g de ZnO/Al₂O₃ était trop élevée pour effectuer les analyses dans de bonnes conditions.

Ce problème d'ordre pratique nous a obligés de changer de méthode pour le suivi de la dissolution de l'oxyde de zinc supporté par l'alumine. En effet, la nouvelle méthode consiste à

mélanger 0,2g de ZnO/Al_2O_3 avec 10mL de la solution acide. Après un temps « t » de la réaction toute la solution est filtrée à l'aide d'un verre fritté et les ions Zn^{2+} dissouts dans l'acide sont alors analysés. Le dosage est répété trois fois. Pour tracer l'autre point sur la courbe de dissolution à un autre temps « t' » une nouvelle masse de catalyseur (0,2g) est mise en contact avec les 10mL de l'acide et ainsi de suite jusqu'à 60min. Ainsi, au lieu d'un prélèvement en continu à partir d'un grand volume de la solution acide, on a à chaque fois utilisé un nouveau mélange pour tracer chaque point sur la courbe.

De même que pour l'oxyde seul, les paramètres opératoires tels que; l'effet de la concentration de l'acide, de la vitesse d'agitation de la température ainsi que la présence des anions ont été étudiés. Les résultats sont présentés ci-après.

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

L'étude de l'effet de la concentration de l'acide citrique a été réalisée en testant quatre valeurs (0,01- 0,05- 0,1 et 0,5M) à la température de 25°C et une vitesse d'agitation de 350tr/min. Les résultats sont montrés sur la figure V.13.

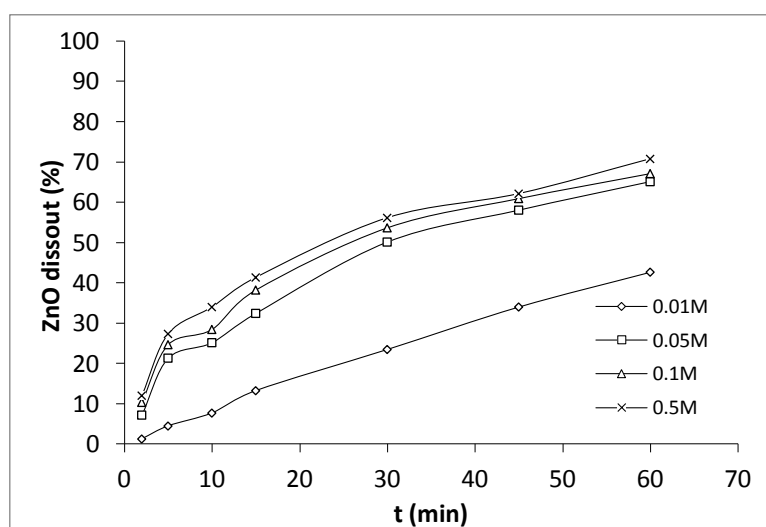


Fig. V.13. Effet de la concentration de l'acide citrique sur la dissolution de l'oxyde de zinc.

Les résultats montrent que la dissolution du zinc augmente considérablement lorsque la concentration de l'acide citrique passe de 0,01M à 0,05M. En effet, après 60 min de réaction la dissolution a atteint 42,6% avec 0,01M et a augmenté jusqu'à 70,8% avec 0,5M après le même temps de réaction. Au-delà de 0,05M la dissolution ne s'améliore que très faiblement. La concentration de 0,05M a été choisie pour les opérations ultérieures.

VII.2. Effet de la vitesse d'agitation

Quatre valeurs de la vitesse d'agitation ont été testées (100-350-650 et 850tr/min) à la température de 25°C et la concentration en acide égale à 0,05M. Les résultats sont montrés sur la figure V.14.

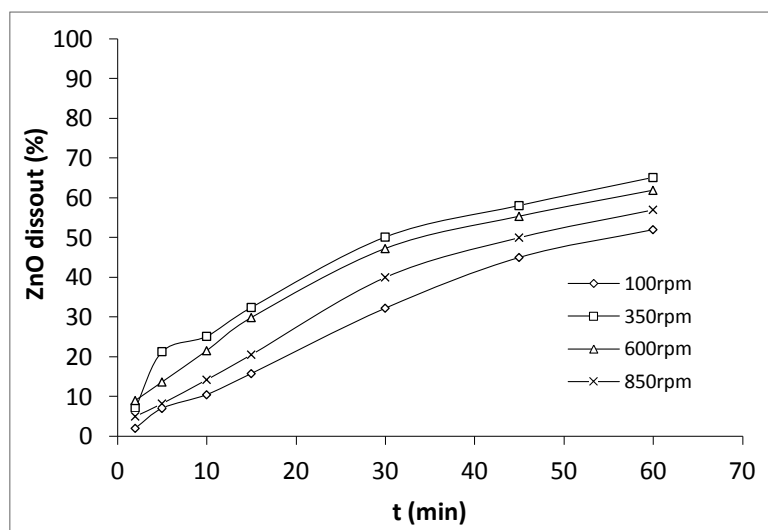


Fig. V.14. Effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique.

Les résultats montrent que la dissolution du zinc par l'acide citrique est faiblement influencée par la vitesse d'agitation. En effet, après 60 min de réaction les rendements de dissolution passent de 52% avec 100tr/min à 65,2% avec 850tr/min. Ainsi, une forte agitation n'a apporté que très peu d'amélioration de la dissolution. C'est pourquoi la valeur moyenne de 350tr/min a été choisie pour le reste des expériences.

VII.3. Effet de la température

L'effet de la température a été étudié en testant différentes valeurs allant de 25°C à 50°C avec un pas de 5°C. Les résultats sont montrés sur la figure V.15.

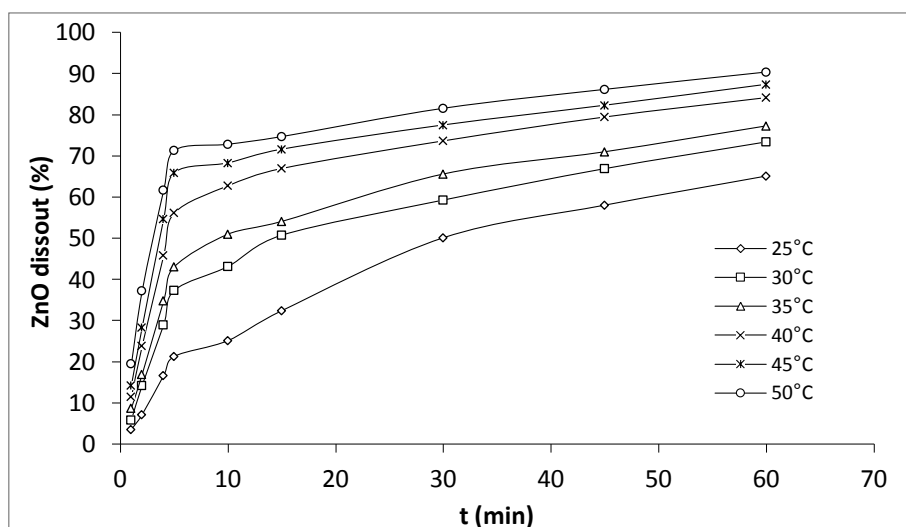


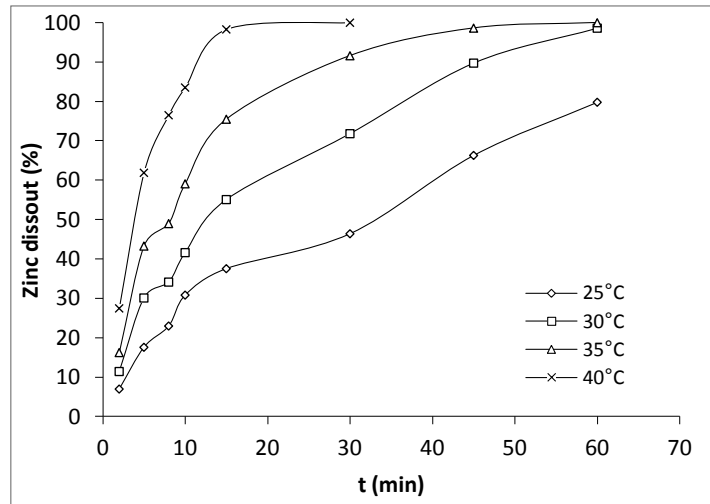
Fig. V.15. Effet de la température sur la dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique.

Les résultats montrent que la température a un effet notable sur la dissolution de l'oxyde de zinc. En effet, à 25°C la dissolution a atteint 65,1% après 60min de réaction et a augmenté jusqu'à 90,4% à 50°C après le même temps de réaction.

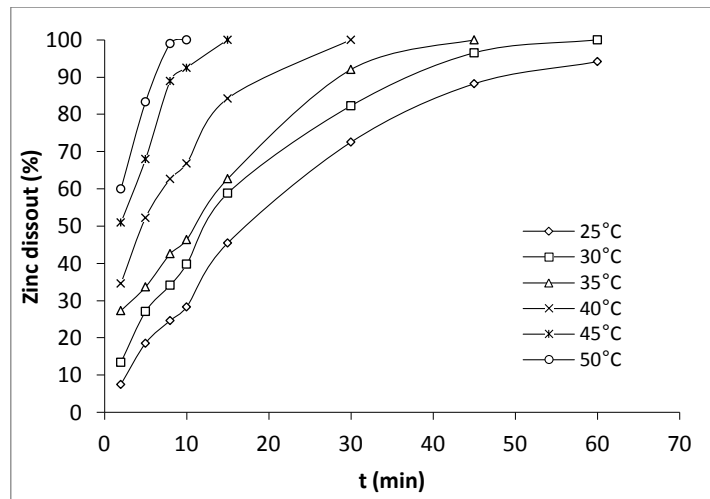
Deux comportements différents ont été enregistrés au cours de la réaction; jusqu'à 5min une augmentation rapide de la dissolution a été observée suivie par une augmentation plus lente à partir de 5min jusqu'à la fin de l'expérience. Ces changements de pente peuvent indiquer deux mécanismes différents qui se produisent au cours de la dissolution.

VII.4. Effet de l'ajout des sels à l'acide citrique

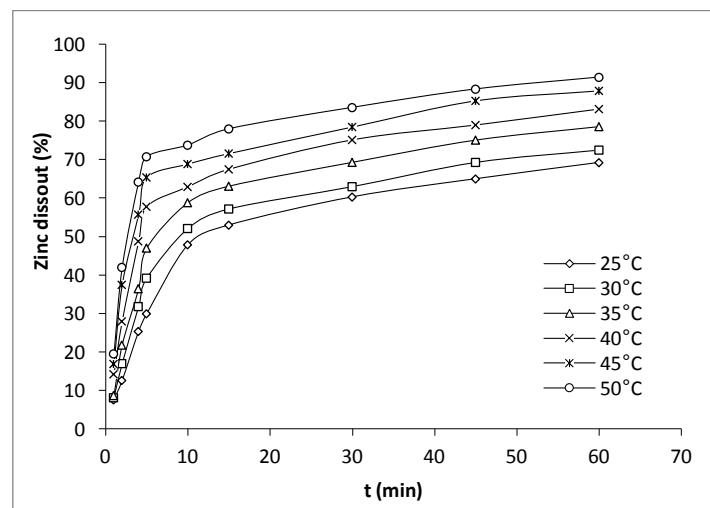
Dans un précédent travail [28], l'étude de la dissolution de l'oxyde de zinc par trois acides inorganiques (HCl, HNO₃ et H₂SO₄) a été réalisée. Il a été observé que les trois acides malgré la similitude dans les pH de leurs solutions respectives donnaient des résultats de dissolution différents. On est arrivé à la conclusion qu'au cours de la lixiviation les anions (Cl⁻, NO₃⁻ et HSO₄⁻) jouent un rôle important qui favorise ou inhibe la réaction. Afin d'étudier le rôle de ces anions, on a ajouté trois sels contenant le même cation et trois différents anions soit : (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄) à la solution d'acide citrique. Les solutions ont été préparées de telle façon qu'elles contiennent 0,05M de l'acide et 0,05M du sel ou de l'anion. L'effet de l'ajout des sels a été étudié sous différentes températures (25-30-35-40-45 et 50°C) à la vitesse d'agitation de 350tr/min. Les résultats sont montrés sur les figures V.16 a, b et c.



(a)



(b)



(c)

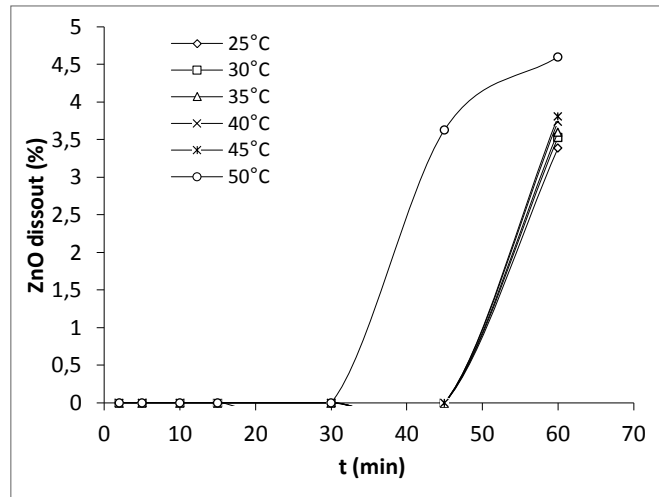
Fig. V.16. Effet de la température sur la dissolution de l'oxyde de zinc par l'acide citrique en présence de Cl^- (a), NO_3^- (b) et SO_4^{2-} (c).

Les résultats montrent que l'ajout des sels a différemment influencé la dissolution de l'oxyde. En effet, à 40°C la dissolution a atteint 98%, 84% et 67% en présence des chlorures, nitrates et sulfates respectivement après 15min de réaction. La dissolution en présence des sulfates n'est que très faiblement supérieure à celle obtenue avec l'acide citrique seul dans les mêmes conditions opératoires.

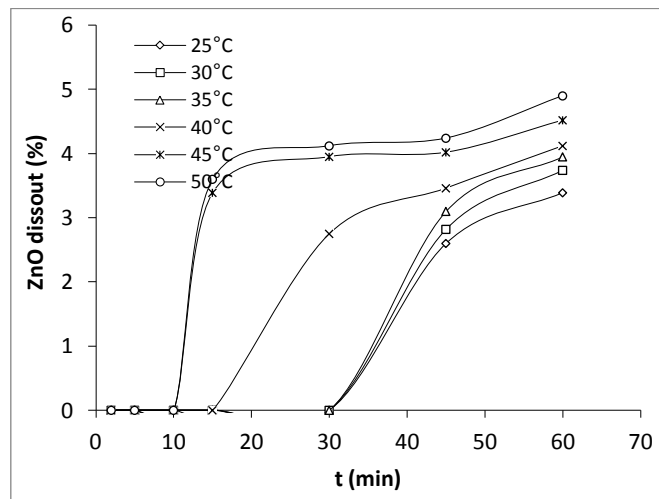
VII.5. Effet des sels sur la dissolution de l'oxyde de zinc en l'absence de l'acide

L'étude de la dissolution du zinc par l'acide citrique en présence des différents anions a montré que ces derniers avaient amélioré la dissolution de l'oxyde de zinc. Le but de cette expérience est de vérifier s'ils possèdent un effet sur la dissolution de l'oxyde de zinc lorsqu'ils sont mis seuls en contact de ce dernier. Ainsi, les mêmes expériences que précédemment ont été répétées en n'utilisant que des solutions de NaCl, Na₂SO₄, et NaNO₃ à 0,05M à différentes températures (25-30-35-40-45 et 50°C) à la vitesse d'agitation de 350tr/min. Les résultats sont montrés sur les figures V.17 a, b et c.

