

# **UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des sciences de l'ingénieur**

**Département de chimie industrielle**

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

En Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

**ELIMINATION DES METAUX LOURDS**

**PAR ELECTROFLOTTATION**

**RÔLE DES ADDITIFS ET EFFET DU pH**

Par

**FODIL CHERIF Hanane**

Devant le jury composé de :

M.MOULAY Saâd	Professeur	U.S.D.Blida	Président
M.MOULAI-MOSTEFA Nadji	Professeur	U.Y.F.Médéa	Examineur
Mme. BOUCHENAF A Naima	M.C.A	U.S.D.Blida	Examinatrice
M.KHELIFA Abdellah	Professeur	U.S.D.Blida	Rapporteur

Blida, 2012

## RESUME

L'un des objectifs de ce présent travail est , en premier lieu , étudier lors de l'électroflottation ,l'effet du pH sur le mécanisme de précipitation ,et plus particulièrement sur la germination et la floculation , des ions  $\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Ni}^{+2}$  en solution, et en deuxième lieu , analyser l'effet d'ajout de certains additifs, sur le rendement d'élimination du cuivre et du nickel, et plus particulièrement dans le but de réduire l'écart entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux, et ça dans une plage de pH faible.

Cinq additifs, ont été choisis, la bentonite sodique, pour son pouvoir adsorbant, la chaux éteinte pour son pouvoir alcalin, deux tensioactifs anioniques, l'un obtenu par sulfonation du pétrole brut et l'autre du platformat, ils ont joué le rôle d'agent de surface entre bulles et particules, quant au cinquième additif c'est un ammonium quaternaire de solvant léger. Les résultats obtenus montrent une augmentation du rendement d'élimination en fonction de la concentration d'additif introduite en solution jusqu'à une concentration optimale au-delà de laquelle le rendement diminue. Pour l'élimination du cuivre, la concentration optimale de bentonite est de 20 mg/L, en revanche pour le nickel, la concentration optimale est de 50 mg/L. L'ajout de faibles concentrations de chaux éteinte, de l'ordre de 1mg/L, a influé directement sur le pH de la solution, et plus particulièrement sur la précipitation et la flottation des ions  $\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Ni}^{+2}$ .

Une comparaison des performances des cinq additifs utilisés, sur l'élimination du cuivre et du nickel par électroflottation a montré que l'ajout de tensioactifs anioniques, et plus particulièrement ceux obtenus à partir du pétrole brut, donne le meilleur rendement d'élimination, et qui atteint les 99%.

## Abstract

One objective of this present work is, first, to study at the electroflotation, the effect of pH on the mechanism of precipitation, especially on the germination and flocculation of metal ions in solution, the second objective is to analyze the effect of addition of certain additives on the removal efficiency of copper and nickel, and especially to reduce the gap between the theoretical predictions and experimental results, and that in the range of low pH.

Five additives were selected, the sodium bentonite for adsorbing power, slaked lime for alkaline power, two anionic surfactants, one gotten by sulfonation of the crude oil and other by sulfonation of platformat, they have played the role of surfactant between bubbles and particles, about the fifth additives, cationic surfactants which are a quaternary ammonium of light solvent. There was an increase in removal efficiency with increasing the additive concentration in solution up to an optimum concentration beyond which the yield decreases. For removal of copper, the optimum concentration of bentonite is 20 mg/ L, for the removal of nickel; the optimal concentration is 50mg /L. The addition of low concentrations of slaked lime, about 1mg/L, has directly affected the pH of the solution, especially the flotation and precipitation of  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Ni}^{+2}$  ions.

A performance comparison of the five additives, on the elimination of copper and nickel by electroflotation showed that the addition of anionic surfactants, especially those synthesized from crude oil, gives the best removal efficiency, which can reach 99%.

## مـلـخـص

إن أهم أهداف هذا العمل المقدم أولاً دراسة تأثير الـ pH أثناء مرحلة الكهروتعويم على آلية الترسيب و خاصة على تكتل و تلبد الأيونات  $\text{Cu}^{+2}$  و  $\text{Ni}^{+2}$  في المحلول. الهدف الثاني هو دراسة تأثير بعض المواد الفعالة المضافة على نسبة إزالة النحاس و النيكل و بوجه أخص لتقليص الفارق بين التنبؤات النظرية و النتائج التجريبية, و هذا كله في وسط ذو pH منخفض.

تم اختيار خمسة مواد مضافة : البنتونيت الصودية لقدزتها على حبس الأيونات, الكلس لخاصته القلوية, مادتين ذوات نشاط سطحي سالب, حصل على الأولى بـ sulfonation البترول الخام و الثانية من (PF) platformat, و اللتين لعبتا دور العامل السطحي بين الفقاعات و الجزيئات, و الخامس هو الأمنيوم الرباعي لمحلال خفيف.

حدثت زيادة في فعالية الإزالة مع زيادة تركيز المادة الفعالة المضافة في المحلول إلى نسبة مثالية, يأخذ المردود بالتناقص إذا ما تم تجاوزها. للقضاء على النحاس يكون التركيز الأمثل للبنتونيت هو 20 ملغ/ لتر, للتخلص من النيكل يكون التركيز الأمثل للبنتونيت هو 50 ملغ/ لتر. أثرت إضافة تركيزات خفيفة من الكلس مباشرة على الـ pH و خاصة على ترسيب أيونات  $\text{Cu}^{+2}$  و  $\text{Ni}^{+2}$ .

أثبتت مقارنة فعالية المواد المضافة الخمس المستعملة في التخلص من النحاس و النيكل بتقنية الكهروتعويم أن إضافة المواد ذات النشاط السطحي السلبى و خاصة المستخلصة من البترول الخام تعطي أعلى نسب إقصاء و التي عادت 99 %.

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire génie chimique, sous la direction de Monsieur A.KHELIFA, Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, à qui j'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour m'avoir permis de préparer mon mémoire dans de meilleures conditions. Je voudrais le remercier pour son aide, ses conseils, ces encouragements, la patience qu'il m'a accordé tout au long de ces années et de m'avoir donné une chance de profiter de son expérience.

Mes plus sincères remerciements vont à Madame H.Hamitouche, Maître assistante classe A à l'Université Saad Dahleb de Blida, pour son soutien moral, son aide précieuse, sa disponibilité, ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail., je lui souhaite beaucoup de courage et j'espère qu'elle soutiendra bientôt sa thèse.

Je suis honorée par la présence de Monsieur S.MOULAY, professeur à l'université Saad Dahleb de Blida, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie Monsieur N. MOULAI-MOSTEFA, Professeur à l'université de Yahia Farés Médéa, de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury, afin d'apporter son avis sur ce travail.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Madame BOUCHENAFI, Maître de conférences à l'université Saad Dahleb de Blida, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail, et de m'avoir permis de profiter de ses connaissances.

Mes remerciements vont également à ma famille, qui m'a soutenue tout au long de ce parcours, sans oublier ma mère, et mes deux sœurs. Sans oublier ma belle-famille ; ma belle-mère, pour ses encouragements, mes deux belles sœurs « Leila » et « Zahira », à mes beaux frères « Fateh », « Djamel », « Ali ». Je tiens également à remercier, mon frère, vivant en France, qui nous manque beaucoup, et qui j'espère rentrera bientôt.

## **SOMMAIRE**

RESUME	02
REMERCIEMENTS	05
SOMMAIRE	07
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	09
INTRODUCTION	13
1. POLLUTION AQUEUSE	16
1.1. Types de pollution aqueuse	16
1.2. Sources d'émission	18
1.3. Effet du cuivre et nickel sur la santé et l'environnement	20
1.4. Techniques conventionnelles de traitement des rejets liquides	22
1.5. Techniques électrochimiques de traitement des effluents de l'industrie de métallurgie	23
2. FLOTATION-ELECTROFLOTTATION	29
2.1. Définition de la flottation	29
2.2. Réactifs de flottation	30
2.2.1. les Collecteurs	31
2.2.2. les moussants	33
2.3. Paramètres affectant la flottation	33
2.3.1. Longueur de la chaîne des surfactants	34
2.3.2. La concentration des surfactants	34
2.3.3. Le pH	34
2.3.4. Le temps de résidence de la pulpe	35
2.4. Electroflottation	35
2.4.1. Principe	35
2.4.2. Mécanisme de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène	36
2.4.3. Réacteurs d'électroflottation	37
2.4.4. Facteurs influençant l'électroflottation	40
2.5. Etude bibliographique sur l'électroflottation	41
2.5.1. Historique	41
2.5.2. Influence du pH sur l'électroflottation	43
2.5.3. Additifs et électroflottation	45
3. PROCEDURE EXPERIMENTALE	47
3.1. Produits utilisés	47
3.2. Dispositif expérimental	48
3.3. Nature et disposition des électrodes	48

3.4. Démarche expérimentale	49
3.5. Technique d'analyse	49
3.6. Principe de l'ICP	49
3.6.1. Composition d'un spectromètre ICP	50
3.7. Description et origine des additifs utilisés	54
4. RESULTATS ET DISCUSSION	58
4.1. Elimination du cuivre et nickel en absence d'additifs	58
4.1.1. En fonction du temps d'électrolyse	58
4.1.2. Le rôle du pH	60
4.2. Elimination du cuivre et nickel avec additif	65
4.2.1. En présence de « bentonite sodique »	65
4.2.2. En présence « d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ »	69
4.2.3. En présence de « sulfonâtes de pétrole SPB »	70
4.2.4. En présence de « sulfonâtes de platformat SPF »	74
4.2.5. Comparaison entre SPB et SPF	76
4.2.6. En présence « d'ammonium quaternaire de solvant léger AQSL»	78
CONCLUSION GENERALE	82
APPENDICES	85
A. Liste des symboles et abréviation	85
REFERENCES	86

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Cycle géochimique simplifié des métaux lourds.	19
Figure 1.2. Schéma de la séquence précipitation/coagulation / floculation lors de traitement conventionnel des métaux lourds.	22
Figure 1.3. schéma de la technologie d'élimination des cyanures et métaux lourds des rejets de galvanoplastie	23
Figure 1.4. schéma représentant une cellule d'électrochloration	25
Figure 1.5. Cellule élémentaire d'électrodialyse du type épuration-reconcentration	27
Figure 1.6. Procédé d'électrocoagulation et electroflottation	28
Figure 2.1. Schéma de fixation des particules à surface hydrophobe sur les bulles d'air	29
Figure 2.2. Mode d'action d'un collecteur	32
Figure 2.3. Mode d'action d'un moussant	33
Figure 2.4. Schéma représentant un dispositif d'électroflottation	35
Figure 2.5. Electroflottation avec un système fluidisé	38
Figure 2.6. Electroflottation avec des cloisons intrinsèques	39
Figure 2.7. Courant d'eau-gaz dans une unité d'électroflottation	39
Figure 3.1. Photo du dispositif expérimental	48
Figure 3.2. Photographie d'un plasma d'argon	50
Figure 3.3. Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP	51
Figure 3.4. Photographie représentant le système d'introduction de l'échantillon	51
Figure 3.5. Schéma de principe du système optique par dispersion croisée	53

Figure 3.6. Schéma de principe du détecteur à tube photomultiplicateur	54
Figure 3.7 La structure en feuillet des phyllosilicates	55
Figure 3.8. Représentation d'un tétraèdre en silicium (a) et (b).	55
Figure 4.1. Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du temps à différents pH initiaux.	58
Figure 4.2. Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du temps à différents pH initiaux.	58
Figure 4.3. Variation du taux d'élimination théorique du cuivre en fonction du pH	62
Figure 4.4. Variation du taux d'élimination théorique du nickel en fonction du pH	62
Figure 4.5. Comparaison entre le taux d'élimination théorique et expérimental (maximal) du cuivre en fonction du pH.	64
Figure 4.6. Comparaison entre le taux d'élimination théorique et expérimental (maximal) du nickel en fonction du pH	64
Figure 4.7. Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH, et de la concentration de bentonite	66
Figure 4.8. Variation du taux d'élimination du cuivre, en fonction de la concentration de bentonite, à pH faible.	66
Figure 4.9. Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH, et de la concentration de bentonite.	68
Figure 4.10. Variation du taux d'élimination du nickel en fonction de la concentration de bentonite, à de faible pH.	68
Figure 4.11. Variation du pH, et du taux d'élimination du cuivre en fonction de la concentration de chaux.	69
Figure 4.12. Variation du pH, et du taux d'élimination du nickel en fonction de la concentration de chaux.	70

Figure 4.13. Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH et de la concentration du SPB.	71
Figure 4.14. Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH, à différentes concentrations de SPB.	72
Figure 4.15. Variation du taux d'élimination du nickel en fonction de la concentration du SPB, des pH faibles.	72
Figure 4.16. Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction de la concentration du SPB, à des pH faibles.	73
Figure 4.17. Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH et de la concentration du SPF.	75
Figure 4.18. Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH et de la concentration du SPF.	75
Figure 4.19. Variation du taux d'élimination du cuivre à de faible pH, en fonction de la concentration du SPF.	76
Figure 4.20. Variation du taux d'élimination du nickel à de faibles pH, en fonction de la concentration du SPF.	77
Figure 4.21. Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH, comparaison entre SPB et SPF.	77
Figure 4.22. Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH, Comparaison entre SPB et SPF.	78
Figure 4.23. Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH, et de la concentration optimale de l'AQSL.	79
Figure 4.24. Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH, et de la concentration optimale de l'AQSL.	80
Figure 4.25. variation du taux d'élimination du cuivre à de faible pH, en fonction de la concentration de l'AQSL	80

Figure 4.26. variation du taux d'élimination du nickel à de faible pH, en fonction de la concentration de l'AQSL	81
Tableau 1.1. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels en Algérie (décret 2006)	17
Tableau 2.1. Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de flottation	31
Tableau 2.2. Diamètres moyens des bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène produites par diverses électrodes et sous diverses densités de courant à pH 9	40
Tableau 2.3. pH de précipitation des métaux en fonction du types de précipitant (N : soude caustique, K : chaux, S : carbonate de soude)	45
Tableau 3.1. Réactifs utilisés avec leurs puretés, origine, emploi	47
Tableau 3.2. Données sur les longueurs d'onde utilisées en ICP, pour analyse du cuivre et nickel	49

## INTRODUCTION

L'industrialisation a pu s'imposer comme source de solutions à tous nos tracas quotidiens, en revanche les conséquences sur l'environnement n'en demeurent pas moins désastreuses. Les activités humaines, qui engendrent les effluents industriels et municipaux ont augmenté le flux de métaux lourds dans les eaux souterraines et de surfaces, et sont devenu parmi les principales préoccupations environnementales, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables, et sont ainsi accumulés par les organismes vivants. Les métaux tels que,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ , sont essentiels pour les plantes et les animaux, mais lorsqu'ils sont présent en excès, ils peuvent devenir extrêmement toxiques [1].