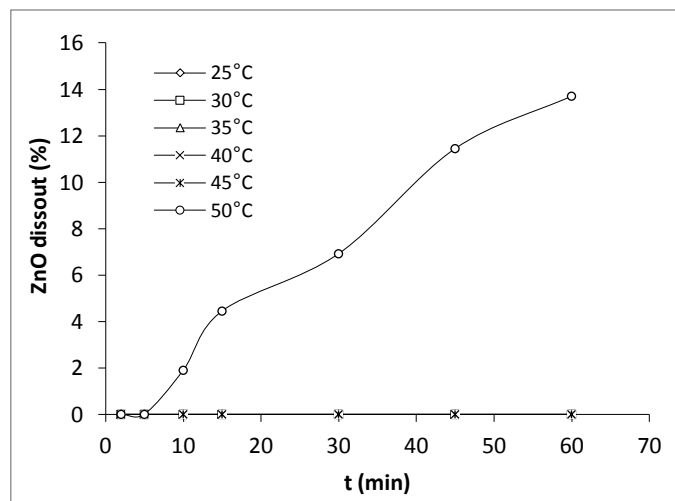
Les résultats montrent que la dissolution de l'oxyde de zinc en présence des anions est très faible comparée à celle obtenue en présence de l'acide citrique. Cependant, des différences dans le comportement des trois anions ont été observées. En effet, les rendements de dissolution obtenus étaient 13,7% avec les sulfates, 4,6% avec les chlorures et 4,9% avec les nitrates à 50°C après 60min de réaction. A des températures inférieures à 50°C seuls les chlorures et les nitrates ont dissout le ZnO comparé aux sulfates. Ainsi, des résultats obtenus et malgré le faible taux de dissolution du ZnO il peut être conclut que les anions aussi bien que les ions H⁺ participent à la dissolution de l'oxyde de zinc.



(a)



(b)



(c)

Fig. V.17. Effet des anions Cl⁻ (a), NO₃⁻ (b) et SO₄²⁻ (c) sur la dissolution de l'oxyde de zinc en l'absence de l'acide citrique.

VII.6. Etude Cinétique

La même étude cinétique a été réalisée avec le catalyseur afin de déterminer les énergies d'activation de la réaction de dissolution de l'oxyde supporté avec l'acide citrique seul et en présence des sels. L'application du modèle de Levenspiel sur les résultats de dissolution obtenus en fonction de la température est montrée sur les figures V.18 a-d.

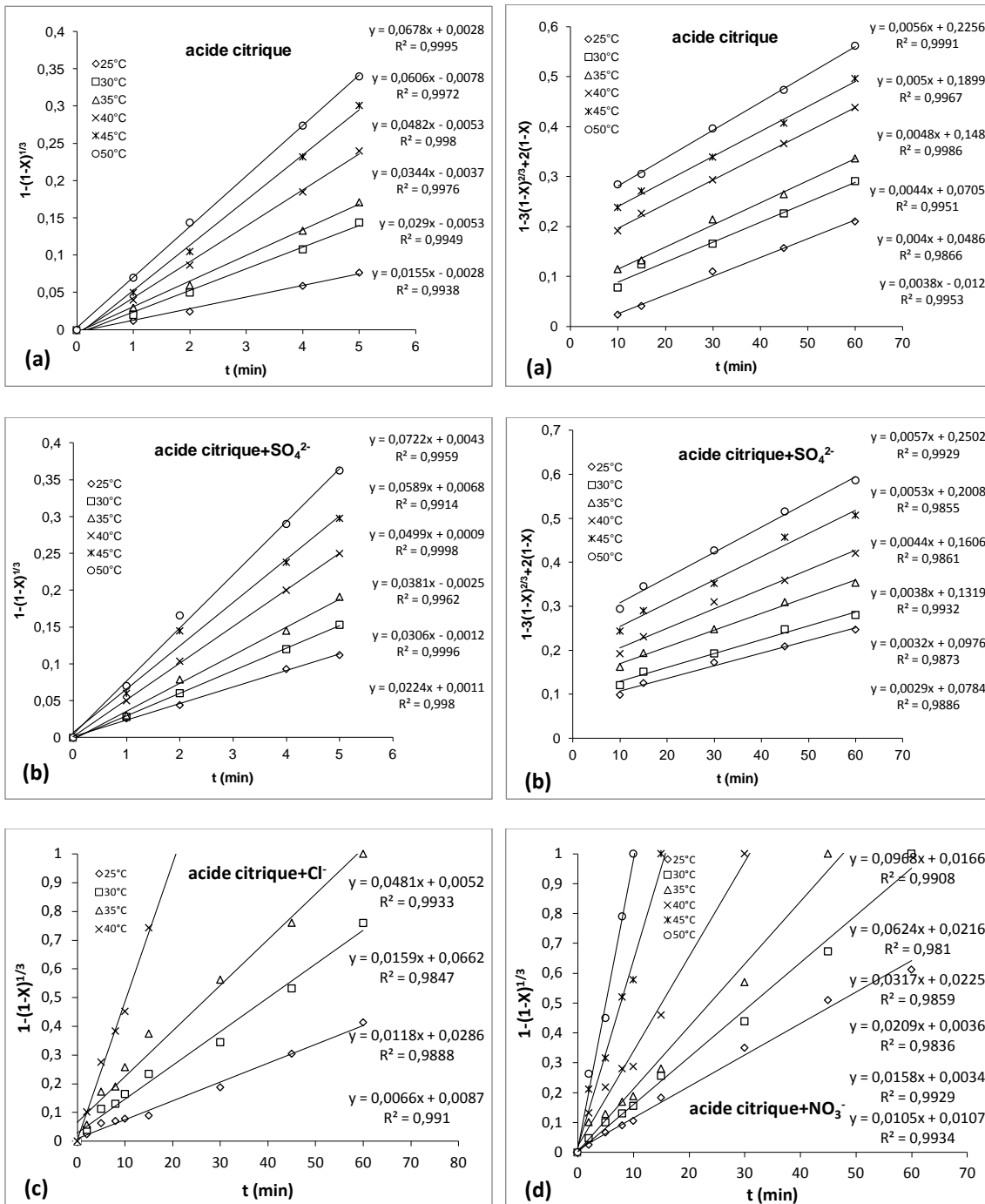


Fig. V.18. Application du modèle de Levenspiel sur la dissolution du ZnO à partir du catalyseur ZnO/Al₂O₃

Les résultats montrent une bonne corrélation linéaire pour l'équation V.7 dans le cas de la dissolution de ZnO avec l'acide citrique en présence des chlorures et des nitrates. Dans le cas de l'acide citrique seul et en présence des sulfates une bonne corrélation linéaire est obtenue avec l'équation V.7 dans l'intervalle de temps [0-5min] alors que l'équation V.6 a donné une bonne régression linéaire dans l'intervalle de temps [10-60min].

Ainsi, la réaction chimique contrôle la dissolution du ZnO dans tout l'intervalle de temps en présence des nitrates et chlorures alors qu'elle ne la contrôle que partiellement en présence des sulfates et avec l'acide citrique seul.

A partir des pentes des droites obtenues de la figure V.18, les constantes de vitesse apparente ont été obtenues. L'équation d'Arrhenius $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ a été utilisée pour déterminer la valeur des énergies d'activation pour chaque réaction de dissolution.

Les résultats obtenus sont comme suit :

$$E_{a(\text{ZnO+citrique})} = \begin{array}{l} 45,7\text{kJ/mole pour l'intervalle (0-5min) et} \\ 12,25\text{kJ/mole pour l'intervalle (10-60min).} \end{array}$$

$$E_{a(\text{ZnO+citrique+sulfates})} = \begin{array}{l} 37,0\text{kJ/mole pour l'intervalle (0-5min) et} \\ 23,15\text{kJ/mole pour l'intervalle (10-60min).} \end{array}$$

$$E_{a(\text{ZnO+citrique+nitrates})} = 71,5 \text{ kJ/mole}$$

$$E_{a(\text{ZnO+citrique+chlorides})} = 96,9 \text{ kJ/mole}$$

VII.7. Suivi du pH au cours de la réaction de dissolution

Le suivi de la progression des valeurs du pH de la solution d'acide citrique au cours de la dissolution de l'oxyde de zinc a été réalisé avec et en l'absence des sels. L'expérience a été menée à 25°C sous agitation égale à 350tr/min pendant 60min. Les résultats sont présentés sur la figure V.19.

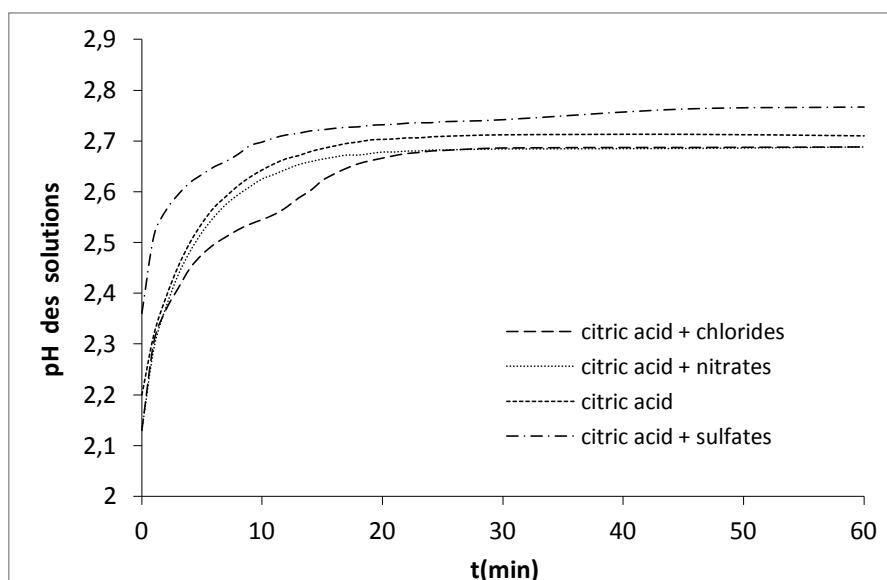


Fig. V.19. Variation du pH au cours de la dissolution du ZnO.

Le pH initial des mélanges (acide citrique + Cl^-) et (acide citrique + NO_3^-) est le même (2,13), alors que celui de l'acide citrique seul et celui du mélange (acide citrique + SO_4^{2-}) sont de 2,2 et 2,36 respectivement. Ainsi, la présence des anions affecte le pH initial de la solution d'acide citrique. Après 60min de réaction la valeur du pH a augmenté jusqu'à 2,68 avec (acide citrique + Cl^- et NO_3^-), 2,71 avec l'acide citrique seul et 2,77 avec (acide citrique + SO_4^{2-}). Ces valeurs restent plus faibles que le pK_{a1} de l'acide citrique (3,128). Il est intéressant de noter qu'une augmentation du pH dans les 20 premières minutes a été clairement observée dans les quatre cas indiquant une consommation importante des ions H^+ . Après les 20 min les valeurs du pH enregistrent un plateau qui s'étend jusqu'à la fin du temps de réaction suggérant que la contribution des ions H^+ à la dissolution de ZnO s'est arrêtée. Cependant, les figures V.15 et 16 montrent que la dissolution du ZnO avec l'acide citrique seul et l'acide citrique contenant les trois anions s'est poursuivie jusqu'à la fin du temps de l'expérience. Ces observations suggèrent qu'au début de la réaction les ions H^+ ont été fortement impliqués dans le processus de dissolution mais qu'avec l'avancement de la réaction leur rôle est devenu de moins en moins important et que d'autres composants de la solution ont pris le relais pour la dissolution de l'oxyde. Les composants existant dans la solution acide sont : les protons, le ligand citrate et les anions chlorure, sulfate et nitrate. Ainsi, il peut être conclut que les résultats de dissolution obtenus après les premières 20min de réaction sont dus à l'interaction des anions et du ligand citrate avec la surface du solide. Etant donné que chaque anion testé seul avait une affinité différente vis-à-vis de la surface du solide comme montré sur la figure

V.17, ceci a donné des résultats différents en fonction de la nature de l'anion présent en solution.

Le point de zéro charge des deux solides étudiés a été déterminé. Le point de charge nulle (Point of Zero Charge ou PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle, c'est à dire le pH pour lequel le bilan des protons captés et relâchés par les groupements fonctionnels de la surface est nul sans pour autant que la charge de surface soit nécessairement nulle. La méthode consiste à mettre 1g du solide avec 20mL d'eau distillée et décarbonatée. Le mélange est agité manuellement pendant 48h après quoi le pH de la solution est mesuré, la valeur lue est considérée comme le pH de zéro charge du solide [29]. Les résultats obtenus sont : $\text{pH}_{\text{PZC}}=8,95$ pour $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{pH}_{\text{PZC}}=9,3$ pour le ZnO .

Ainsi, lorsque le solide se trouve dans un milieu aqueux ayant un pH inférieur au PZC sa surface sera chargée positivement, et à une valeur de pH supérieure au PZC elle sera chargée négativement.

Dans la littérature, il a été rapporté que dans une suspension aqueuse d'oxyde de zinc, la surface solide peut contenir plusieurs espèces en équilibre, telles que Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}$, $[\text{Zn}_4(\text{OH})_4]^{4+}_{(\text{aq})}$ et $[\text{Zn}(\text{OH})]^{3+}_{(\text{aq})}$ [30]. L'effet des anions a été observé lorsque le solide a été mis en contact avec les solutions d'acide citrique contenant NaCl , NaNO_3 et Na_2SO_4 . Les résultats de dissolution dans les trois cas étaient différents indiquant trois types d'interaction avec la surface solide. Le pH des solutions contenant les anions à 0,05 mole/L sans acide citrique a été mesuré à 25°C. Les valeurs étaient 5,99 pour la solution de Na_2SO_4 et 5,83 pour les deux solutions de NaCl et NaNO_3 . Le pH_{PZC} du solide est égal à 8,95 et la valeur du pH initial de la solution d'acide citrique à 0,05 mole/L était de 2,20. Ainsi, ces conditions ont favorisé la formation de surface solide chargée positivement lorsque la solution d'acide citrique a réagi avec le catalyseur rendant possible son interaction (adsorption et/ou réaction) avec des espèces négatives comme les anions au cours des réactions de dissolution.

Peu de travaux ont été menés sur le rôle des espèces anioniques dans la dissolution des métaux et des oxydes métalliques dans les milieux acides étant donné que ce sont les protons qui ont souvent été considérés comme les principaux responsables de la dissolution. L'explication des phénomènes de dissolution se complique un peu plus lorsqu'il s'agit d'un acide tricarboxylique comme l'acide citrique qui peut subir différents degrés de déprotonation et former différents complexes chélatés avec la surface du zinc [31].