Parmi ces métaux lourds on trouve le nickel qui, une fois relâché dans l'environnement, est absorbé par les sédiments et les particules du sol, et devient par conséquent immobile, et assimilable par les plantes [2]. L'absorption du nickel à des quantités trop importantes peut développer un cancer des poumons, et du larynx. La concentration maximale admissible de nickel dans les effluents ne doit pas dépasser 2 mg/L [3].

Le cuivre est également un métal lourd qui a des effets négatifs sur l'environnement. Ses composés solubles, rejetés en général suite à des applications agricoles, constituent la plus grande menace pour la santé humaine [4]. Une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur [5].

Il est donc nécessaire de diminuer la concentration de ces métaux lourds à leurs limites admissibles, avant leur rejet dans l'environnement. Pour cela, de nombreuses techniques ont été utilisées telles que l'adsorption sur charbon actif [6], précipitation et filtration [7], etc. Cependant, ces techniques se sont révélées inefficaces ou très coûteuses lorsque la concentration de ces métaux lourds est faibles [6]. C'est ainsi que de nouvelles techniques efficaces et plus économiques ont vu le jour.

En raison de sa simplicité et de son efficacité, l'électroflottation peut être considérée comme une technique de purification potentielle pour éliminer les espèces toxiques présentes dans les effluents, via l'électrogénération de bulles de gaz (Hydrogène et oxygène) au niveau des électrodes. Cette technique permet la précipitation d'hydroxydes de métaux polluants par alcalinisation, et leur transport ultérieur à la surface par flottation [8,9]. Le principal avantage de cette technique par rapport aux techniques traditionnelles de séparation par flottation, est d'une part, la production de gaz de bonne qualité, et d'autre part, la surveillance éventuelle de la taille et la distribution des bulles formées [10,11].

Khelifa et al (2005), ont utilisé l'électroflottation pour l'élimination du cuivre et du nickel, émanant des effluents de galvanoplastie, des taux d'enlèvement de 98% ont été trouvés, et cela pour des concentrations initiales de 100 mg/L [12]. Ainsi afin d'améliorer l'efficacité de cette technique, une optimisation des différents paramètres jugés importants a été envisagée [13,14] parmi lesquels on trouve le pH, considéré par G.Chen (2004) comme le plus important et le plus influent sur le procédé d'électroflottation [15]. Le pH subit des variations à cause de la capacité tampon que l'on prête au procédé de l'EF et qui est due à l'équilibre entre la production et la consommation d'ions  $\text{OH}^-$ . Ces mêmes variations du pH jouent un rôle prédominant sur le mécanisme de précipitation, et plus particulièrement sur la germination et la floculation, des ions métalliques en solution. En effet une taille optimale des floes est nécessaire pour obtenir un rendement d'élimination maximal. L'influence du pH agit aussi sur la taille des bulles d' $\text{O}_2$  et d' $\text{H}_2$  [16].

Aussi, par rapport aux prévisions théoriques, l'élimination des métaux lourds par EF, dans la pratique enregistre un retard qu'il serait possible de rattraper par l'ajout d'une quantité très faible de certains additifs, lesquels agissent, soit comme promoteurs de précipitation, d'agrégation et/ou de floculation, soit comme agent de surface en favorisant le contact bulle/particule. C.Y.Hu et al (2005), ont constaté que l'ajout de tensioactifs, au procédé EF/EC, pour le traitement des rejets de galvanoplastie, réduisait considérablement le temps de rétention [17]; aussi les tensioactifs ont été utilisés dans les procédés de flottation à air dissous, afin de réduire la taille des bulles, et augmenter les rendements d'élimination.

Cependant, l'ajout d'autres types d'additifs (d'adsorbants ou de précipitant) au procédé d'électroflottation, n'est que très rarement abordé par la majorité des articles publiés traitant des procédés d'électroflottation.

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'analyser d'abord l'effet du pH et l'influence ensuite de cinq additifs utilisés, il s'agit de: la bentonite sodique, la chaux éteinte, des tensioactifs anioniques et un tensioactif cationique (synthétisés au niveau de notre laboratoire) sur les rendements d'élimination du cuivre et du nickel, en faisant varier le pH, et la concentration de l'additif.

Ce mémoire est réparti en deux parties : La première partie est théorique, elle comporte trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre, est une synthèse bibliographique sur la pollution aqueuse, organique et minérale ; c'est cette dernière qui est mise en avant, en citant l'impact des métaux lourds sur la santé et l'environnement, et plus particulièrement du cuivre et du nickel.
- ❖ Le deuxième chapitre, commence par un aperçu sur la flottation, comme méthode de traitement, les différents réactifs de flottation, et sur le mode d'action de chacun sur le procédé de flottation, pour passer à l'électroflottation, et les différents paramètres influençant le procédé et en fin terminer ce chapitre par une étude bibliographique sur l'électroflottation.

La deuxième partie est expérimentale, elle est composée de deux chapitres :

- ❖ Le troisième chapitre montre la procédure expérimentale adaptée et les méthodes d'analyses utilisées.
- ❖ Dans le quatrième chapitre nous présenterons les résultats obtenus sur l'étude de l'effet des additifs, tels que la bentonite et les tensioactifs, sur le rendement d'élimination du cuivre et du nickel, par électroflottation, et par la suite pouvoir déterminer l'additif optimal.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale ainsi que les perspectives envisageables pour la poursuite de cette étude.

# CHAPITRE 1

## METAUX LOURDS ET POLLUTION AQUEUSE

Les émissions aqueuses industrielles peuvent contenir de la pollution organique ou minérale, et des matières en suspensions, diverses matières organiques (produits azotés ou phosphorés), des produits toxiques, elles émanent des industries agro-alimentaires, papeterie, des industries extractives, minérales, mécaniques et traitements de surface [18].

Le tableau 1.1, nous donne un aperçu sur les nouvelles réglementations concernant les rejets industriels, qui sont de plus en plus strictes.

### 1.1 .Types de Pollution aqueuse :

#### 1.1 .1 .polluants organique :

La pollution organique réfère aux substances polluantes contenant du carbone (exemple le PCB « biphenilpolychlorique », substance qui se dégrade très lentement, et très toxique à long terme).

On emploie aussi ce terme pour identifier les pollutions contenant de la matière organique (fécales, boues, résidus de bois, etc...), celles-ci s'appellent les matières organiques biodégradables.

En milieu aqueux, cette pollution organique engendre une diminution de la teneur en oxygène dissous, due à la décomposition de la matière organique par les bactéries ; les organismes aquatiques vont donc en souffrir, l'oxygène dissous étant consommé il ne reste place que pour la dégradation anaérobie, qui libère des gaz toxiques et nauséabonds [18].

**Tableau 1.1.** Valeurs limites des paramètres de rejets d’effluents liquides industriels en Algérie (selon décret 2006) [19].

Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs Limites d’anciennes installations
Température	°C	30	30
pH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
MES (matières en suspension)	mg/L	35	40
Azote Kjeldahl	mg/ L	30	40
Phosphore total	mg/ L	10	15
DCO (demande chimique en oxygène)	mg/ L	120	130
DBO <sub>5</sub> ( demande biologique en oxygène)	mg/ L	35	40
Aluminium	mg/ L	3	5
Substances toxiques bioaccumulables	mg/ L	0,005	0,01
Cyanures	mg/ L	0,1	0,15
Fluor et composés	mg/ L	15	20
Indice de phénols	mg/ L	0,3	0,5
Hydrocarbures totaux	mg/ L	10	15
Huiles et graisses	mg/ L	20	30
Cadmium	mg/ L	0,2	0,25
Cuivre total	mg/ L	0,5	1
Mercure total	mg/ L	0,01	0,05
Plomb total	mg/ L	0,5	0,75
Chrome Total	mg/ L	0,5	0,75
Etain total	mg/ L	2	2,5
Manganèse	mg/ L	1	1,5
Nickel total	mg/ L	0,5	0,75
Zinc total	mg/ L	3	5
Fer	mg/ L	3	5
Composés organiques chlorés	mg/ L	5	7

### 1.1.2. Polluants minéraux :

L’industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons :

- pour le transport de matières premières,

- pour l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, entre autres
- et pour les possibilités de rejets des effluents industriels.

En effet l'eau des fleuves, des rivières, des canaux, de la mer, a longtemps été « l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets, aussi les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments en traces par la coexistence de deux phénomènes de bioaccumulation et de biomagnification : les éléments en traces se concentrent au fur et à mesure des absorptions dans la chaîne alimentaire (eau → plancton → poisson herbivore → poisson carnivore → homme).

Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation). D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume, compte tenu de l'importance des débits d'eau.

## 1.2. Sources d'émission

### 1.2.1. Sources naturelles

Les métaux lourds, comme tout minéral, sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Les métaux lourds en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, qui peut provenir de très loin (plomb dans les glaces des pôles).

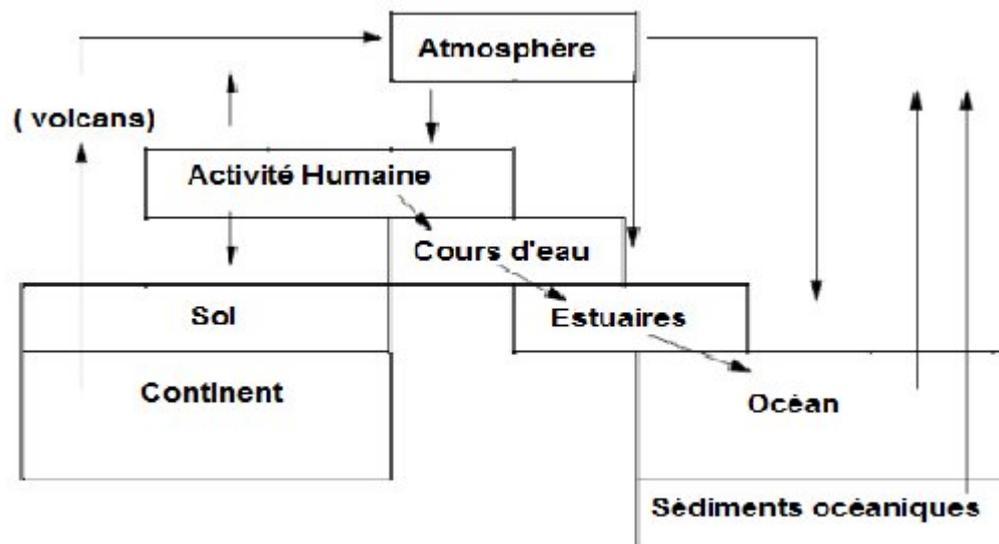
En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables en climat tempéré. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support, une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique, une autre partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau.

Les gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions :

- l'exploitation des mines,
- l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,

- les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds,
- les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1400 tonnes de cadmium, et 18 à 27 milles tonnes de cuivre.

Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan



**Figure 1.1.** Cycle géochimique simplifié des métaux lourds.

## 1.2 2 Les sources anthropiques

Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres éléments.

Les rejets physiques concernent essentiellement le plomb, et dans une moindre mesure, le cadmium. Ils sont dus à deux phénomènes : d'une part, l'activité métallurgique et minière ; d'autre part, les rejets sont liés au sort des produits en fin de vie, chargés en plomb. C'est le cas des batteries d'automobiles. Chaque année,

7,5 millions de batteries sont remplacées ou abandonnées, soit 75 milles tonnes de plomb.

Les rejets atmosphériques concernent tous les métaux et représentent des masses importantes qui se chiffrent par dizaines (mercure, arsenic, cadmium), par centaines (chrome) ou par milliers de tonnes (plomb). Les émissions atmosphériques de métaux lourds ont diminué de 50 % entre 1990 et 1998 passant de 7,356 tonnes à 3,336 tonnes en 1998, dont près de la moitié pour le zinc, et un peu plus du tiers pour les trois métaux considérés.

### 1.3. Effet du cuivre et du nickel sur la santé et l'environnement

#### 1.3.1. Le cuivre [1]

Le cuivre (Cu) est présent à l'état naturel dans la roche, le sol, les plantes, les animaux, l'eau, les sédiments et l'air. Le cuivre est souvent présent sous forme de minéraux, et les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les oxydes et les carbonates.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, par contre, le cuivre peut parcourir de longue distance, que ce soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejetés lors de son application dans l'agriculture.

Une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux.

### 1.3.2. Le nickel [20]

Le nickel est une substance que l'on retrouve dans le milieu naturel, essentiellement dans les minerais sulfurés extraits des sous-sols et dans les minéraux silicatés se trouvant en surface.

Dans l'environnement, le nickel est surtout combiné à l'oxygène (oxydés) et au soufre (sulfures). C'est un métal blanc brillant et dur, utilisé couramment pour fabriquer des alliages de métaux solides et durables. On le retrouve dans de nombreux objets courants, comme les casseroles inoxydables, les pièces de monnaie et les piles rechargeables. Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets. ; Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. Il faut en général un certain temps pour éliminer le nickel de l'air. Le nickel peut aussi finir dans les eaux de surfaces quand il est présent dans les eaux usées.

La part la plus importante du nickel relâchée dans l'environnement est absorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines.

Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Le chocolat et les graisses sont connus pour en contenir des quantités importantes. Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. En effet, on sait que les plantes assimilent le nickel ; aussi on peut trouver le nickel dans les détergents.

L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir les conséquences suivantes:

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate.
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz.
- Embolies pulmonaires.
- Echec respiratoire.

- Echech de naissance.
- Asthme et bronchite chronique.
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux).
- Problèmes cardiaques.

#### 1.4. Techniques conventionnelles de traitement des rejets liquides

##### 1.4.1. Epuration chimique

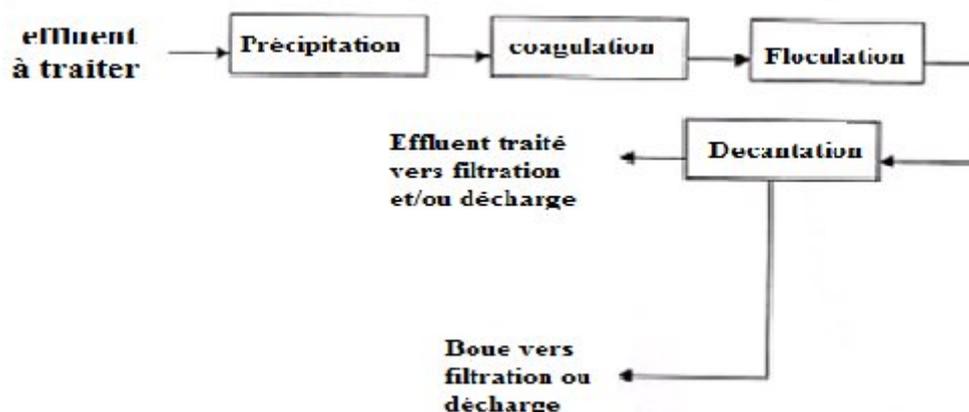
##### 1.4. 1. 1. Neutralisation et précipitation des métaux lourds [21]

Par suite de la très forte action toxique exercée par les eaux acides sur tous les organismes vivants, il est généralement prescrit de neutraliser les eaux résiduaires à un pH d'environ 7,5 à 8,5 avant de les rejeter dans l'émissaire.

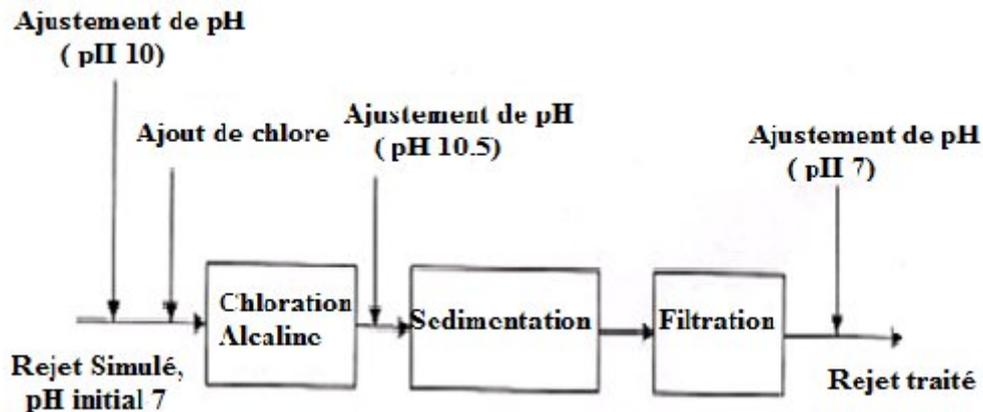
La neutralisation des eaux résiduaires répond à deux critères:

- Elle doit amener les eaux résiduaires à un pH ne présentant pas de danger pour les processus biologiques
- La neutralisation doit convertir les métaux lourds toxiques dissous en hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques, ce qui permet de les éliminer des eaux résiduaires.

La deuxième technique d'épuration chimique la plus utilisée est la précipitation ; car des quantités énormes des eaux issues des procédés de traitement de surfaces, contiennent des niveaux élevés de métaux lourds ( $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  ...) [22]. Ces ions potentiellement toxiques sont traités par cette méthode souvent associé à la coagulation-floculation, selon la Figure 1.2.



**Figure 1. 2.** Schéma de la séquence précipitation/coagulation / floculation lors de traitement conventionnel des métaux lourds [23].



**Figure 1. 3.** Schéma de la technologie d'élimination des cyanures et métaux lourds des rejets de galvanoplastie [24].

Aussi, les effluents industriels contenant des métaux lourds et des cyanures doivent subir un traitement pour l'élimination simultanée des métaux et des cyanures avant leur décharge (Figure 1.3). Les méthodes conventionnelles des traitements de tels rejets font intervenir une chloration alcaline pour la destruction des cyanures, suivie d'un ajustement de pH pour la précipitation des métaux et puis une élimination du précipité par une méthode de séparation solide/liquide.

Avec l'avancée technologique et la forte production d'effluents, il est devenu très coûteux d'utiliser le traitement classique, et ça vu les grandes quantités de produits chimiques qu'on doit ajouter, aussi bien pour ajuster le pH, ou bien pour coaguler ou flocculer ; l'autre inconvénient est l'utilisation de sels métalliques qui engendrerait une acidification de l'eau traitée [25].

De ce fait de nouvelles techniques de traitement ont vu le jour ; parmi elles les procédés électrochimiques.

### 1.5. Techniques électrochimiques :

L'électrochimie étant basée sur le transfert d'électrons, cette technique respecte l'objectif environnemental par le caractère « réactif propre » de l'électron.

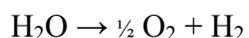
Plusieurs techniques électrochimiques sont utilisées pour le traitement des effluents industriels, parmi eux :

### 1.5.1 Procédés d'oxydation électrochimique :

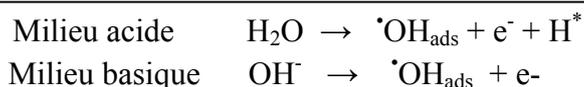
Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces réactives, qui peuvent oxyder instantanément la plupart des composés organiques, de nombreuses études se sont focalisées sur son rôle d'oxydant dans l'environnement. Il a par exemple été démontré récemment que le radical  $\cdot\text{OH}$  était l'oxydant clés lors de l'application de certaines techniques de traitement des eaux, notamment par ozonolyse [26].

#### 1.5.1.1 Formation électrochimique des radicaux $\cdot\text{OH}$ :

Les procédés électrochimiques effectués en milieu aqueux passent souvent par l'électrolyse de l'eau, c'est-à-dire la décomposition de celle-ci en oxygène du coté anodique et en hydrogène du côté cathodique, selon la réaction globale :



Le dégagement d'oxygène est en fait une suite de réactions généralement très compliquées et encore mal connues. Le mécanisme réactionnel dépend de la nature de l'électrode utilisée. Cependant, il a été mis en évidence que la première étape de la décharge anodique de l'eau passe par la formation du radical hydroxyle, et ce quel que soit le type d'électrode [27]. Il est à noter que, contrairement à la formation chimique des  $\cdot\text{OH}$ , où les radicaux sont libres dans un milieu de phase homogènes, les radicaux sont spontanément adsorbés à la surface de l'électrode, lors de leur formation électrochimique. Ainsi, dans les deux conditions de pH, nous avons :

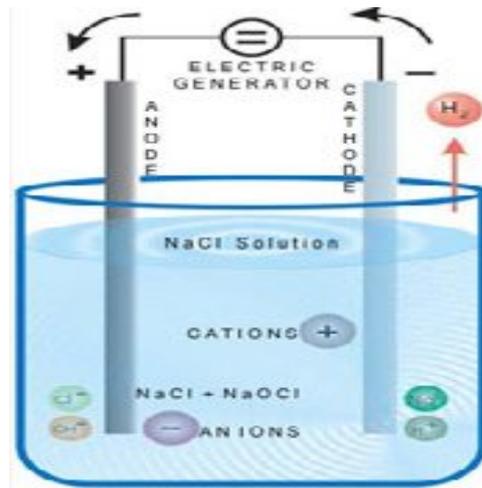


Les  $\cdot\text{OH}$  sont des espèces connues comme les plus oxydantes et depuis peu suscitent un vif intérêt en biochimie. Elles sont capables en effet de réagir sans distinction avec n'importe quelle protéines ou biomolécule, ouvrant ainsi un large créneau d'application dans le domaine biomédical [28].

Un rapide survol, cependant, de la littérature permet de constater de grandes incertitudes au niveau de la valeur du potentiel Redox du couple ( $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ ). Alors que certaines sources la donnent aux alentours de 2,0 V (vs. NHE) [29], le « Handbook of Chemistry and Physics », propose une valeur de 1,4 V (vs. NHE), pour le même couple.

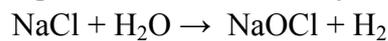
### 1.5.2. Electrodesinfection (electrochloration) :

Le principe de l'électrochloration, fait appel aux lois classiques de l'électrolyse, de solutions salines diluées. En effet, lorsqu'on fait passer un courant continu aux deux bornes des électrodes plongées dans une solution salée (eau de mer, ou solution synthétique de NaCl) on observe une réaction chimique au niveau de chaque électrode (figure 1.4) [30].

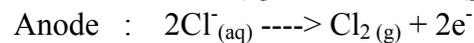
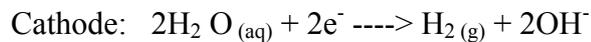


**Figure 1.4** : schéma représentant une cellule d'électrochloration

Les réactions chimiques correspondant à cette électrolyse sont :



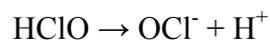
La réaction précédente se décompose de la manière suivante, au sein de l'électrolyseur :



L' $\text{H}_2$  se dégage à la cathode, et le chlore formé à l'anode réagit immédiatement sur l'eau suivant la réaction :



Suivant le pH de l'eau, l'acide hypochloreux (HClO) formé, est partiellement dissous en ions hypochlorite ( $\text{OCl}^-$ ) et ions hydrogène, suivant la réaction :



#### 1.5.2.1. Avantages de l'électrochloration [31,32]

- Simple : Seule l'eau, le sel et l'électricité est nécessaire
- Non toxique : le NaCl est le principal sel utilisé, il n'est pas toxique et facile à ranger ;
- Low cost : le coût total d'exploitation d'un électrochlorateur est inférieur aux méthodes classiques de chloration ;
- Facile à doser pour obtenir une concentration fixe : l'hypochlorite de sodium généré sur place ne se dégage pas, contrairement à l'hypochlorite de Na commercial.
- Longue durée de vie : par rapport à la cellule d'électrolyse à membrane ;
- production sur place d'hypochlorite de sodium permet à l'opérateur de ne produire que ce qui est nécessaire et quand cela est requis ;

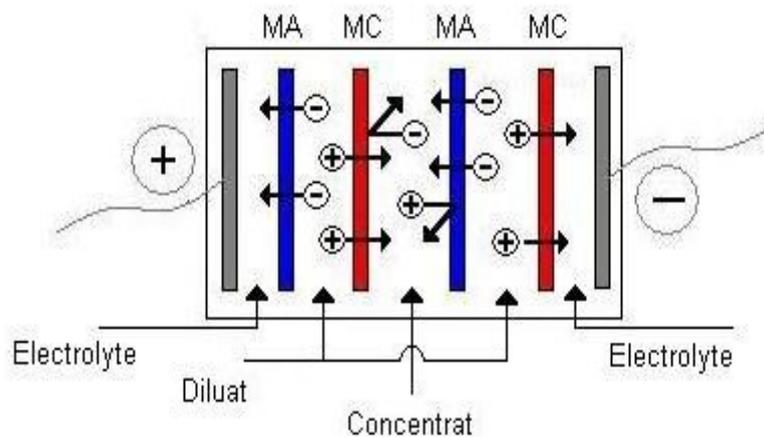
#### 1.5.3. Electrolyse :

L'ÉD est un procédé membranaire de séparation électrochimique par lequel des espèces ioniques (chargées électriquement) sont transportées d'une solution à une autre en traversant une ou plusieurs membranes de perméabilité différente [33]. La force de passage est une différence de potentiel électrique [34]. L'ÉD est étroitement liée aux propriétés de l'électrolyse [35], c'est-à-dire aux réactions de dissociation, au déplacement des ions par l'attraction de leurs charges et aux réactions redox aux électrodes lorsqu'un courant direct est appliqué. Le principe général de l'ÉD est donc fondé sur les possibilités qu'offrent les membranes de transférer sélectivement, sous champ électrique, certains ions [35,34].

Les procédés électrodialytiques utilisent des membranes organiques denses fonctionnalisées et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions. La matrice structurelle de la membrane est fabriquée à partir d'un matériau inerte, comme du chlorure de polyvinyle (PVC), à laquelle des groupes ou sites ioniques (échangeurs d'ions) ont été fixés [34]. La nature des sites ioniques détermine le type de membrane, car ce sont eux qui vont échanger les ions à travers la membrane : les membranes avec des sites négatifs sont perméables aux cations (membranes échangeuses de cations, MEC) et celles avec des sites positifs sont perméables aux

anions (membranes échangeuses d'anions, MEA). Les sites les plus souvent retrouvés chez les membranes cationiques sont les sulfoniques et carboxyliques alors que le triméthylammonium, pyridinium et méthylpyridinium sont les principaux sites des membranes anioniques [34].

Dans un système d'ÉD, les membranes sont disposées l'une à côté de l'autre, en formant des compartiments où un ou plusieurs liquides vont circuler. Du point de vue électrique, un électrodialyseur est composé de plusieurs compartiments alimentés en série, alors que du point de vue hydraulique, l'alimentation est faite en parallèle [36]. Lorsque le procédé est démarré, le transfert d'ions donne lieu à des changements de nature ou de concentration des électrolytes qui composent les milieux traités. L'effet du procédé (i.e. reconcentration d'un électrolyte, substitution d'un ion par un ion du même signe ou la conversion d'un sel en acide et base) dépend des membranes utilisées et de la configuration des compartiments d'ÉD [34].

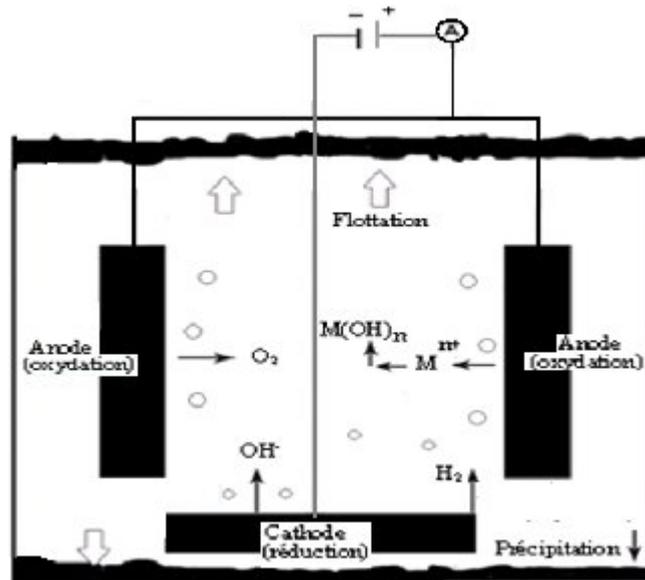


**Figure 1.5 :** Cellule élémentaire d'électrodialyse du type épuration-reconcentration.

#### 1.5.4. Electrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation –floculation des polluants que l'on souhaite éliminer [37,38].

L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées [39,40]. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [38]. (Figure 1.4).



**Figure 1.6.** Procédé d'électrocoagulation et d'électroflottation.

La technique d'électroflottation sera développée dans le prochain chapitre.