VIII. Comparaison entre le comportement du ZnO seul et supporté par l'alumine

L'oxyde de zinc seul (ZnO) et l'oxyde de zinc supporté par l'alumine (ZnO/Al₂O₃) ont été expérimentés sous les mêmes conditions opératoires suivantes : La température=25°C, la vitesse d'agitation=350tr/min, le rapport liquide/solides= 1,307L/g. Cependant, le volume de la solution d'acide est différent dans les deux cas (200mL avec le ZnO et 10mL avec ZnO/Al₂O₃). Les conditions hydrodynamiques ne sont donc pas similaires et les paramètres chimiques étudiés tels que les effets de la concentration des acides, de la température et la présence d'espèces anioniques ne peuvent pas seuls expliquer les différences des résultats obtenus. L'hydrodynamique des suspensions de particules a été étudiée à partir du 19^{ème} siècle avec en particulier les travaux de Stokes, et jusqu'à aujourd'hui la compréhension de la dynamique des interactions fluide-solide est toujours un sujet d'étude et de recherche [32,33]. Sous le terme « de forces hydrodynamiques » on regroupe les forces de dissipation visqueuse dans le fluide suspendant et les forces d'origine convective. On a alors :

1- Les forces d'agitation thermique

Le mouvement brownien caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide quel que soit l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Au sein de la suspension, une particule animée de mouvement brownien est soumise à des forces résultant de la présence des autres particules. Le mouvement brownien est aussi appelé agitation thermique car l'énergie cinétique communiquée à une particule par ce phénomène est directement liée à la température du milieu dans lequel évolue la particule [34].

2- Les forces hydrodynamiques

Les forces hydrodynamiques sont générées par le mouvement relatif des particules et du fluide. Elles sont de fait étroitement liées à l'hydrodynamique du réacteur dans lequel est placé le produit solide. Le nombre de Reynolds permet d'estimer l'importance des effets d'inertie par rapport aux effets visqueux.

3- Interactions entre les particules

On peut ranger les forces d'interactions entre les particules en deux catégories : forces répulsives et forces attractives. Un grand nombre de particules en suspension sont chargées électriquement. Les particules chargées en suspension dans un milieu aqueux, modifient la répartition des ions de ce milieu. Les contre-ions de charge opposée à celle de la surface solide se localisent de préférence à proximité de cette surface. Parmi ces ions, certains

s'adsorbent à la surface chargée par attraction électrostatique. Le volume compris entre cette surface et le plan défini par les centres des ions adsorbés est appelée couche de Stern.

Dans ce travail, les expériences ont été réalisées dans un réacteur de type fermé et agité dans lequel un solide pulvérulent a été mis en contact avec une solution aqueuse d'un acide organique. Les particules solides sont mises en suspension grâce à une agitation avec un barreau magnétique. Les particules solides réagissent continuellement avec l'acide en se transformant de l'état solide à l'état ionique induisant donc un changement des caractéristiques du mélange en fonction du temps tels que la viscosité du mélange et la masse volumique.

Il nous est difficile de suivre la variation de ces paramètres à chaque instant à cause du manque de moyens, néanmoins il est possible de calculer certains paramètres hydrodynamiques moyennant certaines simplifications comme on le verra plus loin. Il est ainsi possible de calculer le Reynolds de la solution afin de connaître l'état de turbulence dans les deux cas.

Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel mis en évidence par Osborne Reynolds en 1883 [35] et qui permet de caractériser le régime d'écoulement d'un système. Il s'exprime de la façon suivante:

$$Re = \frac{\rho \times N \times d^2}{\mu} = \frac{\text{Forces inertielles}}{\text{Forces visqueuses}} \quad (V.10)$$

où ρ est la masse volumique de la solution en kg/m^3 , N est la vitesse de l'agitateur en radian par seconde, d son diamètre et μ la viscosité dynamique de la solution (kg/m.s). Les trois premières variables agissent dans le sens direct : le régime aura tendance à être turbulent lorsque la vitesse de rotation augmente, lorsque le diamètre de l'agitateur augmente et lorsque la masse volumique du liquide augmente; la dernière variable, au contraire agit en sens inverse : le régime sera d'autant plus turbulent que la viscosité sera plus faible. Il est possible de distinguer trois régimes d'écoulement:

Le régime laminaire: $Re < 10 - 50$, les forces visqueuses prédominent sur les forces inertielles. C'est l'écoulement caractéristique d'un fluide hautement visqueux à faible vitesse. Son déplacement se fait par glissement des couches de fluides les unes sur les autres.

Le régime turbulent: $Re > 1000$, les forces inertielles prédominent sur les forces visqueuses. C'est l'écoulement caractéristique d'un fluide peu visqueux à haute vitesse. Son déplacement

se fait aléatoirement dans toutes les directions. Nous allons donc déterminer les valeurs de ρ , N , d et μ pour calculer la valeur du Reynolds dans les deux cas.

L'agitateur magnétique utilisé au cours des expériences a affiché 350tr/min. Or, $1\text{tr}/\text{min}=2\pi/60$ rad/s, donc $350\text{tr}/\text{min}=36,65\text{rad}/\text{s}$. Les barreaux magnétiques utilisés ont une longueur égale à 2cm pour la solution de 200mL et 1cm pour la solution de 10mL, ces longueurs sont considérées comme les diamètres « d » des agitateurs. La masse volumique des deux mélanges a été mesurée au laboratoire.

Les résultats obtenus sont : $\rho= 1,002\text{g}/\text{cm}^3$ pour le mélange contenant le ZnO et $\rho= 1,032\text{g}/\text{cm}^3$ pour le mélange contenant ZnO/Al₂O₃. Il reste à calculer la viscosité dynamique.

De nombreux travaux ont tenté d'établir des relations empiriques pour modéliser la viscosité d'une suspension. Einstein fut le premier à calculer la viscosité d'une suspension en fonction de la viscosité de la phase continue et de la fraction volumique du solide [36]. La fraction volumique φ correspond au rapport entre le volume du solide et le volume total de la suspension :

$$\varphi = \frac{vs}{vl + vs} \quad (\text{V.11})$$

Lorsque la fraction en grains croît, la suspension évolue vers un comportement de type fluide visqueux provoquant des situations de blocage.

Ainsi pour le mélange contenant le ZnO :

$$\varphi_{\text{ZnO}} = \frac{0,0273}{200,0273} = 1,36 \cdot 10^{-4}$$

Pour la solution contenant le ZnO/Al₂O₃ le calcul de la fraction volumique donne :

$$\varphi_{\text{catal}} = \frac{0,05}{10,05} = 0,005$$

Dans les deux cas, la fraction volumique est inférieure à 0,02. Selon Einstein, la viscosité d'une suspension diluée ($\varphi < 0,02$) est donnée par la formule suivante:

$$\mu = \mu_0 \times \left(1 + \frac{5}{2} \times \varphi\right) \quad (\text{V.12})$$

μ_0 est la viscosité du liquide, dans notre cas il s'agit de l'acide citrique à 0,05M. On la supposera égale à celle de l'eau (0,001Kg/m.s) à cause du fait que l'acide citrique soit assez dilué et que sa masse volumique est très proche de celle de l'eau (1,001g/cm³).

Pour le mélange contenant le ZnO :

$$\mu = 0,001 \times \left(1 + \frac{5}{2} \times 1,36 \cdot 10^{-4}\right) = 0,001 \text{ Kg/m.s}$$

Pour le mélange contenant le ZnO/Al₂O₃:

$$\mu = 0,001 \times \left(1 + \frac{5}{2} \times 0,005\right) = 0,0010125 \text{ Kg/m.s}$$

Une fois la valeur de la viscosité dynamique des deux mélanges déterminée il est possible de calculer le Reynolds dans les deux cas :

Pour la solution contenant le ZnO :

$$\text{Re} = \frac{\rho \times N \times d^2}{\mu} = \frac{1,002 \cdot 10^3 \times 36,65 \times (0,02)^2}{0,001} = 14689,32$$

Pour la solution contenant le ZnO/Al₂O₃ :

$$\text{Re} = \frac{1,032 \cdot 10^3 \times 36,65 \times (0,01)^2}{0,00101} = 3744,83$$

Dans les deux cas, il s'agit d'un régime turbulent étant donné que la valeur du Reynolds est supérieure à 1000. La turbulence dans la solution de ZnO est quatre fois supérieure à celle existant dans la solution contenant le ZnO/Al₂O₃.

Le temps ainsi que la puissance consommée nécessaire pour atteindre le même degré d'homogénéité est donc d'efficacité dans la réaction de dissolution sont différents. Ceci a forcément eu un impact sur le résultat final de la dissolution dans les deux cas.

En effet, si on compare les courbes de l'acide citrique obtenues en fonction de la concentration jusqu'à 60min on observe une dissolution totale au bout de 50min de l'oxyde seul (ZnO) par l'acide citrique à la concentration de 0,1M alors que lorsqu'il est supporté (ZnO/Al₂O₃) 62% sont dissout après 60min de réaction (Fig. V.20a). De même, l'effet de l'agitation est plus important avec la solution de 200mL qu'avec la solution de 10mL (Fig. 20b). C'est l'entraînement du solide par un grand volume de solution qui pourrait avoir joué un rôle dans ces résultats.

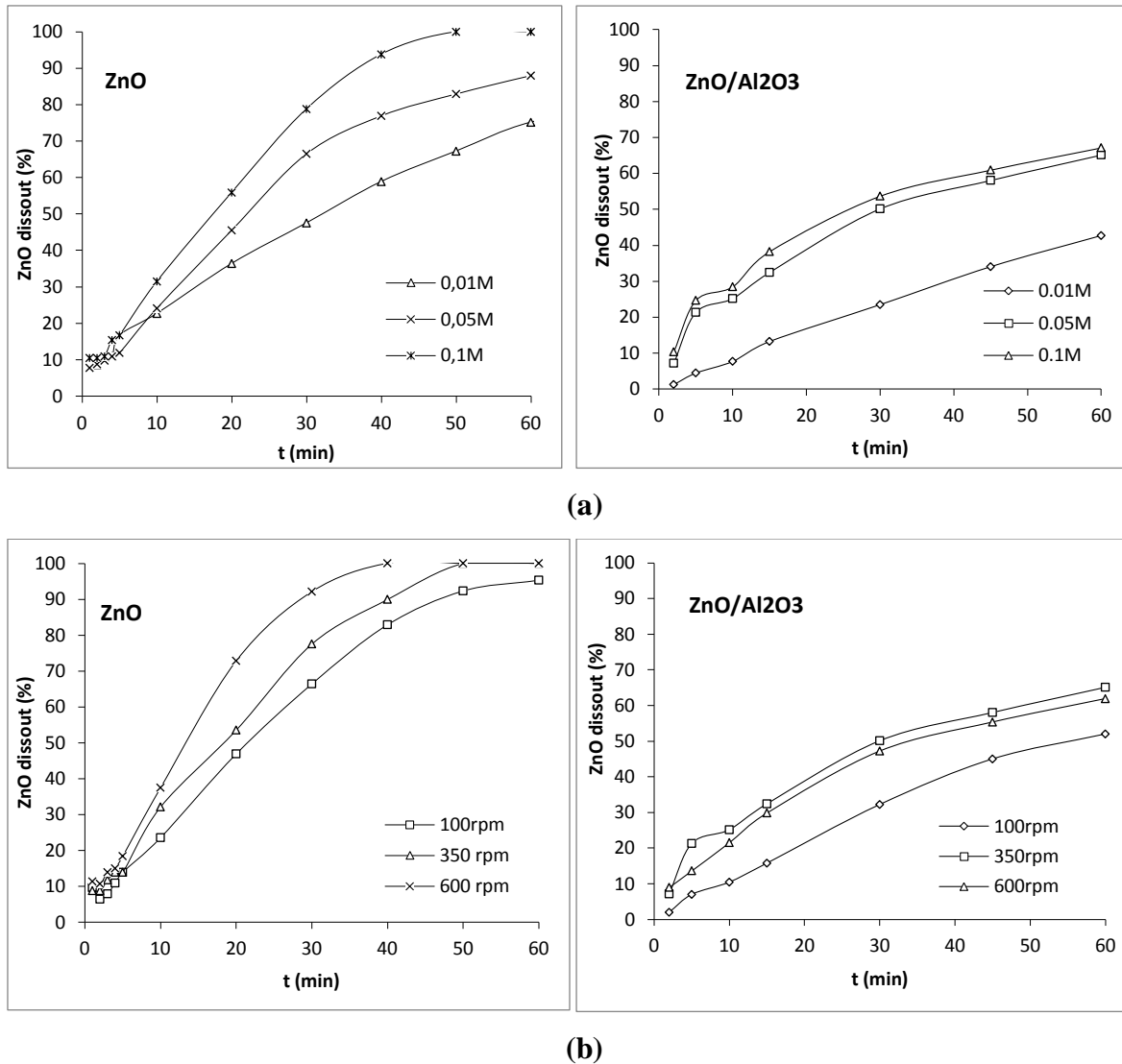


Fig. V.20. Comparaison entre les résultats de dissolution par l'acide citrique obtenus avec l'oxyde seul et supporté

Lors du suivi de la variation du pH des deux solutions, il a été observé que dans le cas de l'oxyde de zinc seul, le pH de la solution a cessé de varier dès que la dissolution a été totale, indiquant clairement la fin de l'opération alors qu'avec le ZnO/Al_2O_3 , le pH n'a plus varié après 20min alors que la réaction de dissolution était en cours (Fig.V.21a). Dans les deux cas on a le même rapport molaire entre l'acide et l'oxyde métallique soit : $n_{acide}/n_{ZnO}=5,3$. Avec l'oxyde seul, cette quantité d'acide a été suffisante pour dissoudre la totalité du solide, alors qu'avec ZnO/Al_2O_3 il y'a eu consommation des protons jusqu'à 20min ensuite leur concentration est restée constante dans la solution. A partir de 10min de réaction il y'a eu aussi un changement dans le régime de dissolution du ZnO à partir du ZnO/Al_2O_3 avec une diminution de la vitesse de dissolution (Fig.V.21b). Cette diminution de la vitesse de dissolution n'a pas été observée avec l'oxyde de zinc seul.