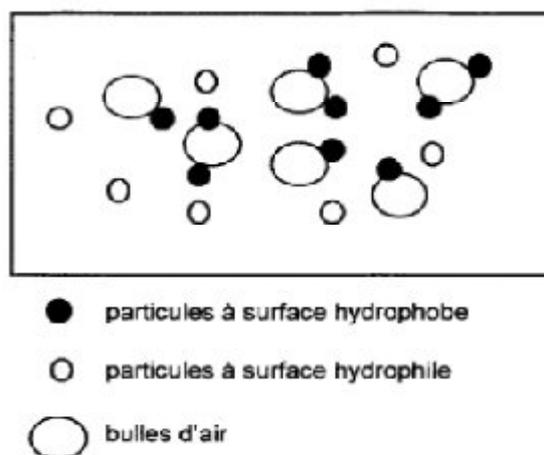
## CHAPITRE 2

### FLOTTATION-ELECTROFLOTTATION

La flottation est probablement l'une des technologies ayant le plus marqué le 20<sup>ème</sup> siècle dans le domaine minier. Elle est sans aucun doute la technique la plus importante pour la récupération et la concentration des minerais [41]. Par contre, au tout début, une compréhension théorique insuffisante créait souvent quelques problèmes aux utilisateurs.

#### 2.1. Définition de la flottation [42]

La flottation est un phénomène basé sur les propriétés hydrophiles et hydrophobes des surfaces. Généralement, lors d'une flottation, trois composantes interagissent : l'eau, les bulles d'air et les particules solides. C'est donc au niveau des différentes surfaces que se produit la réaction permettant ou non aux particules solides d'interagir avec les bulles d'air pour être ainsi flottées. La majorité des particules solides possèdent, de façon naturelle des affinités avec l'eau. On dit alors qu'elles ont un caractère hydrophile, ce qui nuit considérablement à la flottation puisqu'elles n'auront aucune interaction avec les bulles d'air à caractère hydrophobe. Le principal objectif est donc de transformer la surface des particules solides pour leur permettre d'interagir avec les bulles d'air.



**Figure 2. 1.** Schéma de fixation des particules à surface hydrophobe sur les bulles d'air [41].

L'efficacité de la flottation dépend principalement de l'attachement bulles/particules. Plusieurs auteurs ont étudié l'interaction bulles/Particules et les facteurs qui peuvent influencer l'attachement [42].

La flottation est une technique très intéressante au niveau de ses applications environnementales. En effet, de nombreux contaminants inorganiques de nature métallique comme le cuivre, le zinc ou le plomb peuvent être facilement concentrés par le principe de la flottation. Il en est de même pour les contaminants organiques (HAP, BPC, etc.) qui possèdent très souvent, et ce naturellement, le caractère hydrophobe recherché [43, 44].

Cependant les limites de la flottation sont régies par deux phénomènes:

- la capacité plutôt limitée qu'a une bulle de soulever un poids et,
- la possibilité des particules plus grosses de se détacher de la bulle à laquelle elles sont accrochées [41].

Le tableau 2.1 nous donne un aperçu sur les différentes techniques de flottation, qui diffèrent essentiellement par le moyen de production des bulles et de leurs dimensions, qui conditionnent l'efficacité d'une clarification par flottation. Parmi ces différentes méthodes de flottation, c'est l'électroflottation qui nous permet d'avoir la taille de bulles la plus petite, et c'est un facteur non négligeable pour une meilleure élimination des éléments traces.

## 2.2. Réactifs de flottation

La flottation ionique et la flottation de précipité se rattachent aux techniques de séparation par adsorption sur bulle, qui utilisent les différences des activités de surface des espèces présentes en solution. Ces espèces peuvent être ionique, moléculaires, colloïdales, cristallines..., mais dans tous les cas, elles doivent être tensioactives à l'interface liquides-gaz, et donc pouvoir s'adsorber sélectivement à la surface des bulles qui traversent la solution. Cela permet leurs séparations et leurs concentrations dans un faible volume de liquide résultant des mousses après leur abattage [46-48].

**Tableau 2. 1.** Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de flottation [45]

<b>Technique de flottation</b>	<b>Système de production de bulles</b>	<b>Diamètres des bulles (µm)</b>
Electroflottation	Electrolyse des solutions diluées (bulles de H <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> )	20-40
Aéroflottation FAD	Réduction en pression de l'air super saturé à haute pression	10-100
Flottation par insufflation d'air	Aération de la pulpe par plaque poreuse	1000
Flottation à air induit	Agitation mécanique et injection d'air	700-1500

Quand une espèce n'est pas tensioactive, on peut lui conférer ces propriétés en ajoutant dans la solution un ion tensioactif : soit pour la complexer, si elle est soluble, sous forme d'un composé qui peut être un complexe soluble ou un précipité, soit pour s'adsorber à sa surface quand il s'agit d'une espèce solide. On obtient alors, dans tous les cas, un composé hydrophobe capable de s'adsorber à l'interface liquide-gaz pour être ainsi séparé par flottation.

On parle de **flottation ionique** quand on introduit un ion tensioactif (collecteur) pour former avec l'ion à flotter un complexe soluble ou sous forme de précipité. Ensuite en faisant passer à travers la solution un flux de bulles de gaz ascendantes (air, azote, ..), le composé « ion à flotter-collecteur », qui est hydrophobe, s'adsorbe sur les bulles et remonte à la surface où il est recueilli dans les mousses sous forme de solide [49, 50].

Par ailleurs **la flottation de précipité**, c'est lorsque l'ion à séparer est d'abord précipité par un agent de précipitation inorganique ou organique non tensioactif. Le précipité obtenu est hydrophile et la flottation se fait alors en ajoutant dans la solution un collecteur. Celui-ci va s'adsorber à la surface du précipité pour le rendre hydrophobe « précipité-collecteur » et l'ensemble se fixe à la surface des bulles ascendantes qui traversent la solution pour être entraînées dans les mousses.

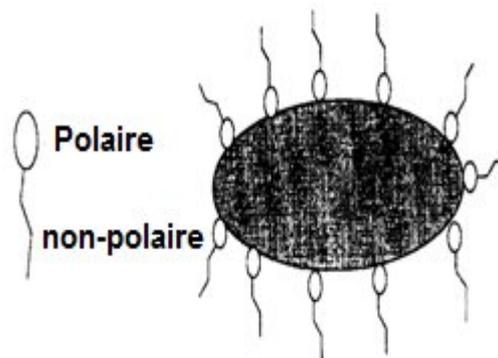
Il convient aussi de discuter des différents réactifs de flottation qu'il est possible d'ajouter dans les équipements de flottation afin de modifier les conditions opératoires. Il s'agit des agents activant, déprimants, moussants et des collecteurs. Les deux premiers sont habituellement utilisés pour augmenter ou diminuer l'efficacité du

collecteur et sont très sensibles aux variations de pH. Les collecteurs ou les agents moussant sont ce qu'on appelle des surfactants.

### 2.2.1. Les collecteurs

Le collecteur est probablement le réactif de flottation le plus critique. Les collecteurs sont des molécules organiques ou des composés ioniques qui s'adsorbent sélectivement à la surface d'un minéral [51]. Le collecteur a comme principal objectif de préparer la surface du minéral afin d'optimiser son attachement sur les bulles d'air. Le collecteur diminue la stabilité de la couche hydratée favorisant ainsi l'attachement des bulles à la surface des particules [52]. En agissant ainsi, il rend le minéral hydrophobe.

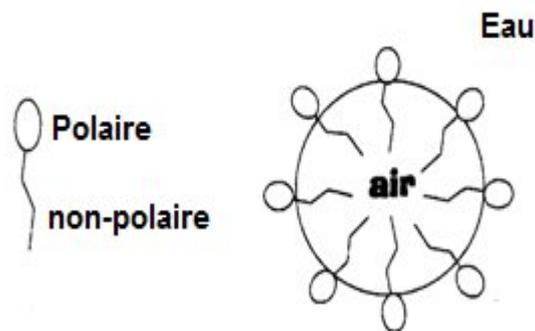
On classe les collecteurs en deux catégories: les collecteurs polaires et les collecteurs non polaires. Les collecteurs polaires peuvent également être classés selon leur caractère ionique ou non- ionique. Les collecteurs polaires non-ioniques sont souvent très peu solubles dans l'eau et sont, par conséquent, très peu utilisés contrairement aux collecteurs ioniques qui possèdent un très grand domaine d'application en flottation [53]. Les collecteurs polaires ioniques sont des molécules très complexes ayant une structure hétéropolaire), C'est-à-dire une structure qui inclut une portion polaire et une autre non-polaire. C'est en fait la partie polaire qui est adsorbée par réactions chimiques (adsorption chimique) avec les ions à la surface du minéral ou par attractions électrostatiques (adsorption physique) sur la surface du minéral. La partie organique non-polaire, quant à elle, est disponible et augmente ainsi le caractère hydrophobe du minéral [51].



**Figure 2.2.** Mode d'action d'un collecteur

### 2.2.2. Les moussants

Les agents moussants sont des réactifs organiques solubles dans l'eau qui sont adsorbés à l'interface air-eau. Leur solubilité dans l'eau provient du fait qu'ils sont, tout comme les collecteurs, hétéropolaires; la partie polaire leur permettant d'être solubilisés. Les moussants sont responsables de la stabilité de la mousse et par le fait même, de la stabilité de l'attachement des particules aux bulles d'air. Idéalement, les agents moussants agissent dans la phase liquide et non à la surface des particules. L'interaction du moussant avec le collecteur doit être évitée, le moussant diminuant la sélectivité de ce dernier. Malheureusement, la réalité est tout à fait différente. En fait, on observe régulièrement des interactions entre le moussant, et le minéral et les autres réactifs. En plus de maintenir une certaine stabilité de la mousse, les moussants ont pour fonction d'améliorer la dispersion des bulles dans la pulpe [52, 54].



**Figure 2.3** Mode d'action d'un moussant

Il existe une large gamme de moussants synthétiques, principalement constitués d'alcools de poids moléculaires élevés. Ces produits synthétiques sont souvent privilégiés en raison de leur stabilité importante, contrairement aux produits commerciaux disponibles comme l'huile de pin. D'autres produits, comme les éthers polyglycols sont fréquemment utilisés.

### 2.3. Paramètres affectant la flottation

Bien que les deux réactifs dans la section précédente soient importants au bon fonctionnement de la flottation, plusieurs autres paramètres ne sont pas à négliger ; Wills regroupe habilement une série importante de paramètres affectant la flottation en général [55], tels que :

### 2.3.1. Longueur de la chaîne des surfactants

Pour un agent moussant ou un collecteur plus la longueur de la chaîne non-polaire est importante, meilleure sera l'adsorption à l'interface et ainsi la séparation. Des chaînes de 12 à 18 atomes de carbones sont habituellement utilisées. Celles-ci sont assez solubles pour être dissoutes dans la phase aqueuse mais ce, uniquement lorsqu'elles sont attachées à un groupement très polaire.

### 2.3.2 La concentration des surfactants

#### 2.3.2.1 Moussants

Les surfactants sont utilisés pour stabiliser les bulles d'air en diminuant la tension à l'interface air-eau. Une augmentation trop importante de la concentration de moussant entraîne une diminution de la taille des bulles d'air. En effet, initialement très instables, les petites bulles deviennent de plus en plus stables à mesure que l'on ajoute du moussant.

#### 2.3.2.2. Collecteurs

Du côté des collecteurs, plus on augmente la concentration moins efficace est la flottation en effet, une trop grande concentration provoque l'apparition d'une seconde couche sur le minéral. De cette façon, le minéral rendu hydrophobe redeviendra hydrophile et aura de la difficulté à flotter.

Idéalement il nous faut ajouter une quantité légèrement supérieure au minimum requis pour la formation d'une seule couche de collecteur autour des particules visées.

### 2.3.3. Le pH

Le pH agit directement sur le collecteur en l'activant ou en le déprimant. La sélectivité de la séparation des complexes est très dépendante de l'équilibre entre la concentration des réactifs et le pH [53]. Les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  sont adsorbés dans les portions internes et externes de la double couche électrique. Ils changent ainsi le potentiel électrochimique et électrocinétique de la double couche. Ces changements à la surface du minéral permettent l'adsorption du collecteur sur celui-ci. Un pH plutôt basique permettra une réduction du temps d'attachement et souvent une plus grande stabilité du collecteur.

Par contre les ions hydroxyle entrent en compétition avec les collecteurs anioniques ce qu'il ne faut pas négliger. Il faut donc utiliser le collecteur dans les conditions favorisant au maximum son adhésion sur le minéral pour permettre une flottation optimale.

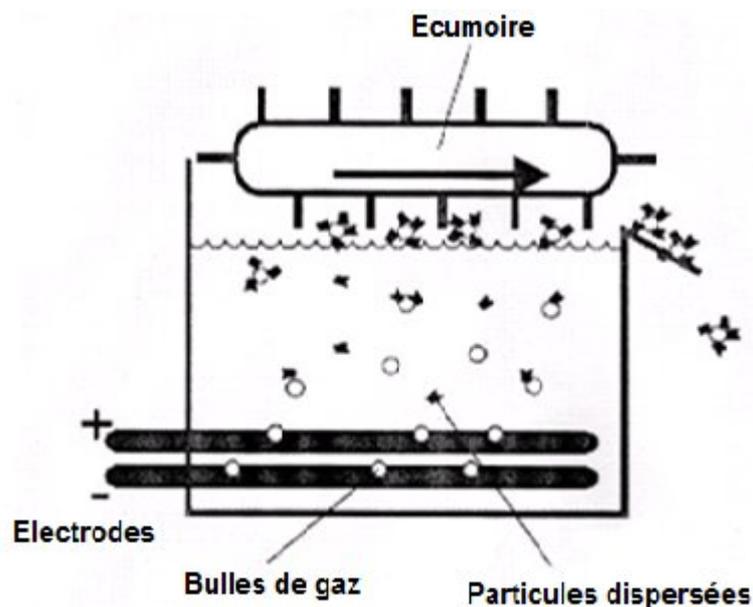
### 2.3.4. Le temps de résidence de la pulpe

Selon Gosselin, et Jameson et al. La durée d'agitation avant la flottation et après ajout du surfactant agit directement sur la flottation. De plus, selon Jameson et al, outre le temps d'agitation, sa force influencera également la flottation. Une bonne agitation favorisera un plus grand nombre de collisions entraînant nécessairement une augmentation de l'adsorption entre bulle et particules. Par contre, un brassage trop agressif provoquera le détachement des ces mêmes particules [56,57]. L'effet du mélange et de la turbulence de la pulpe ont également été examinés par plusieurs auteurs.

## 2.4. Electroflottation

### 2.4.1. Principe de l'électroflottation

L'électroflottation est une technique de séparation solide/liquide et liquide / liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau.