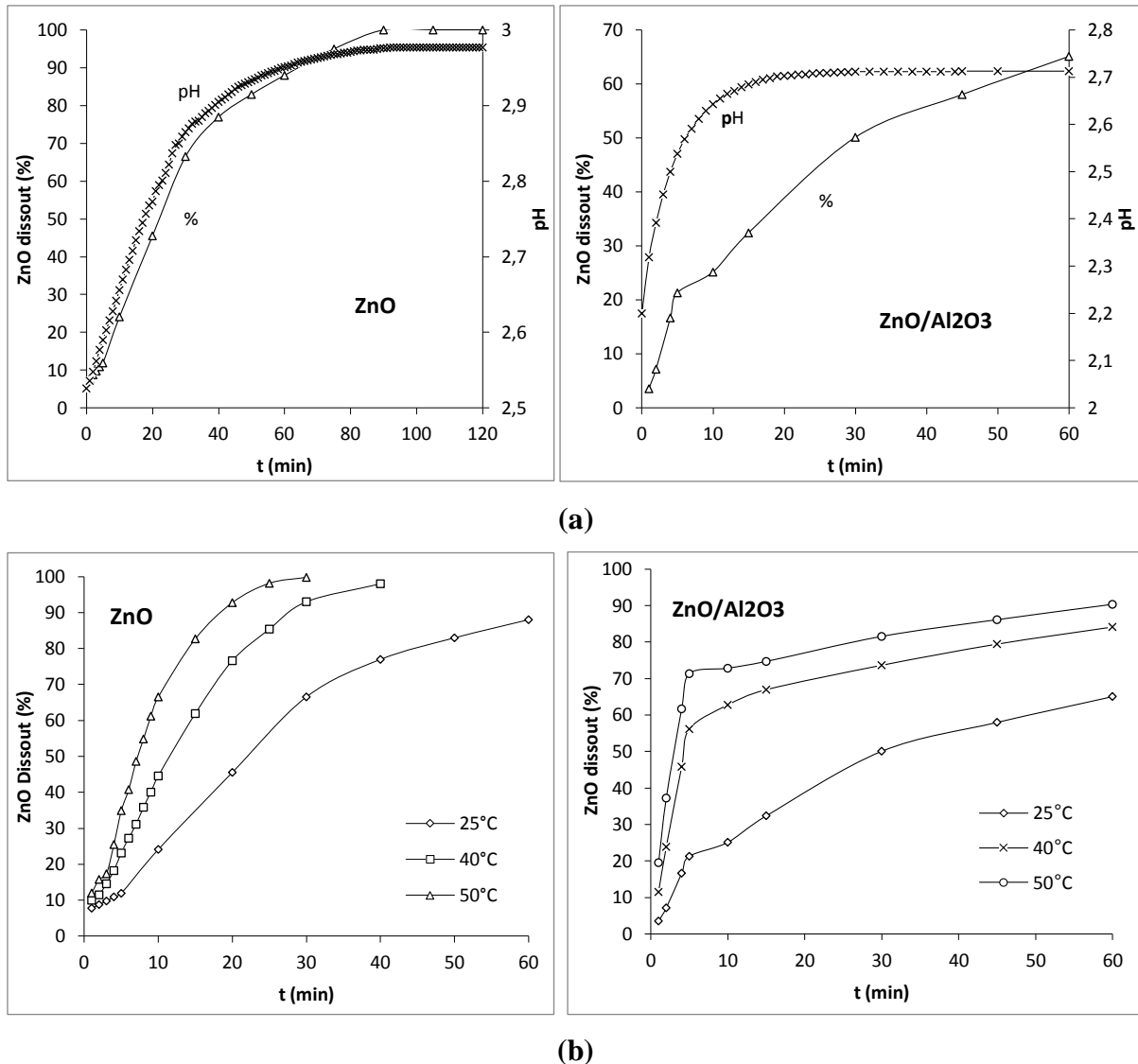


Fig. V.21. Comparaison entre les résultats de dissolution par l'acide citrique à 0,05M obtenus avec l'oxyde seul et supporté

On peut supposer que la réduction dans la vitesse de dissolution observée à partir de 20min avec ZnO/Al₂O₃ soit due aux fortes liaisons covalentes entre le ZnO et le support formées au cours de la calcination à 500°C, et que cette stagnation dans les valeurs du pH n'est que le reflet de la difficulté pour l'acide à détacher la couche de l'oxyde de zinc directement attachée à la surface de l'alumine. Dans ce cas, le support joue un rôle déterminant dans la dissolution du ZnO. Cependant, et étant donné que la dissolution s'est poursuivie en l'absence de l'intervention des protons, elle est forcément due à l'action du ligand. Le ligand citrate chargé négativement peut être attiré par une surface solide chargée positivement donnant lieu à une réaction de dissolution. Le diagramme de spéciation de l'acide citrique a été tracé à l'aide du logiciel *Hydra Medusa* (Fig. V.22). La forme anionique de l'acide existe sur tout l'intervalle de pH, favorisant ainsi son interaction avec l'oxyde de zinc.

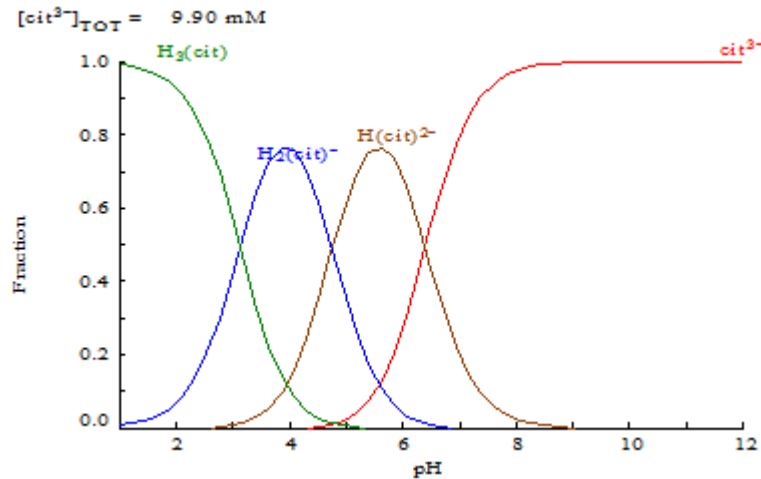


Fig. V.22. Diagramme de spéciation de l'acide citrique seul

Ce ligand joue donc un rôle tout aussi important que le proton dans la dissolution de l'oxyde, et sa réaction avec la surface solide à probablement provoqué ce changement de régime et de vitesse.

Le diagramme de prédominance des espèces au cours de la dissolution du ZnO par l'acide citrique a aussi été tracé (Fig. V.23). Différents complexes sont formés en fonction du pH dans lequel se trouve la solution. Au cours des expériences de dissolution de l'oxyde de zinc seul ou supporté par l'alumine, le pH des solutions est resté dans le domaine acide ($\text{pH} < 4$). Dans ce cas, une ou plusieurs des espèces suivantes étaient prédominantes : Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{Hcit})$, et $\text{Zn}(\text{Cit})^-$.

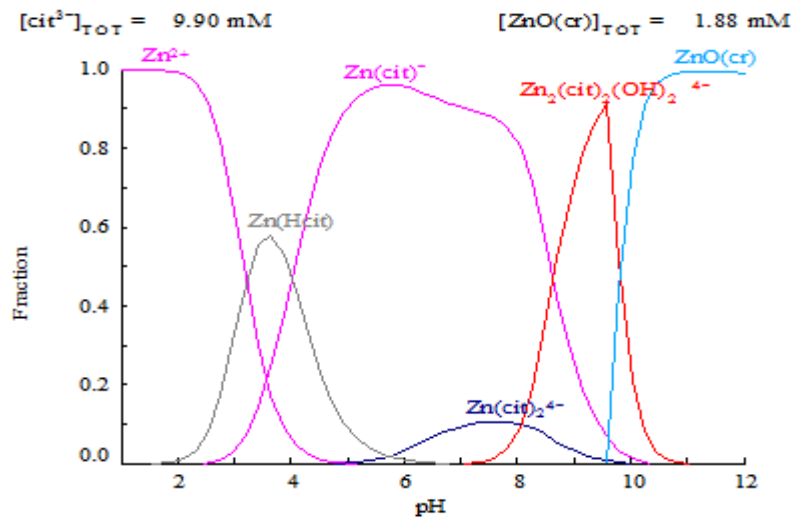


Fig. V.23. Diagramme de spéciation du ZnO en présence de l'acide citrique

Cependant, le diagramme n'explique pas cette stagnation dans les pH observée au cours de la dissolution. D'autres analyses sont nécessaires pour mieux mettre en évidence les réactions se produisant à la surface des solides.

Ainsi, le phénomène de dissolution des oxydes métalliques fait intervenir plusieurs processus successifs ou simultanés traduisant la complexité du phénomène.

Si les modèles cinétiques actuels permettent de trouver des tendances de comportements à la dissolution, ils restent cependant simplistes en ne prenant pas en compte le couplage entre l'hydrodynamique et la cinétique au sein du réacteur. Par exemple, un des paramètres importants en hydrodynamique est l'agitation, on a observé lors des manipulations avec l'oxyde de zinc seul (ZnO) que la poudre solide restait entassée dans le fond du réacteur. On peut supposer dans ce cas que le barreau magnétique au cours de sa rotation écrase les particules sous l'effet de son poids ce qui va favoriser une dissolution plus rapide. Ce phénomène à lui seul est susceptible d'influencer les résultats de l'interaction solide-liquide dans les deux mélanges. D'autres travaux seront nécessaires afin d'obtenir une modélisation représentative de la chimie en solution, avec un couplage entre l'hydrodynamique et la cinétique au sein du milieu réactionnel.

IX. Conclusion

Les résultats de cette étude ont montré que la dissolution de ZnO avec de l'acide citrique dépend de l'interaction avec le milieu électrolytique. En effet, l'acide citrique dissout 90,4% de ZnO à 50°C après 60min de réaction. Cette efficacité a été augmentée en présence de chlorures et de nitrates respectivement tandis qu'un léger effet a été observé en présence des sulfates. D'autre part, il a été observé que les solutions contenant des chlorures et nitrates ont la même valeur de pH alors que leur efficacité dans la dissolution de zinc était différente. Cela indique que la réaction de dissolution a été influencée par le comportement d'anions avec la surface solide, plutôt que par l'acidité de la solution. Il est difficile de prévoir le mécanisme des réactions de dissolution lorsque plusieurs composants sont présents. Il semble cependant que la combinaison de la réaction de complexation de l'oxyde de zinc par l'acide citrique ajouté à l'interaction des anions avec différentes espèces hydrolysées de ZnO a favorisé la solubilisation de l'oxyde de zinc de façon plus efficace.

L'acide citrique est un acide naturel avec un faible poids moléculaire, il est également considéré comme un produit organique biodégradable et non persistant [38], sa demi-vie dans le sol est proche de 8 jours [39]. Ces caractéristiques sont considérées comme avantageuses

car seul et à faible concentration (0,05 mole/L), il peut dissoudre efficacement l'oxyde de zinc, sans risque de pollution ou de post-traitement dans le cadre d'un traitement écologique de récupération du zinc.

Références

- [1] Chen, J.C., Tang, C.T., 2007. Preparation and application of granular ZnO/Al₂O₃ catalyst for the removal of hazardous trichloroethylene, *J. Hazardous Materials* 142, 88-96.
- [2] Kim, S.C., Kim, S.J., Yu, E.Y., 1997. The effect of alkali metal salts on ZnO/ α -Al₂O₃ and MnO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane, *Appl.Catal. A: General* 150, 63-76.
- [3] Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K. Poullos, I. Albanis, T., 2007. Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions, *Catalysis Today* 124, 156-162.
- [4] Srinivasan, S.S., Wade, J., Stefanakos, E.K., 2006. Synthesis and characterization of photocatalytic TiO₂-ZnFe₂O₄ nanoparticles, *Journal of Nanomaterials* 45712, 1-4.
- [5] Shirin, E., Fereshteh, R., Sadrnezhad, S.K., 2006. Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content, *Hydrometallurgy* 82, 54-62.
- [6] Navidi Kashani, A.H., Rashdi, F., 2008. Separation of oxidized zinc minerals from tailings: Influence of flotation reagents, *Minerals Engineering* 21, 967-972.
- [7] Feng, L., Yang, X., Shen, Q., Xu, M., Jin, B., 2007. Pelleting and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores, *Hydrometallurgy* 89, 305-310.
- [8] He, S., Wang, J., Yan, J., 2010. Pressure leaching of high silica Pb-Zn oxide ore in sulfuric acid Medium, *Hydrometallurgy* 104, 235-240.
- [9] Chen, A., Zhao, Z.W., Jia, X., Long, S., Huo, G., Chen, X., 2009. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemomorphite zinc oxide ore, *Hydrometallurgy* 97, 228-232.
- [10] Abdel-Aal, E.A., 2000. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore, *Hydrometallurgy* 55, 247-254.
- [11] Shanming, H., Wang, J., Yan, J., 2011. Pressure leaching of synthetic zinc silicate in sulfuric acid Medium, *Hydrometallurgy* 108, 171-176.
- [12] Langova, S., Lesko, J., Matysek, D., 2009. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid, *Hydrometallurgy* 95, 179-182.
- [13] Pecina, T., Franco, T., Castillo, P., Orrantia, E., 2008. Leaching of a zinc concentrate in H₂SO₄ solutions containing H₂O₂ and complexing agents, *Minerals Engineering* 21, 23-30.
- [14] Dutra, A.J.B., Paiva, P.R.P., Tavares, L.M., 2006. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust, *Minerals Engineering* 19, 478-485.
- [15] Fernandez-Olmo, I., Lasa, C., Irabien, A., 2007. Modeling of zinc solubility in stabilized/solidified electric arc furnace dust, *J. Hazardous Materials* 144, 720-724.
- [16] Spathis, P., Poullos, I., 1995. The corrosion and photocorrosion of zinc and zinc oxide coatings, *Corrosion science* 37, 673-680.

- [17] Tzeferis, P.G., Agatzini-Leonardou, S., 1994. Leaching of nickel and iron from Greek nonsulphide nickeliferous ores by organic acids, *Hydrometallurgy* 36, 345-360.
- [18] Marafi, M. Stanislaus, A., 2011. Waste catalyst utilization: Extraction of valuable metals from spent hydroprocessing catalysts by ultrasonic-assisted leaching with acids, *Industrial Engineering and Chemistry Research* 50, 9495-9501.
- [19] Laçin, O., Dönmez, B., Demir, F., 2005. Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solution, *Int. J. Miner. Process.* 75, 91-99.
- [20] Kim J.O., Lee Y.W., Chung J., 2013. The role of organic acids in the mobilization of heavy metals from soil, *KSCE Journal of Civil Engineering* 17, 1596-1602.
- [21] Vogel A.I., A textbook of quantitative inorganic analysis, Chapter IV: Complexometric Titrations, 3rd edition, Longmans, London 1962.
- [22] Lide D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83th Ed., 2003.
- [23] Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York.
- [24] Habbache, N., Alane, N., Djerad, S., Tifouti, L., 2009. Leaching of copper oxide with different acid solutions, *Chemical Engineering Journal* 503-508.
- [25] Boukerche, I., Habbache, N., Alane, N., Djerad, S., Tifouti, L., 2010. Dissolution of Cobalt from CoO/Al₂O₃ Catalyst with Mineral Acids, *Industrial Engineering and Chemistry Research* 49, 6514-6520.
- [26] Busnardo R.G., 2007. Processing of spent NiMo and CoMo/Al₂O₃ catalysts via fusion with KHSO₄, *J. Hazardous Materials B* 139, 391-398.
- [27] Alane, N., 2007. Récupération des composants des catalyseurs ZnO/Al₂O₃, Fe₂O₃/Al₂O₃ et R62 (Pt-Re/Al₂O₃) par lixiviation, *Mémoire de Magister*, Université de Annaba.
- [28] Larba R. et Bendriss, N., 2010. Etude de la dissolution de l'oxyde de zinc à partir du catalyseur ZnO/Al₂O₃. *Mémoire de Master*, Université de Annaba.
- [29] Moreno-Castilla, C., Lopez-Ramon, M.V., Carrasco-Marin, F., 2000. Change in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 38, 1995-2001.
- [30] Degen, A., Kosec, M., 2000. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution, *J. Eur. Cer. Soc.* 20, 667-673.
- [31] Yoo, M.S., James, B.R., 2003. Zinc exchangeability as a function of pH in citric acid-amended soils, *Soil Science* 168, 356-367.
- [32] Macosko, C.W., 1994. *Rheology : Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, Inc, Minneapolis, Inc Editions.

- [33] Larson, R.G, 1999. The structure and rheology of complex fluid. Oxford University Press, New York.
- [34] Israelashvili, J.N. 1992. Intermolecular and interfaces forces. Academic Press Inc, New York, 2nd edition.
- [35] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2007. Transport Phenomena, 2nd Ed. John Wiley and Sons.
- [36] Einstein, A. 1909. Eine Neue Bestimmung der Moleküldimensionen (A new determination of molecular dimension). Annalen der physik, 19, 289-306.
- [37] Brinkman, H.C. 1952. The viscosity of concentrated suspensions abs solutions. J. Chem. Phys. 20, 571.
- [38] Römken, P., Bouwman, L., Japenga, J., Draaisma, C., 2002. Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phyto remediation of soils, Environmental Pollution 116, 109-121.
- [39] Brynhildsen, L., Rosswall, T., 1997. Effects of metals on the microbial mineralization of organic acids, Water, Air and Soil Pollution 94, 45-57.

Chapitre VI

Etude de la dissolution de l'oxyde de cadmium (CdO) par les acides organiques

I. Introduction

Le cadmium est considéré comme un métal toxique qui n'a aucun effet bénéfique sur la santé humaine [1-7]. Cependant, ses utilisations sont nombreuses [8-10]. Parmi ses composés l'oxyde de cadmium (CdO) est utilisé dans de larges applications technologiques comme catalyseur [11], capteur de gaz [12-14], dans les cellules photovoltaïques et dans les électrodes transparentes [15,16]. Après utilisation, beaucoup de ces matériaux se retrouvent jetés dans la nature contaminant par conséquent le sol et les eaux souterraines. En raison de son potentiel de dissémination incontrôlée dans l'environnement, le cadmium fait partie des métaux les plus dangereux qu'il faut traiter en priorité.

La dissolution du cadmium métallique a été étudiée dans le cadre de la récupération hydrométallurgique de résidus industriels comme montré dans le chapitre III. Cependant, et en dépit de la large utilisation de sa forme oxyde (CdO) son comportement au cours de la dissolution n'est pas très connue. De plus aucune information sur sa réactivité avec des acides organiques n'a été trouvée dans la littérature.

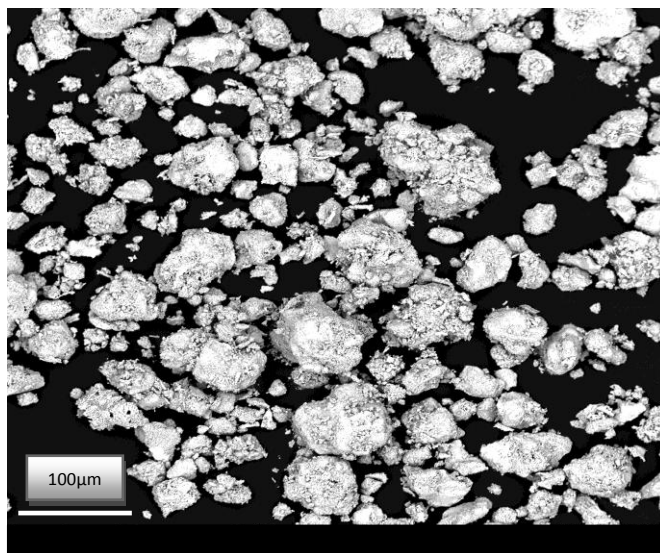
Dans ce chapitre la dissolution de l'oxyde de cadmium a été étudiée en présence des quatre acides organiques déjà utilisés avec l'oxyde de zinc. De même que pour le ZnO différentes conditions opératoires ont été testées afin d'optimiser les rendements de dissolution. Les résultats sont présentés dans ce qui suit.

II. Mode opératoire

L'oxyde de cadmium (CdO) a été préparé par calcination du nitrate de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) à 500°C pendant 2h avec une vitesse de calcination de $100^\circ/\text{h}$. une poudre de couleur marron a été obtenue et photographiée comme montré sur la figure VI.1. L'image MEB montre de particules ayant une dimension entre 10 et $100\mu\text{m}$.



(a)



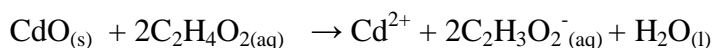
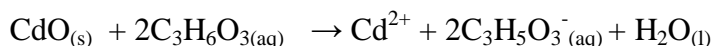
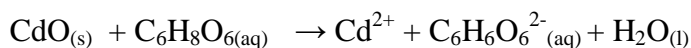
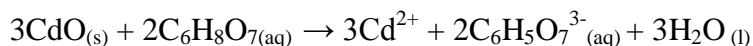
(b)

Fig.IV.1. La poudre de CdO préparée au laboratoire (a) et image MEB du produit obtenu (b)

Les mêmes acides organiques ainsi que dispositif expérimental utilisés pour la dissolution de l'oxyde de zinc ont été utilisés avec l'oxyde de cadmium.

Une masse de 0,05g de CdO a été mise en contact avec 200mL des solutions d'acides organiques. Le cation Cd^{2+} a été analysé par méthode volumétrique utilisant le triplex III et l'orangé de xylénol comme indicateur coloré.

La réaction de dissolution du CdO en présence des quatre acides peut être écrite comme suit :



Les effets de la concentration des acides, de la vitesse d'agitation et de la température ont été étudiés.

III. Résultats et discussion

III.1. Effet de la concentration des acides

L'oxyde de cadmium a été mis en contact avec les quatre acides à différentes concentrations : (0,001-0,003-0,005 et 0,01M) correspondant aux rapports molaires $n_{\text{acide}}/n_{\text{CdO}}$ de 0,5- 1,5- 2,56 et 5 respectivement. L'effet de la concentration a été étudié à 25°C et 350tr/min. Les résultats sont montrés sur les figures VI.2a-d.

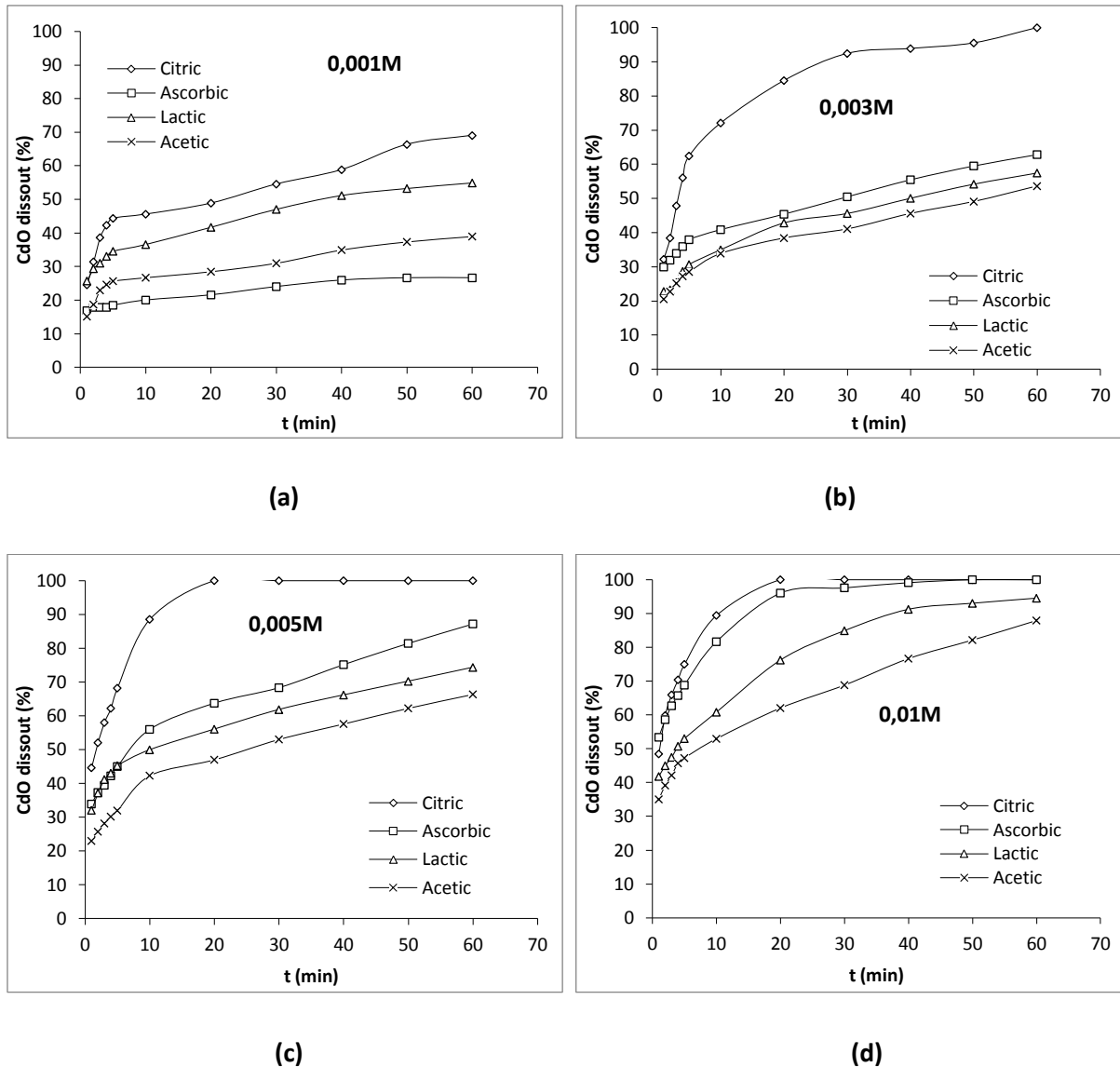


Fig.VI.2. Effet de la concentration des acides sur la dissolution du CdO

Les résultats montrent que la dissolution de l'oxyde de cadmium augmente dans le sens citrique>ascorbique>lactique>acétique avec les concentrations de 0,003- 0,005 et 0,01M alors qu'avec la concentration de 0,001M la dissolution suit le sens citrique>lactique>acétique>ascorbique (Fig.VI.2a). Dans ce cas c'est l'acide ascorbique qui enregistre le plus faible effet sur la dissolution du CdO avec 26,6% enregistré après 60min de réaction. L'augmentation de la concentration de l'acide citrique de 0,005M à 0,01M n'a eu aucun effet sur l'amélioration de la dissolution du CdO contrairement aux autres acides organiques.

III.2. Suivi du pH au cours de la réaction de dissolution du CdO

La variation du pH des quatre solutions acides aux différentes concentrations au cours de la dissolution du CdO a été suivie à 25°C et 350tr/min. Les résultats sont montrés sur les figures VI.3a-d.

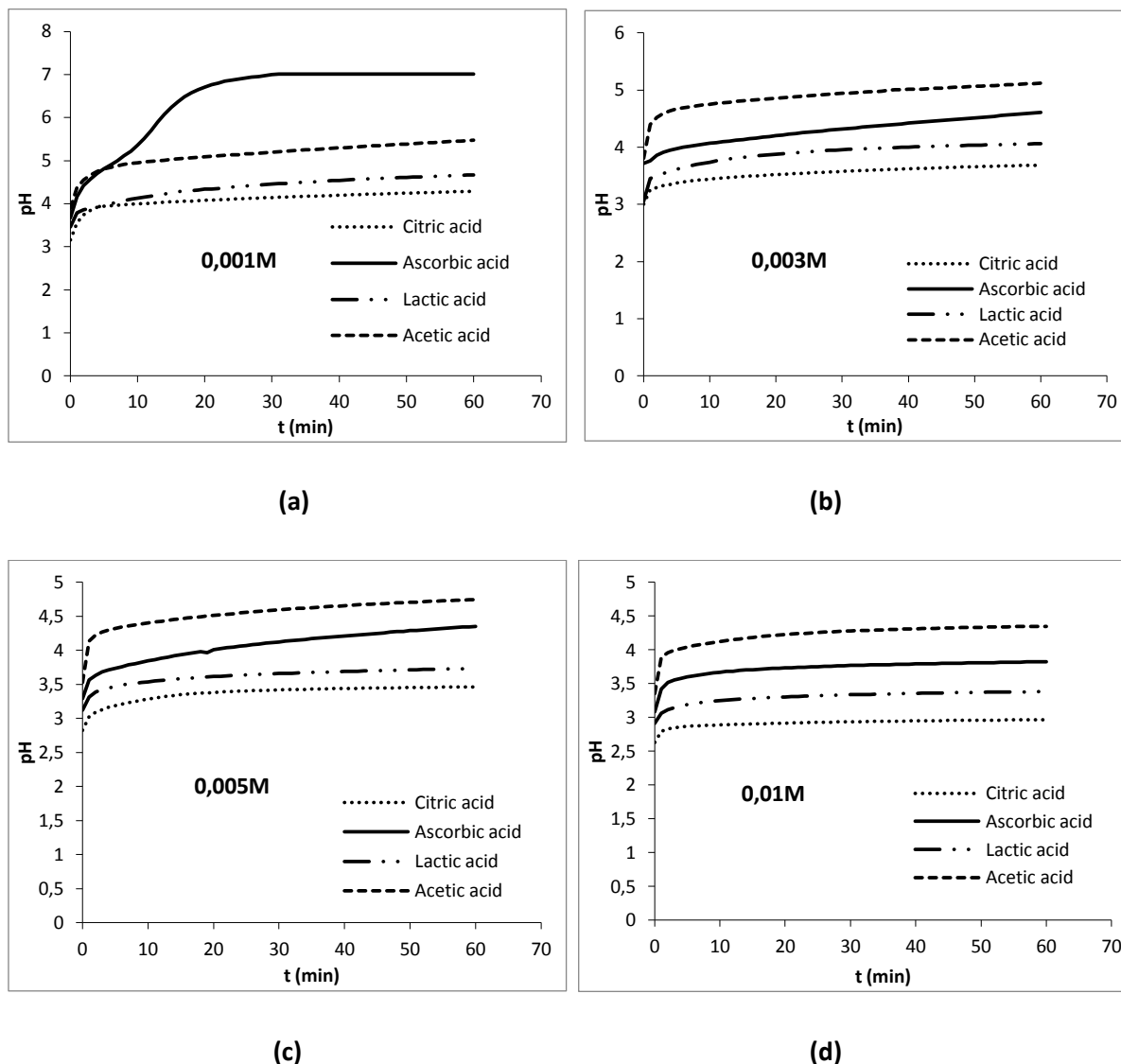


Fig.VI.3. Suivi de la variation du pH au cours de la dissolution du CdO par les quatre acides organiques

Dans tous les cas le pH augmente avec l'avancement de la réaction indiquant la consommation des ions H^+ . Après les 5 premières minutes la variation du pH a été moins prononcée. Le pH reste dans des valeurs acides dans tous les cas à l'exception de l'acide ascorbique à 0,001M où la neutralité a été atteinte après 30min de réaction. L'arrêt de la

dissolution observé après 30min coïncide avec le pH 7 atteint après le même temps de réaction.