**Figure 2.4.** Schéma représentant un dispositif d'électroflottation [42].

Les réactions chimiques ayant lieu à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :



Les dimensions des bulles formées à la surface des électrodes varient entre 22 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre selon les conditions expérimentales. L'efficacité de la technique d'EF dépend du flux et de la dimension des microbulles qui sont produites pendant l'électrolyse de l'eau. Plusieurs paramètres gouvernent la génération électrolytique des bulles de gaz et leur dimension.

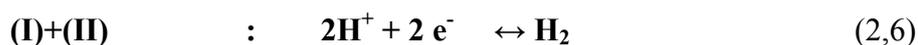
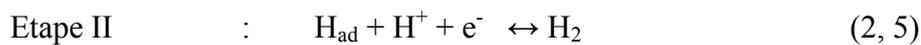
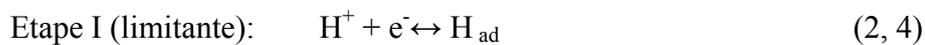
### 2.4.2 Mécanismes de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène

#### 2.4.2.1. Dégagement de l'hydrogène

La réaction de transfert de charges à l'interface métal-électrolyte comprend deux étapes, dans la première, un proton se réduit en un atome d'hydrogène adsorbé (réaction de **Volmer**). Dans la seconde, une molécule d'hydrogène  $\text{H}_2$  se forme, soit par réaction chimique entre deux atomes adsorbés (réaction de **Tafel**), soit par réaction électrochimique entre un atome d'hydrogène adsorbé et un proton (réaction de **Heyrovsky**). Enfin l'hydrogène moléculaire généré quitte la cathode, sous forme de bulles de gaz ou par diffusion [58].

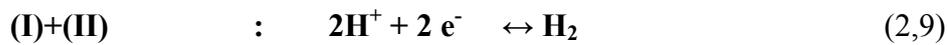
##### 2.4.2.1.1. Mécanisme de Volmer-Heyrovsky

D'après ce mécanisme, la formation d'une molécule d'hydrogène nécessite deux étapes électrochimiques consécutives :



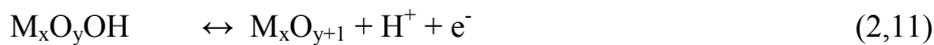
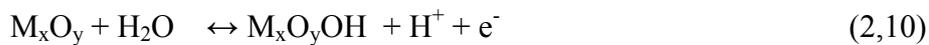
##### 2.4.2.1.2. Mécanisme de Volmer-Tafel

Ce mécanisme diffère du précédent par la deuxième étape (réaction de Tafel) qui est une réaction chimique.



#### 2.4.2.2. Dégagement de l'oxygène

Selon un modèle généralement accepté, la réaction anodique de dégagement d'oxygène est catalysée par l'oxydation électrochimique d'atomes métalliques multivalents (à la surface d'électrode recouverte d'oxyde) en oxydes métalliques plus oxydés, qui dans une réaction chimique ultérieure libèrent les molécules d'oxygène.



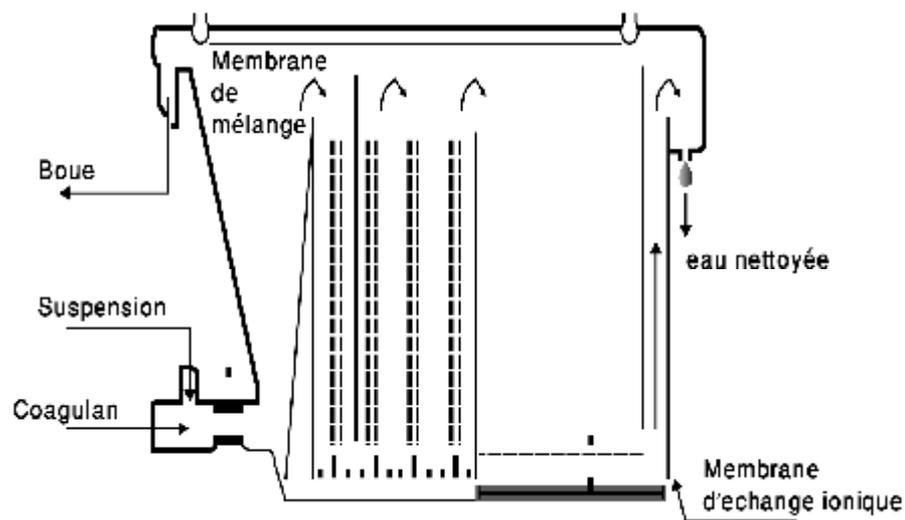
En général, l'EF a trois avantages principaux qui la diffèrent des autres techniques de flottation :

- Des bulles très fines et bien dispersées. Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles, en plus les bulles formées sont uniformes.
- En variant la densité de courant, il est possible de créer n'importe quelle concentration de bulles dans le milieu de flottation, augmentant ainsi la probabilité de collision entre les bulles et les particules.
- Le choix des conditions de solution et d'une surface d'électrodes appropriée permet d'obtenir des résultats optimaux [58].

#### 2.4.3. Réacteurs d'électroflottation

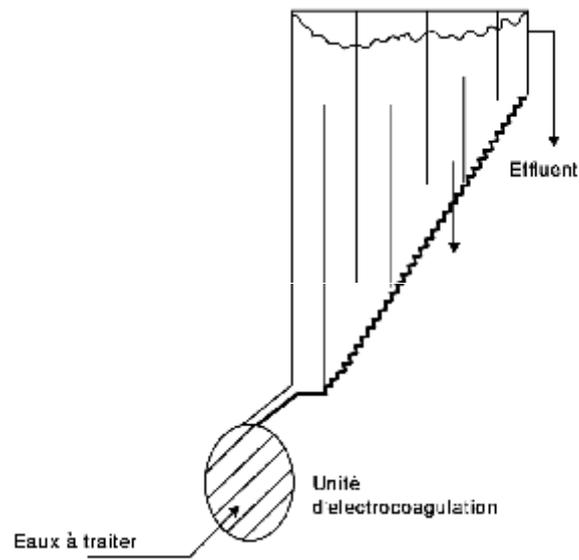
L'unité d'électroflottation, telle qu'utilisée en industrie, est composée d'un bac contenant la solution à traiter et les deux électrodes, généralement placées en bas de la cellule, une alimentation de courant et un système de raclage d'écume à la surface supérieure de la solution. Selon la géométrie de la cellule EF, les électrodes peuvent être placées verticalement ou horizontalement, le placement horizontal étant le choix le plus courant [13].

Pour que les réactifs chimiques soient bien mélangés avec les polluants avant la flottation, des équipements de fluidisation, ont été utilisés (figure 2.5) [59]. Ce dimensionnement permet un contact intensif de la phase solide dans la chambre de mélange avec les coagulants afin de former des agglomérats de particules en suspension et en même temps de ne pas casser les flocculats formés. Les deux étapes d'électroflottation assurent l'enlèvement des particules finement dispersées. L'installation d'une membrane d'échange d'ion entre les électrodes dans l'unité d'électroflottation permet le contrôle du pH de l'eau traitée. L'addition de partitions dans une unité d'électroflottation permet de mieux utiliser le gaz produit et le volume de la flottation si une unité de flottation non rectangulaire est employée (figure 2.6) [60].

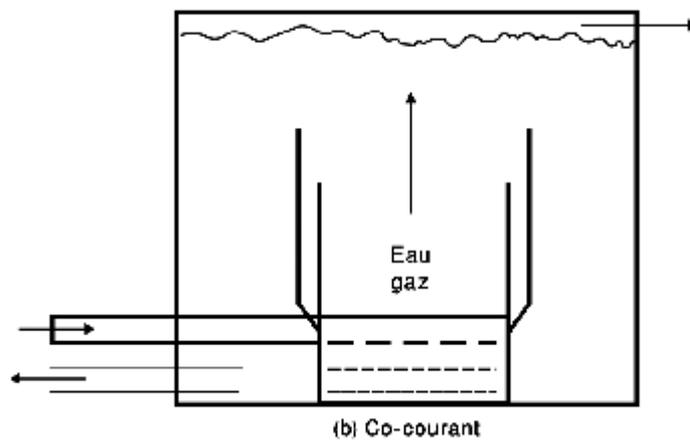
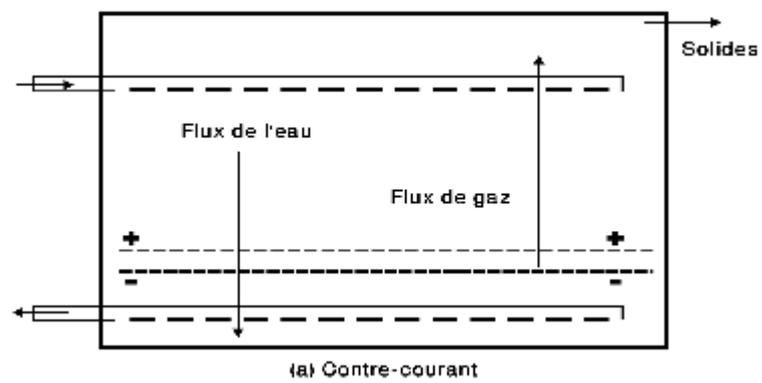


**Figure 2.5** .Electroflottation avec un système fluidisé

Des systèmes d'électroflottation à co-courant et à contre-courant, (Figure 2.7), ont aussi été étudiés à l'échelle industrielle [61]. Fréquemment, il est nécessaire de séparer la cathode et les chambres de l'anode afin d'éviter que les molécules d'hydrogène ou d'oxygène de réagir avec les particules solides dans le système minier, l'ajustement automatique du pH dans chaque chambre doit être déterminé



**Figure 2.6.** Electroflotation avec des cloisons intrinsèques.



**Figure 2.7.** Courant d'eau-gaz dans une unité d'électroflotation.

#### 2.4.4. Facteurs influençant l'électroflottation

##### 2.4.4.1. Densité de courant

La densité de courant affecte l'efficacité de la récupération en agissant notamment sur la taille et le flux des bulles. Une baisse du diamètre des bulles de gaz a été constatée lors de l'augmentation de la densité de courant.

**Tableau 2.2.** Diamètres moyens des bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène produites par diverses électrodes et sous diverses densités de courant à pH 9 [62].

Bulles ( $\mu\text{m}$ )	Electrode	Densité de courant ( $\text{A}/\text{m}^2$ )				
		125	200	250	300	375
		Diamètre des bulles ( $\mu\text{m}$ )				
d' $\text{H}_2$	plaque acier inox	34	32	29	26	22
	Toile d'acier inoxydable 200	39	35	32	31	28
	Toile d'acier inoxydable 100	45	40	38	30	32
	Toile d'acier inoxydable 60	49	45	42	40	37
d' $\text{O}_2$	Plaque en platine	48	46	--	42	--
	Toile en platine 200	50	45	--	38	--

Dans une étude de séparation d'un mélange huile-eau par électroflottation [44], Krofla a montré que le taux d'élimination de l'huile augmente avec l'augmentation du courant. Une valeur optimale de courant, de l'ordre de 1,2 A, a été enregistrée avec un maximum de récupération de 65,4%. Ensuite, le fait d'augmenter d'avantage le courant jusqu'à 3,6A par exemple, une baisse du taux d'élimination est observée. Selon l'auteur, les meilleurs rendements sont obtenus avec un rapport important du volume des bulles par rapport au volume des particules en suspension. Un nombre élevé de bulles conduit une coalescence ou une agrégation plutôt qu'à un attachement des bulles aux particules.

#### 2.4.4.2. Nature des électrodes et leur état de surfaces

Les électrodes constituent la partie la plus importante, et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électroflottation. La nature des électrodes, et en particulier celle des anodes joue un rôle primordial sur l'efficacité et le rendement du procédé.

Parmi les anodes les plus courantes on trouve le graphite et l'oxyde de plomb qui sont disponibles et à faible coût, mais désavantagées à la fois par une surtension de dégagement d'oxygène élevée et une faible durée de service. En plus, pour les anodes en oxyde de plomb la libération inévitable dans la solution d'ions  $Pb^{++}$ , ion très toxique, constitue un inconvénient majeur. Par ailleurs, l'utilisation du platine ou encore des grilles plaquées platine comme matériau anodique est envisageable, cependant leur coût très élevé rend leur emploi à l'échelle industrielle très limité.

Les anodes DSA type  $Ti/RuO_2$  (électrode de titane recouverte d'oxyde de ruthénium) ont l'avantage de présenter une surtension relativement basse de dégagement d'oxygène [63], et de donner des bulles dont la taille varie de 15 à 45  $\mu m$  [64]. Elles ont été utilisées avec beaucoup de succès dans l'élimination des métaux lourds par EF [65,13].

Ces dernières années les anodes DSA type  $Ti/RuO_2$  ont été remplacées par celles du type  $Ti/IrO_x$ , ceci a multiplié leur durée de service d'environ vingt fois. Leur application reste, toutefois, limitée pour des raisons économiques [66].

### 2.5. Etude bibliographique sur l'électroflottation

#### 2.5.1. Historique

Les premiers travaux sur l'électroflottation et la récupération des minéraux, ont été réalisés par Elmore, son procédé d'EF différait de la flottation à air dissous, ou encore de l'aéroflottation, essentiellement par le mécanisme de production des bulles. En effet le passage du courant permet l'électrolyse de l'eau, donc la génération de microbulles de gaz d' $H_2$  et d' $O_2$  [67].

Durant les 40 dernières années, de nombreux laboratoires pionniers se sont intéressés à l'électroflottation comme procédé de séparation solide/liquide, notamment dans l'élimination des fines particules minérales [68-78] ; ils ont constaté que le taux d'abattement des particules minérales ayant un diamètre compris entre 1-10  $\mu m$ , augmentait avec la diminution de la taille des bulles, cela est dû principalement à

l'augmentation des nombres de collisions entre bulles et particules. D'un autre coté, le faible poids des fines particules favorise l'augmentation des probabilités de collision et d'adhésion entre bulles et particules.

De nombreux articles sont apparus, donnant différents modèles de collision et d'adhésion entre bulles et particules [79,80]. Derjaguin et Dukhin ont donné les hypothèses suivantes, pour expliquer ces deux phénomènes:

- 1- Les particules fines sont sous l'effet des forces d'inertie, ce qui leur permet de suivre toutes les trajectoires rectilignes, et par la suite se fixer sur la surface de la bulle.
- 2- La différence entre la densité des particules fines et celle du milieu, fait que les forces d'inertie contrôlent la trajectoire des particules de telle façon qu'elle coïncide parfaitement avec celle du flux.

Les travaux effectués par Melic-Gaikazyan et al , ont permis de mettre en évidence , l'efficacité des bulles générées par électrolyse pour la flottation d'un précipité , cela est attribué à la grande pression capillaire à l'intérieur de la bulle, car au moment de la formation de la bulle la pression à l'intérieur de cette dernière est estimée à  $1,4 \cdot 10^3$  kPa [81].

Dans un autre travail, Raju et Khangaon, ont utilisé le procédé d'électroflottation pour la récupération de fines particules de chalcopirite, les résultats montrent qu'il y'a une élimination de 81% des particules ayant un diamètre inférieur à  $4\mu\text{m}$ , cela est lié à l'électrogénération des bulles d'hydrogène qui se situe dans une fourchette de densité de courant comprise entre  $490-1470 \text{ A/m}^2$  [82].

De leur coté, Ketkar et al , se sont intéressés à la récupération des particules de quartz par électroflottation , ces auteurs ont observé un taux d'abattement de 60% des particules de quartz ayant un diamètre compris entre  $4-10 \mu\text{m}$ , et cela grâce à la taille des bulles d' $\text{H}_2$  qui avoisinent  $22\mu\text{m}$  [63].

Dans un autre laboratoire, Setty et Venkatachalam, ont effectué une étude comparative entre la flottation et électroflottation pour l'élimination des particules de quartz, et à travers les résultats publiés, ils ont pu mettre en évidence que les meilleurs

taux d'élimination sont obtenus avec EF, et qui peuvent atteindre les 60% avec une densité de courant comprise entre 500-800 A/m<sup>2</sup> [83].

Les travaux menés par Han et al, sur la production par EF de très fines bulles, pour la récupération des particules de Kaolin, ont montré leurs efficacités, en effet des bulles d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> de 27µm de diamètre, ont permis d'avoir un rendement d'élimination de 98% des particules de Kaolin ayant un diamètre moyen de 28µm [84].

Très récemment, Sarkar et al, ont réalisé une génération électrolytique de bulles d'H<sub>2</sub> pour la récupération de particules de silica de diamètre 13 µm, ils ont obtenu un taux d'élimination d'environ 70% [85].

### 2.5.2. L'influence du pH sur l'électroflottation

Durant le procédé d'électroflottation, s'installe un équilibre entre la production et la consommation d'ions OH<sup>-</sup> selon les réactions (1) et (2), ce qui influe directement sur le pH de la solution.



En effet le pH est sans doute le paramètre le plus important et le plus influant, car la variation de ce dernier peut agir sur :

- le mécanisme de formation du précipité, par conséquent sur le taux d'élimination du minéral en solution.
- la taille des bulles d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>, ce qui augmente ou diminue la surface de contact entre bulle et particule.

En utilisant différentes solution tampon, Lierena et al, ont constaté que le rendement d'élimination des particules de sphalérites par électroflottation, est optimal lorsque le pH est compris entre 3 et 4. Aussi dans la même plage de pH, ils ont observé que la taille des bulles d'H<sub>2</sub> était petite (aux alentours de 16 µm), et qu'elle augmentait avec l'augmentation du pH [42].

Poon, s'est intéressé au traitement des eaux souterraines par EF, et en particulier à l'élimination des métaux lourds tels que : Cu, Ni, Cd et Pb. Dans le cas du nickel, il a constaté que la concentration du polluant est passée de 80,40 à 0,35 mg/L, pour une plage de pH 7,86 à 10,56. Ce taux d'élimination est dû essentiellement au phénomène de précipitation et formation d'hydroxydes de nickel qui sont par la suite transporté par les bulles d' $H_2$  et d' $O_2$  vers la surface. En effet lors de l'électroflottation, le pH subit des variations, ces dernières influent directement sur le mécanisme de formation d'hydroxyde, et par conséquent sur le processus de germination et de floculation des ions métalliques en solution [47].

Si on considère une solution contenant un cation  $Mn^+$ , et on ajoute dans celle-ci des ions hydroxyles  $OH^-$ , un premier microcristal d'hydroxyde se forme à un pH appelé « pH de début de précipitation », c'est l'étape de germination, si l'on continue à ajouter des ions  $OH^-$ , les ions métalliques précipitent de plus en plus, c'est l'étape de floculation (croissance). C'est entre ces deux étapes, qu'il est nécessaire de déterminer le pH optimal de précipitation, car si l'addition d'ions  $OH^-$  se poursuit, le précipité formé peut selon la nature de l'ion métallique se redissoudre sous forme d'un anion [86].

Yijiu et al [87], ont étudié l'effet du pH, et son impact sur le processus de précipitation des métaux, ils ont constaté que le rendement d'élimination du cuivre est très bas lorsque le pH est inférieur à 6 ; et il augmente progressivement avec l'élévation du pH. Ces mêmes observations ont été confirmées par Youcef et al [88], ainsi le pH correspondant au meilleur rendement d'élimination des cations  $Cu^{+2}$  est de 10,88 et l'élimination de ces derniers est assurée par la formation de précipité  $Cu(OH)_2$ .

Dans leurs travaux sur l'élimination du cuivre et du nickel par électroflottation, Khelifa et al, ont noté un effet significatif du pH sur le rendement d'élimination de ces deux métaux, notamment durant les 60 premières minutes de l'essai. Ils ont attribué ce résultat au rôle prédominant du pH, d'une part sur le mécanisme de formation des hydroxydes et d'autre part sur le mécanisme de formation des bulles d' $O_2$  et d' $H_2$ , et par conséquent leur taille et leur distribution, ce qui augmente la surface de contact entre bulles et particules [12].

Récemment, Merzouk et al ont étudié l'élimination de certains métaux lourds (cuivre, nickel et fer), contenus dans les effluents de l'industrie de textile, ils ont examiné en particulier l'effet du pH sur le taux d'enlèvement de ces minéraux, l'échantillon a été ajusté en utilisant la soude caustique et l'acide sulfurique. Le rendement d'élimination maximal a été observé aux alentours de pH 8 [39]. En effet la précipitation des hydroxydes se produit dans une fourchette de pH qui varie selon le métal considéré et le type de précipitant utilisé, une valeur de pH située dans l'intervalle 6,5 à 9 permet une élimination correcte de la plupart des ions métalliques, les principales zones de pH sont mentionnées dans le tableau 2.3.

Globalement tous les résultats obtenus jusqu'ici, concernant l'effet du pH sur le procédé d'électroflottation et en particulier pour l'élimination des minéraux, ont montré l'utilité et la nécessité d'optimiser le pH afin d'obtenir le meilleur rendement d'élimination par flottation des hydroxydes de métaux formés.

**Tableau 2.3.** pH de précipitation des métaux en fonction du types de précipitant (N : soude caustique, K : chaux, S : carbonate de soude) [78].

Ion	Début de précipitation à pH	Précipitation totale à pH	Précipitant
<b>Cu<sup>+2</sup></b>	5,8	7,5	N K
	5,8	8,5	S
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	7,6	8,3	N
	7,6	8,3	K
	7,4	7,9	S
<b>Ni<sup>+2</sup></b>	7,8	9,3	N K S
<b>Pb<sup>+2</sup></b>	7,0	9,3	N K

### 2.5.3. Additifs et électroflottation

Lors de l'électroflottation, on enregistre un retard entre les résultats thermodynamiques et expérimentaux, qu'il serait possible de rattraper en ajoutant une quantité très faible d'additifs, lesquels agissent soit comme promoteur de précipitation, soit comme agent de surface favorisant le contact bulles/particules.

Srinivasan et al , ont montré que l'ajout d'un tensioactif anionique (Ammonium Dodecyl dithiocarbamate ) comme additif au procédé d'électroflottation , permettait d'avoir de très bon rendements d'élimination du cuivre, nickel et zinc cela est principalement dû à sa longue chaîne carbonée et sa charge négative qui lui permet de fixer par attraction électrostatique les cations métalliques se trouvant en solution [90].

Dans le même contexte, Sreenivasarao et al , ont étudié l'élimination du plomb et du cuivre en utilisant un collecteur anionique, des rendements d'élimination de 75% ont été trouvés après 60 min seulement de temps de réaction [91].

C.Y.Hu et al ont voulu comparer entre deux tensioactifs, le SDS tensioactif anionique et CTAB tensioactif cationique, et leur effet sur le procédé d'élimination des matières en suspension par couplage électroflottation/électrocoagulation. Ils ont observé que l'ajout du (CTAB) augmentait le rendement d'élimination de la turbidité contrairement aux tensioactifs anioniques (SDS). Cela est essentiellement dû aux interactions électrostatiques entre les bulles et particules. Quand les bulles sont entourées par le tensioactif cationique, leur surface aura une charge positive, ce qui attire les particules qui sont chargées négativement [17]. Casquiera [92], a étudié l'effet d'un tensioactif anionique, sur le rendement d'élimination du zinc par électroflottation. Le meilleur rendement d'élimination est obtenu avec un rapport molaire collecteur/métal égal à 2. Selon Casquiera cette augmentation du rendement d'élimination des cations  $Zn^{+2}$  est due à l'interaction électrostatique entre collecteur anionique et cations métalliques.

En définitive et à travers une étude bibliographique exhaustive, il ressort que l'ajout d'un additif permettrait d'obtenir de meilleurs rendements et en un temps plus court, en particulier l'ajout de tensioactifs anioniques, et cela grâce à l'attraction électrostatique entre tensioactif et cation métallique. En revanche aucune étude approfondie n'est disponible quant à l'effet de la bentonite sodique ou de tensioactifs synthétisés à partir de produit pétrolier sur ces rendements.

## CHAPITRE 3

### PROCEDURE EXPERIMENTALE

#### 3.1. Produits utilisés

Le tableau 3.1 rassemble les réactifs utilisés au cours des essais expérimentaux, leurs puretés, origines et leur destination (emploi) :

**Tableau 3.1.** Réactifs utilisés avec leur pureté, origine, emploi

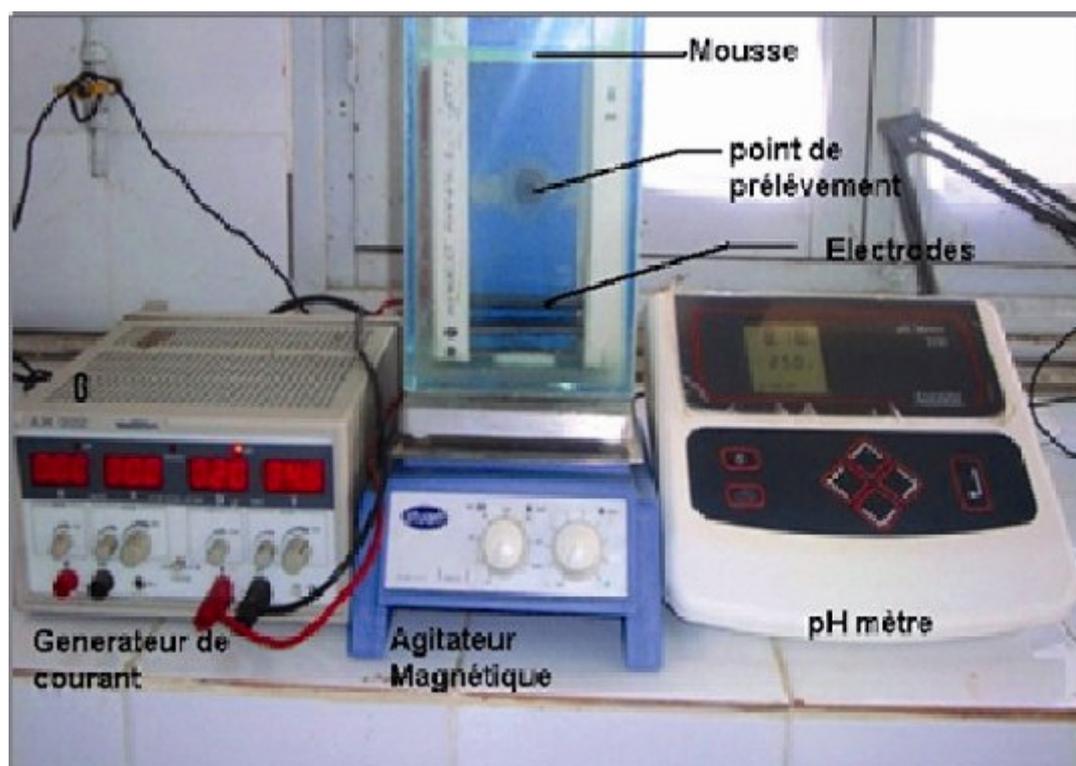
Produits	Formulation	Pureté %	Masse molaire g/mol	Origine
Sulfate de cuivre	$\text{CuSO}_4,5 \text{ H}_2\text{O}$	98.5	249.69	prolabo
Sulfate de nickel	$\text{NiSO}_4,6 \text{ H}_2\text{O}$	97	262.86	prolabo
Sulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_4,$	98	142,00	prolabo
Soude caustique	NaOH anhydre	98	40,00	prolabo
Bentonite sodique	/	/	/	
Chaux éteinte	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	95	74.00	prolabo
Tensioactif anionique obtenu du pétrole brut	/	/	/	pétrole brut, platformat, et solvant léger, de la raffinerie d'Alger. Les tensioactifs synthétisés au niveau du laboratoire d'électrochimie (USD Blida) [magister Hamitouche, magister Kouache]
Tensioactif anionique obtenu du platformat	/	/	/	
Tensioactif cationique obtenu de solvant léger	/	/	/	

Nous avons préparé une solution mère de 100 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{L}$ , dans l'eau distillée en utilisant le sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ) de masse molaire 249.69 g/mole. Et une autre solution mère de 100 mg  $\text{Ni}^{2+} /\text{L}$ , en utilisant le sulfate de nickel ( $\text{NiSO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) de masse molaire 262.86 g/mole.

L'électrolyte utilisé est le sulfate de sodium à une concentration de 1g/L, avec un temps d'électroflottation de 120 min, l'eau distillée que nous avons utilisé au cours de nos essais et pour la préparation des réactifs est caractérisée par un pH variant entre 6 et 10 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5  $\mu\text{s}/\text{cm}$ .

### 3.2 .Dispositif expérimental

- Bac en verre (14 cm\*8cm\*42cm) ;
- Deux électrodes (5cm \*13cm), placées horizontalement en bas de la cellule ;
- Générateur de courant **meitex AX-322 (30 V)** ;
- Milliampèremètre (60mA-6A) ;
- pH mètre « **Jeulin** » ;



**Figure 3.1.** Photo du dispositif expérimental

### 3.3. Nature et disposition des électrodes

La cathode est une plaque en acier inoxydable perforée (65 perforations, 5mm de diamètre), ces perforations permettent le passage des bulles de gaz émanant de l'anode.