III.3. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de l'agitation a été étudié en testant plusieurs valeurs : 100- 350 et 600tr/min à 25°C et avec une concentration en acide égale à 0,005M. Les résultats sont présentés sur les figures VI.4a-d.

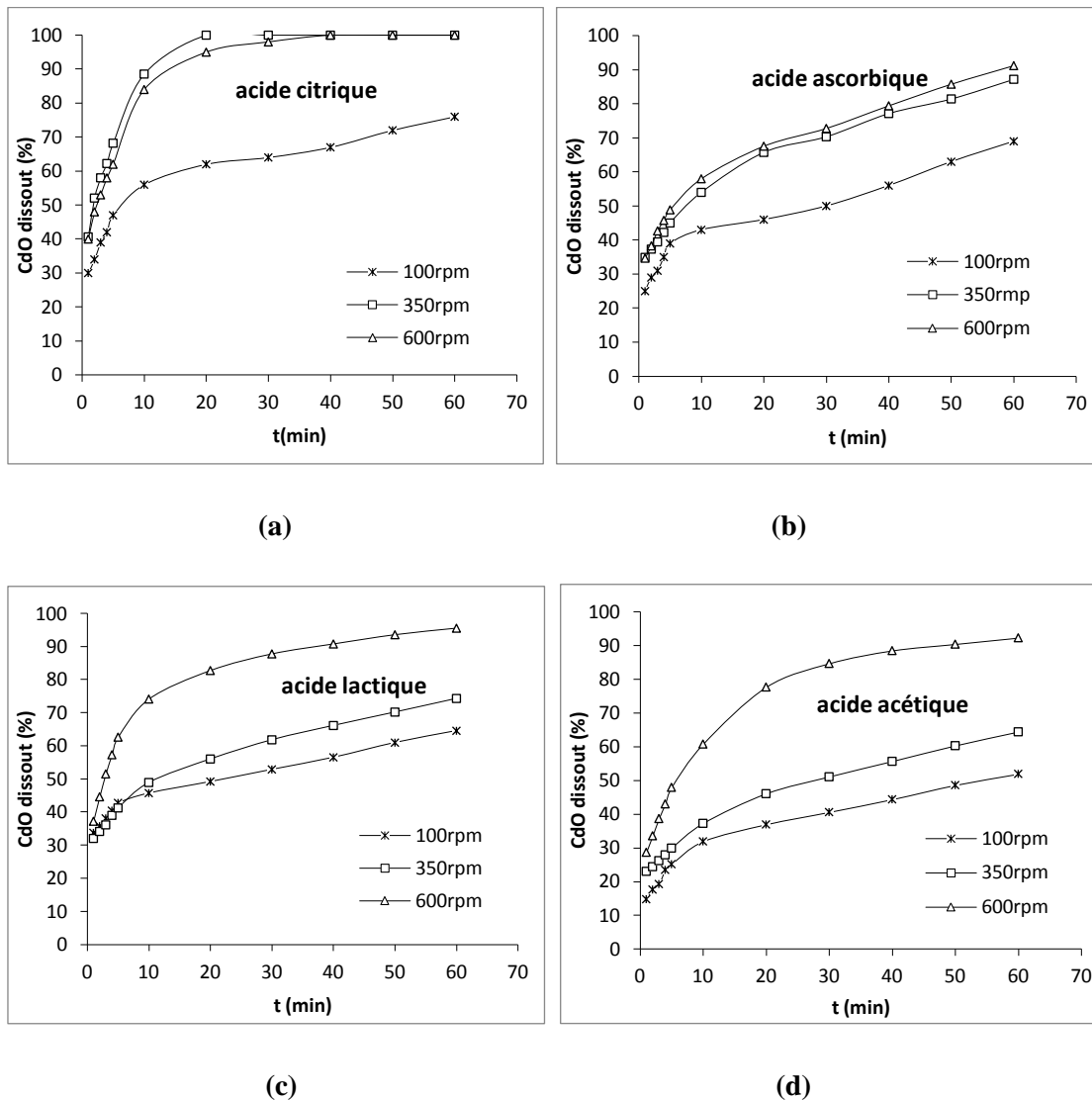


Fig.VI.4. Effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution du CdO par les quatre acides organiques

Les résultats montrent que l'agitation a un effet important sur la dissolution de l'oxyde de cadmium. Deux différents comportements ont été observés en fonction de la nature des acides. En effet, avec les acides citrique et ascorbique l'agitation n'a eu aucun effet au-delà de

350tr/min alors qu'avec les acides acétique et lactique l'agitation améliore visiblement la dissolution lorsque l'on passe de 100tr/min à 600tr/min. L'amélioration de la dissolution en fonction de la vitesse d'agitation indique que l'effet de la diffusion est plus important que celui de la réaction chimique.

III.4. Effet de la température

L'effet de la température a été examiné dans l'intervalle 25-40°C avec les quatre acides à 0,005M et 350tr/min. Les résultats sont présentés sur les figures VI.5a-d.

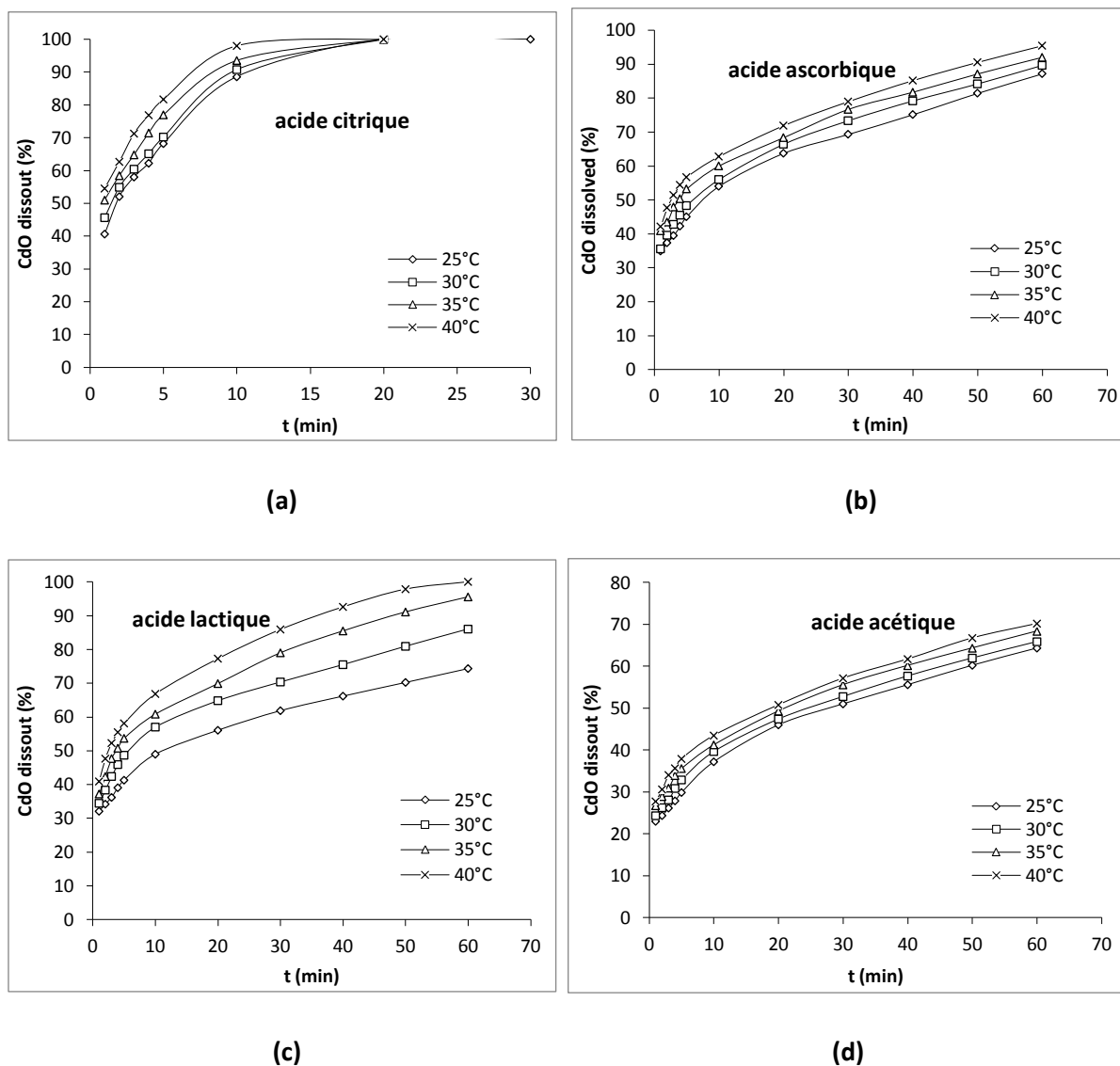


Fig.VI.5. Effet de la température sur la dissolution du CdO par les quatre acides organiques

Les résultats montrent que la température n'a pas d'effet remarquable sur la dissolution de l'oxyde de cadmium à l'exception de sa réaction avec l'acide lactique. En effet, en présence

de ce dernier la dissolution est passée de 74,3% à 25°C à 100% à 40°C après 60min de réaction. La dissolution a été très rapide avec l'acide citrique atteignant 98% après seulement 10min de contact à 40°C. L'absence d'un effet notable de la température sur la dissolution de l'oxyde de cadmium suggère que la réaction chimique ne contrôle pas sa dissolution.

En dépit de ce constat, l'application du modèle de Levenspiel pour le contrôle de la dissolution par diffusion dans le film liquide n'a pas donné de droites avec des coefficients de régression proche de 1. Ainsi, le comportement de l'oxyde de cadmium est différent de celui de l'oxyde de zinc. Ce n'est pourtant pas une réaction élémentaire dans laquelle les ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs correspondent à la stœchiométrie de la réaction de dissolution comme montré ci-après.

III.5. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport aux acides

Dans le modèle développé par Levenspiel « *Shrinking core model* », il est supposé que les réactions de dissolution sont assumées êtres d'ordre 1 par rapport au réactif fluide. Dans notre cas les réactifs fluides sont les quatre acides organiques. Cette hypothèse a été vérifiée en utilisant la méthode des vitesses initiales. Ainsi, la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale de chaque lixiviant a été tracée à l'échelle logarithmique comme montré sur la figure VI.6.

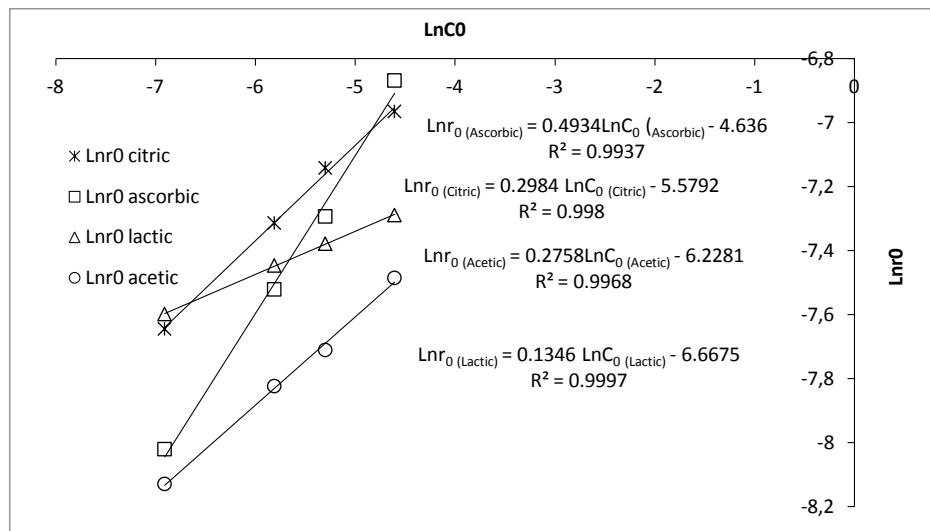
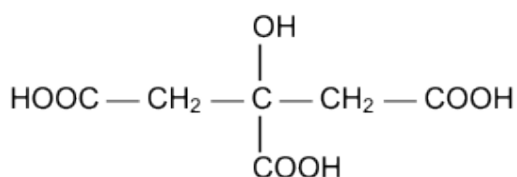


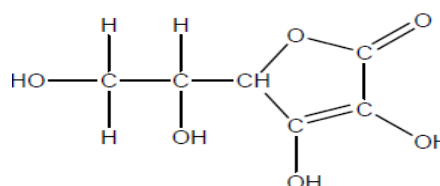
Fig.VI.6. Détermination des ordres des réactions par rapports aux acides organiques

Des droites ont été obtenues avec différentes valeurs de pentes correspondant au coefficient stœchiométrique de chaque réaction de dissolution. Les valeurs fractionnelles obtenues indiquent un mécanisme de dissolution plus complexe et le modèle de Levenspiel ne peut être utilisé dans ce cas pour déterminer l'étape limitante du processus de dissolution.

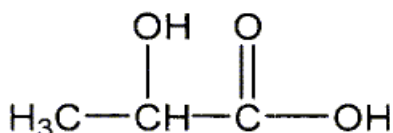
Dans cette étude, l'oxyde de cadmium a été fortement dissout par l'acide citrique quelles que soient les conditions utilisées. Les quatre acides ont des structures moléculaires différentes: l'acide citrique (3 groupements carboxyliques et 1 groupement hydroxyle), l'acide lactique (1 groupement carboxylique et 1 groupement hydroxyle), l'acide acétique (1 groupement carboxylique et 0 groupement hydroxyle), tandis que l'acide ascorbique contient (0 groupement carboxylique et quatre groupements hydroxyles).



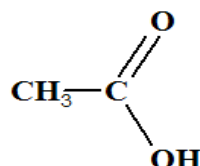
Acide Citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)



Acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)



Acide Lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)



Acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

A la concentration de 0,001M l'acide ascorbique a donné le plus faible rendement de dissolution comparé aux autres acides. Il est évident que les groupes hydroxyles de l'acide ascorbique présentent un caractère moins acide que celui des groupements carboxyliques. Ceci a été déduit à partir des valeurs de pH des solutions à 0,001M où les trois acides (citrique, lactique et acétique) ont enregistré des valeurs de pH entre 4 et 5,5 après 60 minutes avec des réactions de dissolution étant toujours en cours tandis qu'avec l'acide ascorbique à la même concentration, le pH de la solution a augmenté rapidement jusqu'à 7 après 30 minutes coïncidant avec l'arrêt de la réaction de dissolution.

Les figures VI.7 et VI.8 illustrent le comportement de l'oxyde de cadmium en fonction de la concentration initiale et du pH initial des solutions acides.

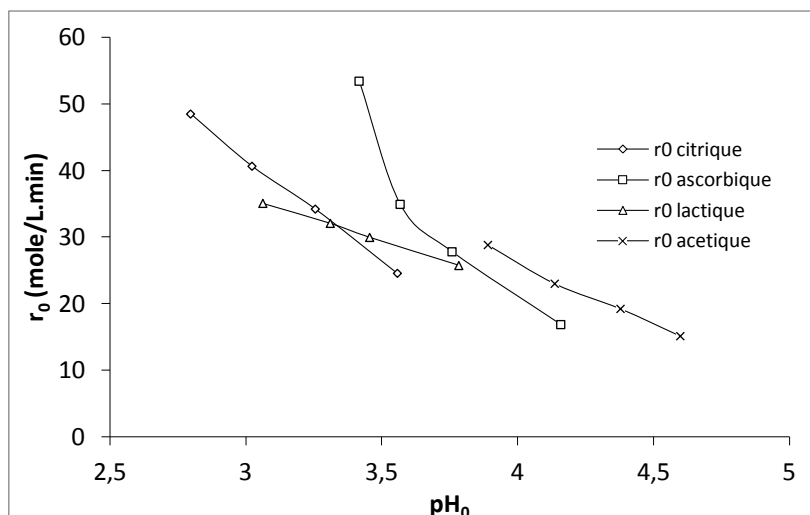


Fig.VI.7. Effet du pH initial des solutions d'acides sur la vitesse initiale de dissolution du CdO

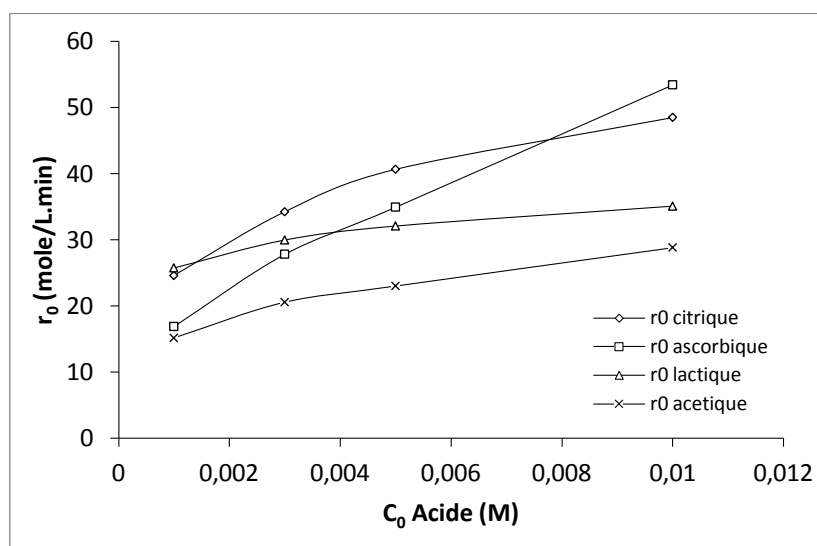


Fig.VI.8. Effet de la concentration initiale des acides sur la vitesse initiale de dissolution du CdO.

Les figures montrent que la dissolution du CdO par l'acide ascorbique est plus sensible au pH de la solution que ne le sont les autres réactions. En effet, le passage du pH de la solution de 3,4 (concentration 0,01M) à seulement 3,5 (concentration 0,005M) a fait chuter la vitesse initiale de dissolution de 53,4mole/L.min à 39,9mole/L.min (soit une diminution de 25,28%). Dans le cas de l'acide citrique le passage du pH de la solution de 2,8 (concentration 0,01M) à 3 (concentration 0,005M) a fait chuter la vitesse de dissolution de 48,5mole/L.min à

40,6mole/L.min (soit une diminution de 16,1%). Pour les acides lactique et acétique la diminution de la vitesse initiale est plus légère (pentes moins inclinées) lorsque le pH augmente. Ainsi, l'activité de l'acide ascorbique dans la dissolution semble être plus dépendante de l'acidité, elle-même dépendante de la concentration, que les autres acides.

La concentration de 0,001M correspond à un rapport $n_{\text{acide}}/n_{\text{CdO}}$ de 0,5 ce qui signifie que la quantité des acides est deux fois plus faible que celle de CdO. En dépit de cela, la dissolution du solide en présence des acides citrique, lactique et acétique n'était pas négligeable comme le montre la figure VI.1. Cela peut indiquer que les protons ne sont pas les seuls responsables de la dissolution de l'oxyde de cadmium mais que les ligands (citrate, lactate et acétate) y participent également. Toutefois, dans le cas de l'acide ascorbique, le ligand ne semble pas être impliqué dans la dissolution du CdO étant donné qu'elle s'est arrêtée après la consommation de protons. D'un autre côté, on a également observé que les courbes de valeurs de pH enregistrés avec les acides citrique et ascorbique à 0,01M étaient différentes (Fig. VI.2) (2,96 et 3,82 enregistrés avec les acides citrique et ascorbique respectivement après 60 min), tandis que les courbes de la dissolution de CdO obtenus à cette même concentration (0,01M) étaient proches (Fig. VI.1c). Ainsi, malgré la différence de leurs acidités, l'acide ascorbique a été aussi efficace que l'acide citrique dans la dissolution de l'oxyde.

Selon la théorie de coordination, la dissolution des métaux et des oxydes métalliques est le résultat d'une interaction spécifique entre un soluté, comme un proton ou un ligand, et la surface solide. Dans cette étude, l'absence de réactivité de l'acide ascorbique à 0,001M a nécessité de connaître la spéciation de l'acide pour interpréter les résultats obtenus. L'acide ascorbique est un acide avec un groupe ène-diol bifonctionnel construit dans un cycle lactone hétérocyclique [17]. Ce n'est donc pas un acide carboxylique car il ne contient pas de groupements fonctionnels carboxyliques. Son caractère acide est dû à l'hydroxyle ène-diol.

La dissolution de CdO est normalement accompagnée par l'oxydation de l'acide ascorbique au cours de laquelle des électrons sont retirés du ligand pour donner le radical L-monoascorbate. Celui-ci peut subir des réactions d'oxydation et être oxydé en acide déshydroascorbique (DHA) [17] qui est considérée comme une espèce neutre comme le montre le schéma suivant. Ce caractère de réducteur est donc vite perdu lorsque l'acide est dans une forme très diluée.

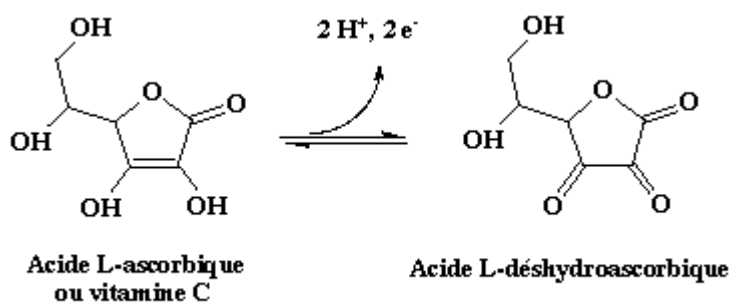


Fig.VI.9. Oxydation de l'acide ascorbique en DHA [18]

Ainsi, on peut supposer que dans notre cas, la réaction de dissolution de l'oxyde de cadmium avec l'acide ascorbique à 0,001M a été arrêtée à cause de la consommation rapide et totale de ses protons et l'oxydation de l'acide ascorbique en une espèce neutre qui a été adsorbée sur la surface solide. Cela corrobore les résultats d'une recherche trouvée dans la littérature dans laquelle les auteurs rapportent le fait que l'acide ascorbique peut jouer le rôle d'inhibiteur (écologique) de corrosion de l'acier doux. Le caractère inhibiteur est dû à la forme oxydée (DHA) de l'acide [19].

Parmi les quatre acides testés dans cette étude, l'acide citrique contient le plus grand nombre de groupements fonctionnels comme montré sur le tableau suivant et présente trois acidités tandis que les acides lactique et acétique sont des mono- acides. L'acide ascorbique présente également deux constantes d'acidité.

Tableau VI.1. Valeurs des constantes d'acidité des acides testés

Acide organique	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	3,14	4,77	6,39
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	4,10	11,79	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	3,86		
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	4,76		

La valeur de pK_{a1} de l'acide ascorbique est supérieure à celle de l'acide lactique ce qui devrait normalement le rendre plus faible dans la dissolution de l'oxyde. Cependant, c'est le contraire qui a été observé. Cela signifie que la dissolution de l'oxyde est plus dépendante de la

structure des ligands, des groupements fonctionnels qu'ils contiennent et des complexes qu'ils forment avec la surface du solide que de l'acidité du milieu.

La structure des complexes métal-ligand est importante car elle oriente soit vers un processus accélérateur ou inhibiteur de dissolution. Dans la littérature, il a été rapporté que les ligands efficaces sont ceux dont les groupements fonctionnels contiennent deux ou plusieurs donneurs d'oxygène et qui peuvent former des chélates mononucléaire bi- ou multidentés de surface [20]. La dissolution rapide des métaux en présence de ces composés est supposée être due à l'interaction de groupements fonctionnels avec les cations métalliques qui se traduit par la formation de structures cycliques stables à 5 ou 6 chaînons [21]. Pohlman et Mc Coll [22] ont démontré que les acides di- et tri-carboxyliques contenant des groupes fonctionnels hydroxyle dissolvent les métaux tel que Al, Mn, Fe plus rapidement que les composés organiques similaires avec d'autres groupements fonctionnels.

L'acétate et le lactate ont seulement un seul groupement carboxylique et forment ainsi des complexes monodentés à la surface du solide [23, 24]. Ainsi, ils donnent une densité inférieure d'électrons à l'atome métallique superficiel que les complexes bidentés. Cela peut expliquer la faiblesse de leur activité dans la dissolution de l'oxyde de cadmium. De plus, l'acétate est le ligand le plus pauvre en groupement fonctionnel par rapport aux autres acides ce qui explique les faibles rendements de dissolution obtenus.

Dans le processus de dissolution, les métaux en présence de lixiviant organiques peuvent former différentes structures en fonction de la nature du ligand de l'acide. En effet, le cadmium peut former plusieurs complexes de structures différentes en fonction du pH de la solution et de la nature du ligand: CDHL , CdH_3L_2 , Cd_2HL , Cd_2L , CDL , CdHL_2 , CdH_2L_2 , CdL_2 . La spéciation sera particulièrement compliquée pour les ligands avec un grand poids moléculaire et avec des groupements fonctionnels qui peuvent se protoner-déprotoner sur un large intervalle de pH. Ci-après le diagramme de spéciation de l'oxyde de cadmium avec l'acide citrique aux différentes concentrations testées. Nous nous sommes limitées à cet acide à cause de la difficulté de le tracer pour les acides lactique et ascorbique (logiciel manquant).

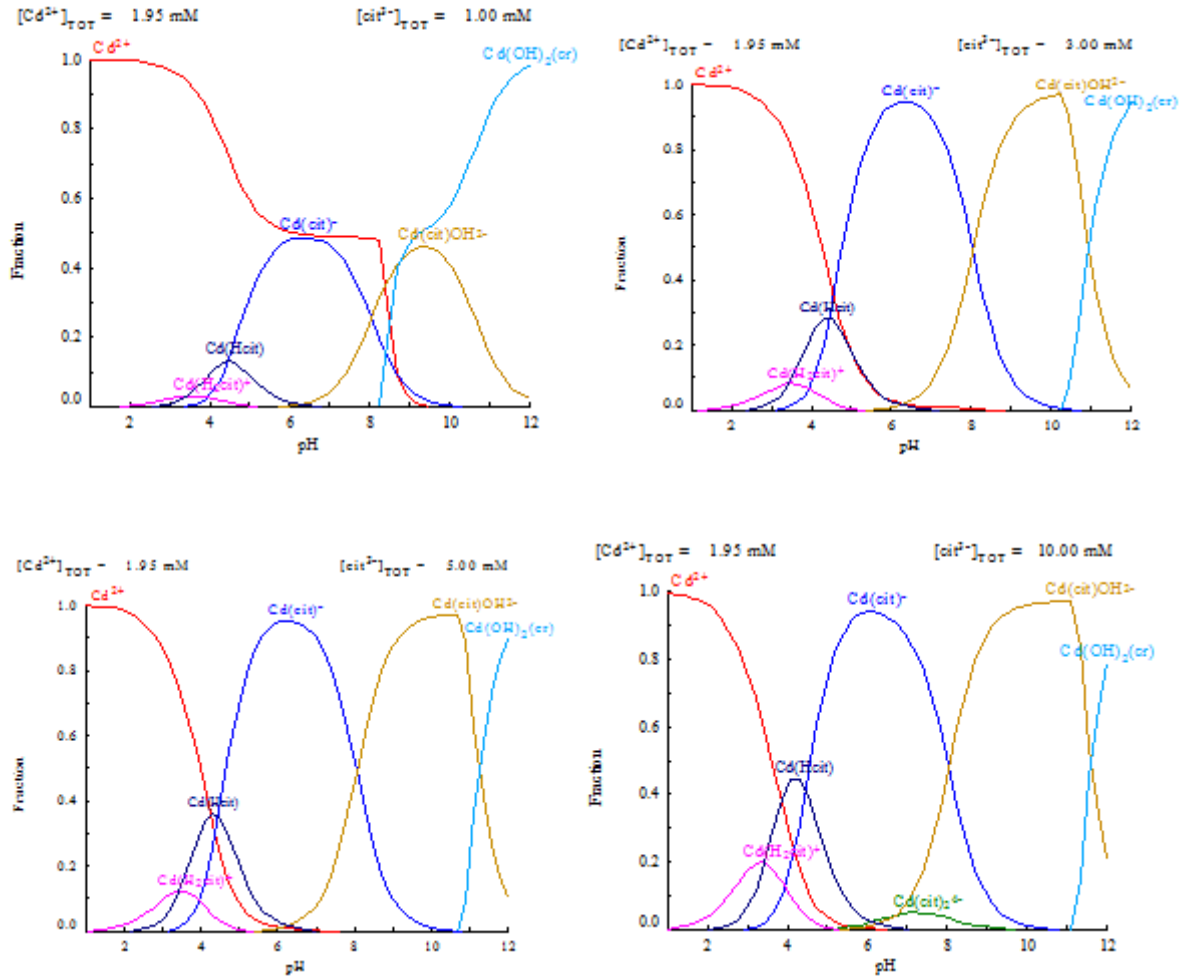


Fig.VI.10. Diagramme de spéciation de CdO en présence de l'acide citrique à différentes concentrations

Différents complexes peuvent se former en fonction de la concentration de l'acide citrique. En effet, si on prend la valeur du pH final de la solution après 60min avec chaque concentration de l'acide on trouve les espèces montrées sur le tableau VI.2.