Notre choix s'est porté sur l'acier inoxydable pour son prix relativement faible, et sa stabilité électrochimique et chimique sur une large gamme de potentiels, en présence d'une grande variété de réactifs.

- L'anode est en titane ruthenié, (substrat en titane recouvert d'une couche d'oxyde de ruthénium, Ti/RuO<sub>2</sub>), elle est placée parallèlement en dessous, distante de 1 cm.

### 3.4. Démarche expérimentale

Tous les essais ont été réalisés au niveau du laboratoire en mode batch, les solutions étudiées : cuivre, nickel, bentonite, chaux, tensioactifs anioniques, et tensioactif cationique ; contiennent de plus une quantité donnée d'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; le pH est ajusté par ajout de soude caustique 1 M.

Après la mise en marche de l'électrolyse en mode galvanostatique, le chronomètre est déclenché, le contrôle du pH est assuré et des prélèvements périodiques sont effectués afin de suivre l'évolution des concentrations des différentes espèces à éliminer.

### 3.5. Technique d'analyse

La détermination des concentrations de Cu, Ni, a été réalisée par ICP (Inductively Coupled Plasma). Pour la détection du cuivre et du nickel les longueurs d'ondes suivantes ont été utilisées :

**Tableau 3.2.** Données sur les longueurs d'onde utilisées en ICP, pour analyse du cuivre et nickel

Métal	Longueur d'onde $\lambda_{\max}$ (nm)
Cuivre	324.754
Nickel	231.604

### 3.6 . Principe de l'ICP (Inductively Coupled Plasma)

La source utilisée en ICP est un plasma généré par couplage inductif. Un plasma est un gaz atomique électriquement neutre mais très ionisé. Il est constitué d'atomes neutres (atomes du gaz) et d'autant de charges positives (cations du gaz) que négatives (électrons). Le plasma le plus utilisé est le plasma d'argon car l'argon ne se recombine pas avec les espèces chimiques d'une façon stable et possède un potentiel d'ionisation très élevé (15,6 eV), ce qui permet l'excitation de la majorité des ions. De plus, il s'agit d'un gaz rare, il est ainsi difficile à ioniser et peut atteindre une

température de plasma très élevée (de l'ordre de 10 000 K). En outre, l'argon possède l'avantage d'être un des gaz les plus présents sur Terre. L'hélium pourrait être utilisé, mais possède l'inconvénient d'être cher [93].

Un plasma\* d'argon (voir figure 3.2) est ainsi constitué d'atomes d'argon, d'ions argon  $\text{Ar}^+$  et d'électrons. L'inconvénient de l'argon est que celui-ci a une mauvaise conductibilité thermique, il est donc nécessaire d'avoir une bonne optimisation des paramètres pour permettre d'avoir des conditions très proches entre les mesures des différents échantillons, en particulier au niveau de la température.



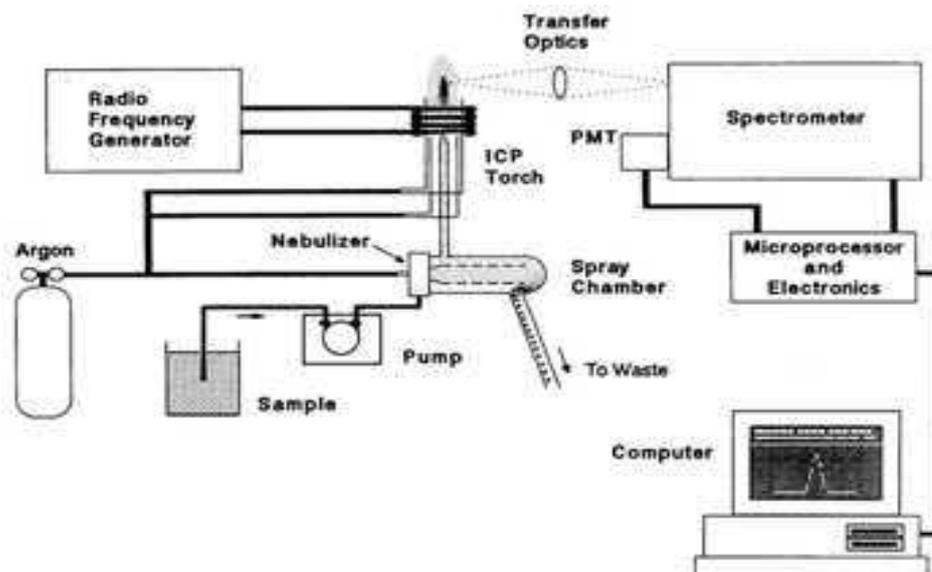
**Figure 3.2** : Photographie d'un plasma d'argon

### 3.6.1. Composition d'un spectromètre ICP [94,95]

Un spectromètre ICP peut être divisé en quatre parties :

- le système d'introduction de l'échantillon ;
- le système d'atomisation et d'excitation ;
- le système optique ;
- le système de détection.

L'ensemble de la composition d'un spectromètre ICP est visible sur la figure 3.3.

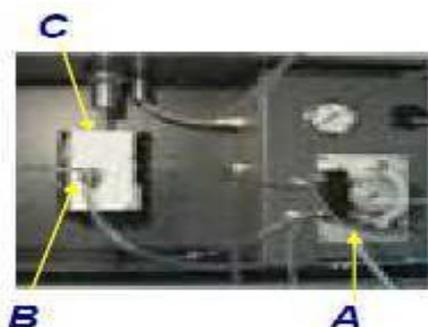


**Figure 3.3** : Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES

### 3.6.1.1. Le système d'introduction de l'échantillon

Le système d'introduction de l'échantillon est constitué d' :

- a- une pompe péristaltique,
- b- un nébuleur
- c- une chambre de nébulisation (voir figure 3.4)



A : pompe péristaltique    B : nébuleur    C : chambre de nébulisation

**Figure 3.4** : Photographie représentant le système d'introduction de l'échantillon

#### A : Pompe péristaltique :

La caractérisation principale des pompes de ce type est l'affranchissement de la viscosité des solutions ; cette pompe peut utiliser deux ou trois voies, la première voie permet le transfert de l'échantillon, la deuxième voie sert à retirer l'excès de liquide dans la chambre de nébulisation, et la troisième voie peut servir à insérer un étalon interne.

#### B : Nébuliseur :

Son rôle est d'assurer l'étape de génération d'un aérosol, en effet, ça consiste à mettre en suspension les particules liquides de l'échantillon dans le plasma, pour former un nuage de particules fines.

#### C : Chambre de nébulisation :

Le rôle de cette dernière est de condenser les grosses gouttes pour permettre un écoulement laminaire des gouttes les plus fines.

#### 3.6.1.2. Système d'atomisation et d'excitation :

Lors de la collision d'une particule et d'un atome pendant l'atomisation et l'ionisation, 03 processus peuvent se produire :

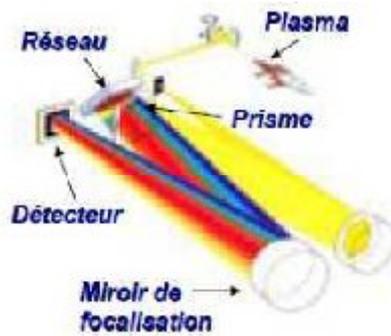
- L'excitation
- L'ionisation
- Transfert de charge

L'excitation et l'ionisation se produisent à haute vitesse de collision, de ce fait dans la partie la plus chaude du plasma.

#### 3.6.1.3. Système Optique :

Le rôle du système optique est de séparer les photons en fonction de leur longueur d'onde ; ceci est réalisé à partir d'un système dispersif, le plus utilisé est la dispersion croisée qui appartient à la catégorie des réseaux de diffraction.

Le système de dispersion croisé est composé d'un réseau, d'un prisme (en fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$ ) et d'un miroir.



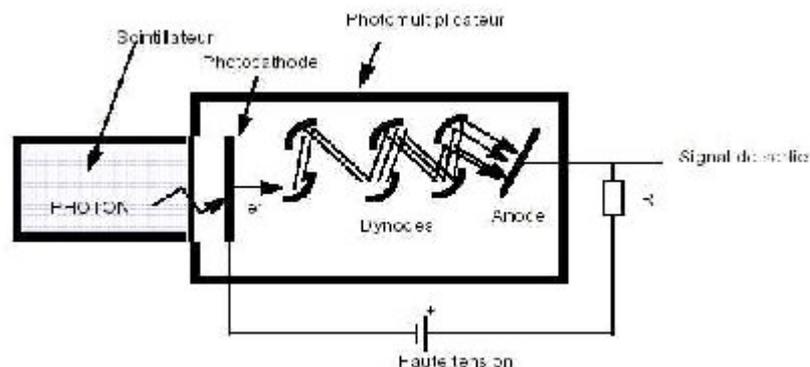
**Figure 3.5.** Schéma de principe du système optique par dispersion croisée.

La combinaison du réseau et du prisme permet l'étalement du spectre en 02 dimensions, l'image est par la suite focalisée par le miroir et renvoyée sur le détecteur

#### 3.6.1.4. Le système de détection [96,97]

Le système de détection permet de convertir des photons en courant électrique. Il existe deux grands types de détecteurs : le tube photomultiplicateur et le détecteur solide.

Un tube photomultiplicateur (voir figure 3.6) est composé d'une photocathode, de dynodes et d'une anode. Les photons émis lors de l'émission frappent la photocathode. Des électrons sont créés suite au processus de l'effet photoélectrique. Ces électrons rencontrent des dynodes. Le nombre d'électrons est alors fortement augmenté, avant de rencontrer une anode. Il y a amplification du courant électrique. Ce détecteur nécessite l'association avec un monochromateur à réseau plan ou concave. Ce détecteur possède l'avantage d'atteindre un seuil de détection très bas et d'obtenir une très large gamme spectrale.



**Figure 3.6.** Schéma de principe d'un détecteur à tube photomultiplicateur.

Les résultats sont exprimés en terme de taux d'élimination  $\eta$  % donné par :

$$\eta \% = \frac{(C_0 - C) * 100}{C_0} \quad (3.1)$$

$C_0$  : concentration initiale en mg /L.

$C$  : concentration dans le bac d'électroflottation à l'instant  $t$  en mg/L

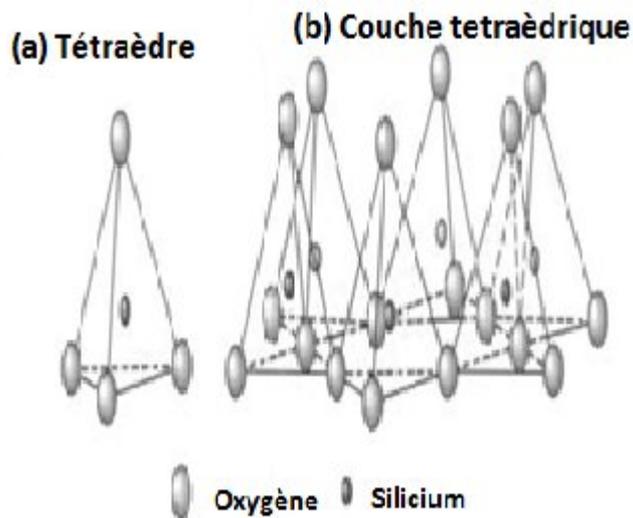
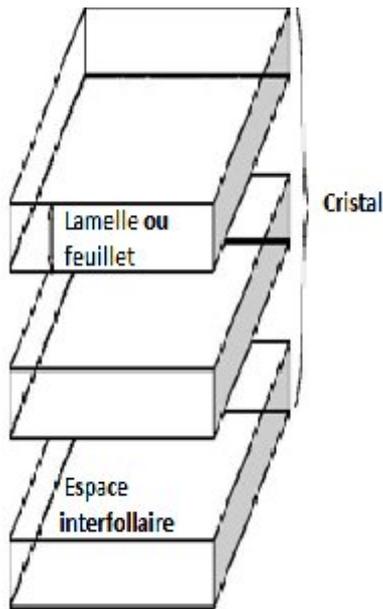
### 3.7. Description et origine des additifs utilisés

Nous proposons dans cette étude, d'examiner l'effet de cinq additifs distinct il s'agit :

#### 3.7.1. Bentonite sodique :

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. (Figure 3.7) dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (Figure 3.8). Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches. Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement [98].

Notre bentonite a subi un traitement préliminaires par homoionisation sodique afin de remplacer les cations échangeables de nature diverses par des cations sodium tous identiques. Les échantillons de bentonite sont rendues sodiques grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl 1 M, cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée.



**Figure 3.7.** La structure en feuillet  
Des phyllosilicates [98]

**Figure 3.8** Représentation d'un  
tétraèdre en silicium (a) et (b)

### 3.7.2. Hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ( la chaux ) :

En termes de quantité, la chaux se classe en tête parmi les produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau potable et de l'eau destinée aux industries. La chaux est utilisée par plusieurs municipalités pour améliorer la qualité de l'eau, spécialement pour adoucir l'eau et éliminer l'arsenic. Aussi en termes de qualité, la chaux éteinte est couramment utilisée pour ajuster le pH de l'eau en vue d'un traitement subséquent [99].

La chaux calcique éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est une poudre sèche produite par la réaction de la chaux vive avec une quantité suffisante d'eau pour satisfaire l'affinité naturelle de la chaux vive pour l'humidité. Le procédé convertit le  $\text{CaO}$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### 3.7.3. Sulfonâtes de pétrole brut SPB :

Notre troisième additif, est un tensioactif anionique obtenu par sulfonation de pétrole brut, qui est l'introduction directe au sein de molécule, souvent au niveau du noyau aromatique, d'un groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) ou du sel correspondant par substitution d'un atome d'hydrogène ou par addition sur une liaison multiple. C'est une

réaction gaz-liquide ou liquide-liquide quasi instantanée, hautement exothermique et réversible. Industriellement, elle est réalisée en système continu [100].

La sulfonation a pour but d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau des combinaisons obtenues et de leurs dérivés. Elle est considérée comme l'une des plus importantes réactions de préparation de substances à activité interfaciale, qui conduit à toute une série de produits fonctionnels entrant dans la composition d'huiles lubrifiantes, du fuel ou d'agents anticorrosifs. Ces produits sont également utilisés comme détergents dans l'industrie textile et dans l'agriculture comme agent solubilisant d'insecticides. Les tensioactifs anioniques en s'ionisant dans la phase aqueuse, peuvent donner des ions chargés négativement.

#### 3.7.4. Sulfonâtes de platformat SPF :

Le platformat est une coupe pétrolière obtenu par distillation atmosphérique du pétrole, le sous produit est ensuite passé sur un catalyseur à base de plomb et d'alumine ce procédé est le platforming (reformage catalytique) [101].