Tableau VI.2. Espèces existants en fonction de la concentration de l'acide citrique après 60min de réaction

	C_{acide}	pH_{60min}	Espèces existantes
Réaction de dissolution CdO + C₆H₈O₇	0,001M	4,29	Cd ²⁺ >> Cd(Cit) > Cd(HCit) > Cd(H ₂ Cit) ⁺
	0,003M	3,68	Cd ²⁺ >> Cd(HCit) > Cd(H ₂ Cit) > Cd(Cit) ⁻
	0,005M	3,46	Cd ²⁺ >> Cd(HCit) > Cd(H ₂ Cit) > Cd(Cit) ⁻
	0,01M	2,97	Cd ²⁺ >> Cd(H ₂ Cit) > Cd(HCit)

IV. Conclusion

Les présents résultats montrent que l'acide citrique a remarquablement dissout l'oxyde de cadmium même à de faible concentration alors que l'acide ascorbique a eu un comportement plus versatile. En effet, à la concentration de 0,01M, il peut être aussi efficace que l'acide citrique dans la dissolution de l'oxyde de cadmium. Cependant trop dilué, il devient le moins performant des quatre acides. Ce comportement est probablement du au caractère réducteur du ligand ascorbate qui semble dépendre des conditions opératoires comme le pH de la solution. Les acides acétique et lactique ont certes faiblement dissout l'oxyde de cadmium, comparés à l'acide citrique, mais leur efficacité aux faibles concentrations comme 0,001M n'était pas nulle et s'est avérée meilleure que celle de l'acide ascorbique.

Il faut aussi remarquer que l'oxyde de cadmium est un solide très facile à dissoudre sous des conditions opératoires très modérées. Cette caractéristique le rend très dangereux du point de vue environnemental s'il se retrouve jeté dans la nature mais très intéressant du point de vue économique car il ne demandera pas des moyens drastiques pour sa récupération.

Références

- [1] Travel, R.P., 1989. Soil washing technologies for site remediation, Risk Reduction Engineering Lab, United State Environmental Protection Agency, Edison NJ.
- [2] Ahmad, I., Hayat, S., and Pichtel, J., 2005. Heavy metal contamination of soil: Problem and Remedies, Science Publisher, NH.
- [3] Lian, M., Linhui, L., Ying Xin, Z., Weiyun, L., Guanzhu, W., Sai ,Z., Ping ,G., 2013. Effects of dissolved organic matter on the desorption of Cd in freeze–thaw treated Cd-contaminated soils, *Chemistry and Ecology*, 1-11.
- [4] Vojtěch, E., Růžena, V., Martin, M., Ondřej, Š., Tomáš, G., Petr, D., 2009. Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids—Simulators of rhizospheric soil solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1264-1268
- [5] Neaman, A., Chorover, J., and L. Brantley, S., February 2005. Implications of the evolution of organic acid moieties for basalt weathering over geological time, *Am. J. Sci.* 305, 147-185.
- [6] Safarzadeh, M.S., Moradkhani, D., Ojaghi-Ilkhchi, M., 2009. Kinetics of sulfuric acid leaching of cadmium from Cd–Ni zinc plant residues, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 880-890
- [7] Bobrowska-Grzesik, E., Jakobik-Kolon, A., 2008. Leaching of cadmium and lead from dried fruits and fruit teas to infusions and decoctions, *Journal of Food Composition and Analysis* 21, 326–331.
- [8] Carballeda-Galicia, D.M., Castanedo-Pérez, R., Jiménez-Sandoval, O., Jiménez-Sandoval, S., Torres-Delgado, G., Zúñiga-Romero, C.I., 2000. High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 371,105-108.
- [9] Dakhel , A.A., 2008. Influence of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdO thin films, *Semiconductor Science and Technology*, 23, 055017–055022.
- [10] Ocampo, M., Fernandez, A.M. and Sebastian, P.J., 1993.Transparent conducting CdO films formed by chemical bath deposition *Semiconductor, Science and Technology*,8, 750–751.
- [11] Safa, A.A., 2014. Adsorption of NO on Pd and Pd₂ supported at the regular and defective CdO (001) surfaces: Density functional theory study, *Journal of Taibah University for Science* 81–18
- [12] Kamble, A.S., Pawar, R.C., Patil, J.Y., Suryavanshi, S.S., Patil, P.S., 2011. From nanowires to cubes of CdO: Ethanol gas response, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1035–1039.

- [13] Craig, L.P., Falah S.H., 2006. Surfactant-assisted growth of CdS thin films for photovoltaic applications, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24, 497-504.
- [14] Kamble, A.S., Pawar, R.C., Tarwal, N.L., More, L.D., Patil, P.S., 2011. Ethanol sensing properties of chemosynthesized CdO nanowires and nanowalls, *Materials Letters* 65, 1488-1491
- [15] Ginley, D., Coutts, T., Perkins, J., Young, D., Li, X., and Parilla, P., 2001. Next-Generation Transparent Conducting Oxides for Photovoltaic Cells: an Overview, *MRS Bull.*, 668
- [16] Benko, F.A., Koffyberg, F.P., March 1986. Quantum efficiency and optical transitions of CdO photo-anodes, *Solid State Communications*, 57, 901-903.
- [17] Martell, A.E., 1982. Chelates of ascorbic acid, formation and catalytic properties, *Advances in Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 153-178.
- [18] Yuan, J.P., Chen, F., 1998. Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution, *J. Agric. Food Chem.*, 46, 5078-5082
- [19] Ferreira, E.S., Giacomelli, C., Giacomelli, F.C., Spinelli, A., 2004. Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Materials Chemistry and Physics* 83, 129-134.
- [20] Stumm, W., February 1997. Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120, 143-166.
- [21] Martell, A.E., Calvin, M., 1952. *Chemistry of the metal chelate compound*, Prentice-Hall, Inc., New York.
- [22] Pohlman, A.A., Coll, J.G, M.C., 1985. Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids, *J. Env. Qual.* 15, 86.
- [23] Furrer, G., Stumm, W., September 1986. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1847-1860.
- [24] Stumm, W., 1987. *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, Ed., Wiley-Interscience, New York, 197.

Conclusion générale

Ce travail entre dans le cadre de la récupération des métaux à partir de déchets métalliques en utilisant une méthode hydrométallurgique. Les méthodes hydrométallurgiques sont utilisées pour extraire les métaux des minerais « hydrométallurgie primaire » mais aussi des déchets métalliques « hydrométallurgie secondaire » dans le cadre du recyclage. Ces traitements utilisent souvent des lixiviants très performants afin de mettre en solution les métaux ciblés. Il s'agit dans la plupart des cas d'acides minéraux comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Cependant, ces acides forts peuvent dissoudre les impuretés qui se retrouvent à la fin du procédé avec le matériau ciblé nécessitant par conséquent des post-traitements. Ces acides forts sont aussi utilisés sur des minéraux facilement solubles qui ne nécessitent que des conditions modérées pour leur mise en solution. Dans ces cas d'autres lixiviants peuvent être utilisés. Il s'agit d'acides organiques à faible pouvoir dissolvant mais qui donnent de bons rendements de dissolution. Cependant leur utilisation est très limitée à cause du manque de données théoriques sur le comportement des différents minéraux en leur présence. Dans ce travail il a été question de l'utilisation de lixiviants naturels pour la mise en solution de deux oxydes métalliques ; le ZnO et le CdO qui appartiennent à la catégorie des minéraux 'faciles' à dissoudre. A travers une approche expérimentale cette étude a eu pour but d'obtenir de nouvelles informations sur le comportement des oxydes étudiés avec ces acides organiques dans le cadre des procédés alternatifs de récupération des métaux.

La première partie a concerné le comportement de l'oxyde de zinc (ZnO) avec quatre acides organiques qui sont ; l'acide citrique $C_6H_8O_7$, acétique $C_2H_4O_2$, ascorbique $C_6H_8O_6$ et lactique $C_3H_6O_3$. Le but étant d'obtenir un maximum de dissolution dans un temps relativement court et sous des conditions opératoires les plus modérées possibles. Ce but a été atteint avec l'acide citrique qui a totalement dissout l'oxyde de zinc à 25°C après 90min à la concentration de 0,05M. Quelque soit les conditions opératoires utilisées la dissolution du ZnO va dans le sens : acide citrique > acide lactique > acide ascorbique > acide acétique.

La deuxième partie a concerné la lixiviation par l'acide citrique de l'oxyde de zinc supporté par l'alumine sous les mêmes conditions opératoires de température, vitesse d'agitation et rapport liquide/solide. Les résultats ont montré que les taux de dissolution obtenus étaient plus faibles. En effet, 90,4% de ZnO ont été dissout après une heure de réaction à 50°C. Ces différences dans les résultats peuvent être dues à la présence du support mais aussi aux conditions hydrodynamiques qui étaient différentes avec le zinc supporté.

Dans cette étude, il a été question du rôle des anions dans le processus de dissolution. En effet, les différences dans les résultats obtenus au cours de la dissolution de l'oxyde de zinc par les acides minéraux HCl, H₂SO₄, HNO₃ obtenus dans un précédent travail ont laissé supposer que les chlorures, sulfates et nitrates jouaient des rôles importants et différents au cours du processus de lixiviation. Pour cela, ces anions ont été ajoutés sous forme de sels (NaCl, Na₂SO₄ et NaNO₃) à l'acide citrique pour étudier leur effet sur la dissolution dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées avec l'acide citrique seul. Les résultats ont montré que ces anions ont eu un effet accélérateur qui va dans le sens Cl⁻ > NO₃⁻ >> SO₄²⁻.

Un deuxième oxyde métallique a été testé avec les quatre acides organiques. Il s'agit du CdO avec lequel les conditions opératoires optimales de sa dissolution ont été recherchées. Il ressort des résultats obtenus que l'efficacité des acides va dans le sens : acide citrique ≈ acide ascorbique > acide lactique > acide acétique sous la condition (C_{acide} > 0,001M). A la concentration de 0,001M leur efficacité dans la dissolution de CdO va dans le sens : acide citrique > acide lactique > acide acétique > acide ascorbique. Ainsi, l'acide ascorbique peut être aussi efficace que l'acide citrique ou être le moins performant des quatre acides en fonction des conditions utilisées. Ce comportement est dû à la réactivité du ligand ascorbate qui semble dépendre fortement des conditions de pH du milieu et de la concentration.

En conclusion, il ressort des résultats obtenus avec les deux oxydes métalliques que l'acide citrique semble être un lixiviant de choix. En effet, il suffit d'une faible concentration de cet acide à une température modérée pour avoir d'excellents rendements de dissolution. Son caractère d'acide tricarboxylique et la forte réactivité du ligand citrate semblent être à l'origine de son efficacité.

Ce très humble travail a concerné l'impact de l'environnement électrolytique sur la dissolution. En effet, jusqu'à aujourd'hui seuls les protons sont considérés comme potentiellement responsables du phénomène de dissolution alors que vraisemblablement et d'après les résultats obtenus, l'espèce anionique est tout aussi importante. La modélisation de la dissolution devrait donc tenir compte de la nature de l'espèce anionique tout en considérant les conditions hydrodynamiques afin d'aboutir à des modèles plus représentatifs de la réalité des réactions de dissolution.

Résumé

Une étude sur la récupération du ZnO à partir du catalyseur ZnO/Al₂O₃ par l'acide citrique a été réalisée. Cette étude entre dans le cadre de la récupération des métaux par une méthode hydrométallurgique à faible impact écologique. L'utilisation d'un lixiviant naturel permet de réduire les post-traitements et de protéger l'environnement. La recherche des conditions opératoires pour la récupération du ZnO à partir du catalyseur ont permis de trouver les résultats suivants ; avec une concentration de 0,05M et un rapport liquide/solide égale à 50mL/g, il est possible de dissoudre 90,4% de ZnO à 50°C. Ces conditions sont considérées comme très modérées de plus que le produit obtenu (citrate de zinc) peut être simplement séché et calciné dans un four pour récupérer le ZnO pur. Cette étude a montré aussi que le support en alumine n'avait pas d'effet notable sur les résultats de dissolution du ZnO. Trois autres acides ont été comparés à l'acide citrique dans la dissolution du ZnO. Il ressort des résultats que l'efficacité des acides va dans le sens : acide citrique>acide lactique>acide ascorbique>acide acétique. L'utilisation des mêmes acides pour la dissolution du CdO à permis de trouver que l'efficacité des acides va dans le sens : acide citrique≥acide ascorbique>acide lactique>acide acétique sous la condition ($C_{acide}>0,001M$). A la concentration de 0,001M leur efficacité dans la dissolution de CdO va dans le sens acide citrique>acide lactique>acide acétique >acide ascorbique.

Abstract

In this work the recovery of ZnO from ZnO/Al₂O₃ catalyst by citric acid was performed. This study enters in the framework of hydrometallurgical method with low ecological impact. In fact, the use of natural leaching reagents reduces post-treatment and protects the environment. The results have shown that under moderate conditions; concentration of acid 0.05M, liquid/solid ratio equal to 50 mL/g, it is possible to dissolve 90.4% of ZnO at 50°C. The obtained product (zinc citrate) may simply be dried and calcined in an oven to recover pure ZnO. This study also showed that the alumina support had no significant effect on ZnO dissolution. Three other organic acids were compared to citric acid in the dissolution of the ZnO. The results show that the effectiveness of the acids was in the order: citric acid> lactic acid> ascorbic acid> acetic acid. The same acids were used to dissolve CdO. The results have shown that their effectiveness was in order: citric acid≥ascorbic acid >lactic acid>acetic acid at a concentration>0.001M. At 0.001M the effectiveness in dissolving CdO was in order: citric acid>lactic acid>acetic acid> ascorbic acid.

الملخص

لقد أجريت دراسة استرجاع أكسيد الزنك من المحفز أكسيد الزنك مدعم بأكسيد الألمنيوم بواسطة حمض الستريك. هذه الدراسة هي جزء من استرجاع المعادن باستعمال المحاليل المائية مع تأثير بيئي منخفض. استخدام مرشح طبيعي مما يسمح بتقليل عمليات ما بعد المعالجة وبذلك حماية البيئة. وسمح للبحث عن الظروف العملية لاسترداد أكسيد الزنك من المحفز للعثور على النتائج التالية: مع تركيز الحمض 0.05M ونسبة المادة السائل بالنسبة للمادة الصلبة تساوي 50 مل / غ، فمن الممكن حل 90.4% من أكسيد الزنك في درجة حرارة 50° مئوية. وتعتبر هذه الشروط معتدلة جدا و بالإضافة إلى أن المنتج الذي تم الحصول عليه (سيترات الزنك) مع إمكانية تجفيفه و تكلينه ببساطة في الفرن لاسترداد أكسيد الزنك النقي. وأظهرت هذه الدراسة أيضا أن دعم الألومينا لم يكن لها تأثير كبير على نتائج انحلال أكسيد الزنك. وتمت مقارنة ثلاثة أحماض أخرى لحمض الستريك في حل من أكسيد الزنك. وأظهرت النتائج أن فعالية حامض يتماشى في الاتجاه الآتي: حمض الستريك < حمض اللبنيك < حمض الأسكوربيك < حمض الخليك. باستخدام نفس أحماض من أجل حل أكسيد الكاديوم وجدنا أن فعالية الأحماض هي كالآتي: حمض الستريك < حمض الأسكوربيك < حمض اللبنيك < حمض الخليك تحت شرط (تركيز الحمض < 0.001M). عند تركيز 0.001M, نلاحظ أن فعاليتهم في حل أكسيد الكاديوم تكون في الاتجاه التالي : حمض الستريك < حمض اللبنيك < حمض الخليك < حمض الاسكوربيك.