Le reformage catalytique est une méthode de raffinage pour convertir les molécules naphthéniques en molécules aromatiques ayant un indice d'octane élevé servant de base dans la fabrication des carburants automobiles.

Dans ce procédé, un catalyseur permet de déclencher les réactions chimiques [102]. À partir d'un naphta lourd débarrassé de soufre, le produit passe à travers une série de 3 réacteurs qui transforment les produits naphthéniques en produits aromatiques en les débarrassant partiellement de l'hydrogène. À la sortie des réacteurs, après passage dans le fractionateur, il y a :

- de l'hydrogène,
- du fuel gaz (méthane et éthane),
- du propane,
- du butane,
- du reformat

#### 3.7.5. Ammonium Quaternaire de solvant léger AQSL :

Les sels d'ammoniums quaternaires sont des composés chimiques constitués en général d'un atome d'azote lié à quatre groupes comportant entre 8 à 35 atomes de carbone. La synthèse des sels d'ammonium quaternaire s'effectue en deux étapes essentielles à savoir : la chlorométhylation et la quaternisation.

La réaction de chlorométhylation se déroule d'une façon réussie en utilisant le formaldéhyde, la formaline, le trioxane et le chlorométhylacétate [103]. L'importance de cette réaction demeure dans le fait, qu'il est possible de substituer le groupe chlorométhylé par un autre groupe fonctionnel [104].

La réaction de quaternisation ou quaternation consiste à synthétiser des sels d'ammoniums quaternaires, par traitement d'une amine grasse tertiaire à l'aide d'un agent de quaternisation qui peut être : le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle, le chlorure de benzyle etc. [105,106].

La charge positive des sels d'ammonium leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement, ainsi que leur grande solubilité dans l'eau. On les utilise dans de nombreux domaines : catalyse organique, traitement des eaux, protection de l'environnement, etc. [107].

## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 4.1. Élimination du cuivre, et nickel en absence d'additifs

##### 4.1.1. En fonction du temps d'électrolyse

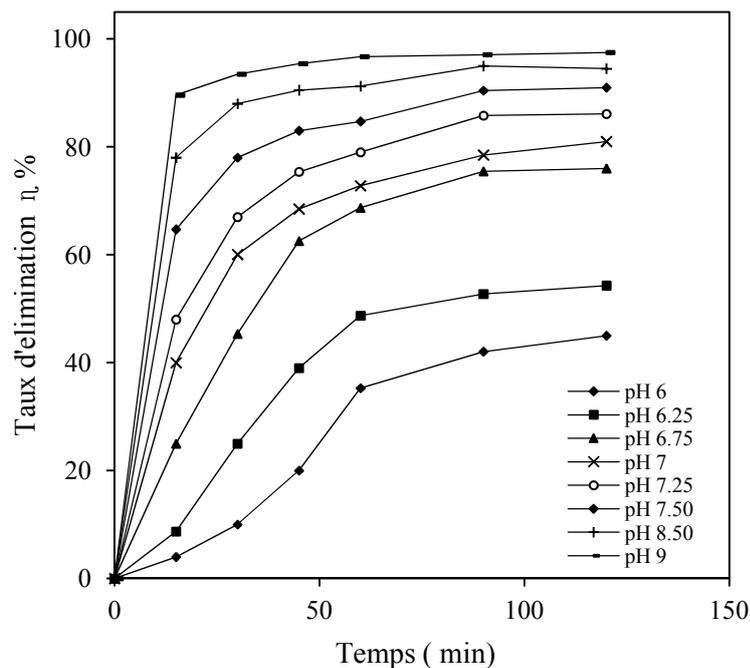
Le temps d'électrolyse est un paramètre très important, car il détermine la durée nécessaire à une élimination totale des polluants [108].

Les premiers essais d'électroflottation ont été réalisés avec une solution simple de  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ , à différents pH, en présence d'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nous avons suivi l'évolution du taux d'élimination du cuivre (métallique) et du nickel (métallique) en fonction du temps.

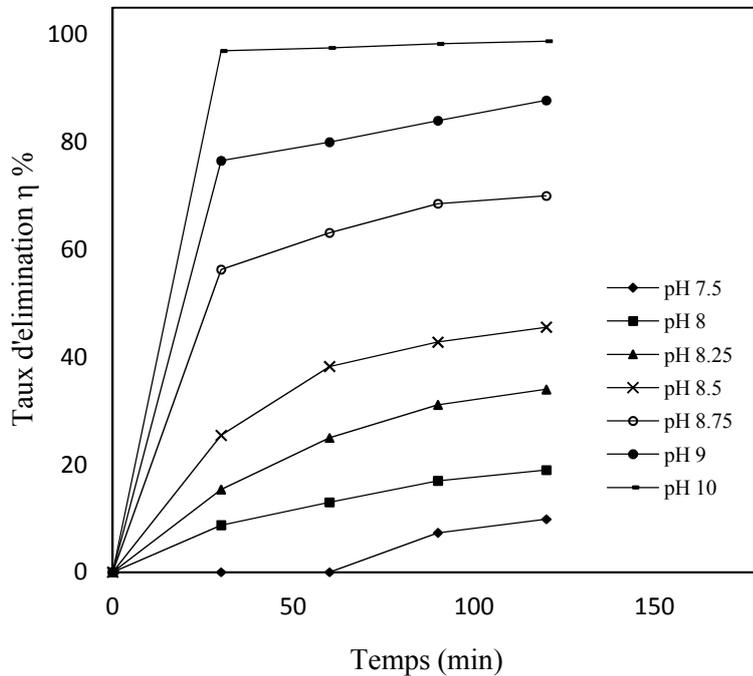
En effet les Figures (4.1 et 4.2), montrent l'évolution de ce taux en fonction du temps, à différents pH. Il apparaît que, pendant la première heure d'électrolyse, la vitesse d'élimination est très élevée, quelque soit le  $\text{pH}_i$  initial de la solution. Ensuite elle devient très faible, pour atteindre une vitesse pratiquement nulle à la fin de l'électrolyse.

Le pH est l'un des paramètres importants affectant l'efficacité des processus électrochimiques. Selon l'étude [12] dans l'élimination du nickel par électroflottation, le pH a un rôle prédominant dans la formation d'hydroxyde de nickel, aussi sur l'évolution électrochimique des bulles d'oxygène et d'hydrogène.

On constate sur les Figures 4.1 et 4.2 le rôle du pH dans la cinétique d'élimination du cuivre et du nickel. Il semble exister deux étapes distinctes le long de l'opération de l'électrolyse. Au cours de la première étape, nous remarquons que pour des pH faibles, le rendement d'élimination reste relativement faible, cependant, avec l'augmentation du pH initial, celui-ci augmente sensiblement.



**Figure 4.1.** Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du temps à différents pH initial .  
 $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.



**Figure 4.2.** Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du temps à différents pH initial.  
 $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.

Alors que, au cours de la deuxième période d'électrolyse, il semble qu'une valeur seuil de pH existe, au-delà de laquelle le taux d'élimination atteint une valeur maximale. En effet dans le cas de l'élimination du cuivre ( Figure 4.1 ) , pour un temps d'électroflottation de 120 min , on arrive à obtenir un taux d'élimination de 40% et ça pour un pH 6, en revanche pour un pH 9 , le taux d'élimination atteint les environs de 98% .

Dans le cas du nickel (Figure 4.2), pour un même temps d'électroflottation, et pour un pH 8, on observe un taux d'élimination de 15%, aussi pour un pH 10 le taux d'élimination avoisine les 99%.

#### 4.1.2. Le rôle du pH

##### 4.1.2.1. Hypothèse Théorique

Si on admet que dans la solution, tous les précipités formés au cours de l'équilibre de solubilité, sont extractibles par électroflottation, on peut donc tracer la courbe prévisionnelle en termes de taux d'élimination  $\eta$  en fonction du pH.

Afin d'établir les équations qui expriment  $\eta$  en fonction du pH, nous avons pris la constante de solubilité du cuivre  $pK_s = 20.4$  ; et celle du nickel  $pK_s = 17.2$  [109].

La réaction de précipitation du cuivre s'écrit :



Le produit de solubilité est donnée par :

$$K_s = [\text{Cu}^{++}] [\text{OH}^-]^2 \quad (4,2)$$

Le produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (4,3)$$

$$\text{D'où } [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4,4)$$

Si l'on considère que :

$$[\text{Cu}^{++}]_{\text{libre}} = C_0 (1 - \eta)$$

Et que notre solution est très diluée ; sachant que :

$[\text{Cu}^{++}]_{\text{libre}}$  : solubilité mol/L,  $C_0$  : concentration initiale en  $\text{Cu}^{++}$ , en mol/L

Alors

$$K_s = \frac{C_0 (1 - \eta) * K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4,5)$$

$$\text{Log } K_s = \text{log } C_0 (1 - \eta) + 2 \text{ log } K_e + 2 \text{ pH}$$

$$\text{Log } C_0 (1 - \eta) = \log K_s - 2 \log K_e - 2 \text{ pH}$$

Pour  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{p}K_s$  (cuivre) = 20,4 :

$$\text{Log } (1 - \eta) = 2,8 - 20,4 - 2(-14) - 2\text{pH} ; \text{Log } (1 - \eta) = 10,4 - 2\text{pH}$$

Taux d'élimination du cuivre en fonction du pH :

$$\eta = 1 - 10^{10,4 - 2\text{pH}} \quad (4,6)$$

La réaction de précipitation du nickel s'écrit :



Le produit de solubilité est donnée par :

$$K_s = [\text{Ni}^{++}] [\text{OH}^-]^2 \quad (4,8)$$

Si l'on considère que :

$$[\text{Ni}^{++}]_{\text{libre}} = C_0 (1 - \eta) ;$$

Et que notre solution est très diluée ; sachant que :

$[\text{Ni}^{++}]_{\text{libre}}$  : solubilité mol/L,  $C_0$  : concentration initiale  $\text{Ni}^{++}$ , en mol/L

Pour  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{p}K_s$  (Nickel) = 17,2:

$$\text{Log } (1 - \eta) = 2,76 - 17,2 - 2(-14) - 2\text{pH}$$

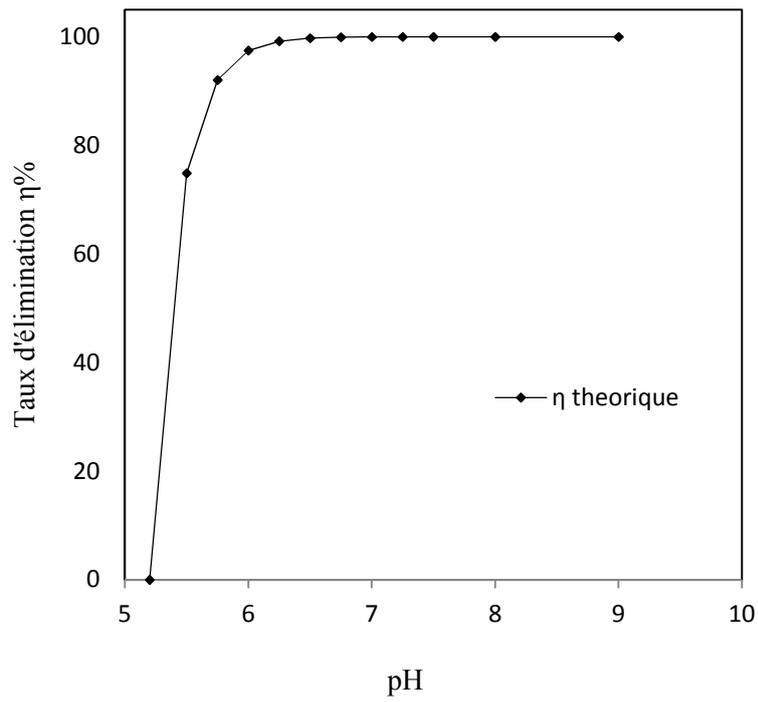
$$\text{Log } (1 - \eta) = 13,56 - 2\text{pH}$$

Taux d'élimination du nickel en fonction du pH :

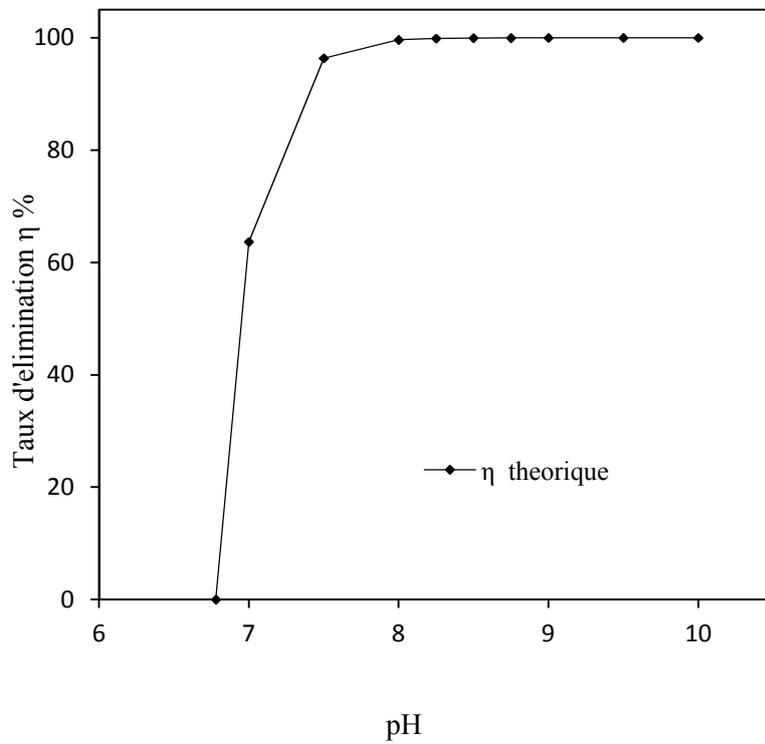
$$\eta = 1 - 10^{13,56 - 2\text{pH}} \quad (4,9)$$

Les courbes théoriques ; figure 4.3, figure 4.4 ; sont élaborées pour prédire le comportement thermodynamique du système. Elles indiquent l'équilibre de précipitation en milieux aqueux, pour une concentration de 100 mg/L, commence à partir d'un pH 5,2 pour le cuivre, et de pH 6,78 pour le nickel.

Le taux de précipitation est assimilé, dans notre cas au taux d'élimination maximum, que peut atteindre la technique. En fait, pour le cuivre ce taux évolue rapidement jusqu'à atteindre 99,6 % à pH 6,4. Au-delà de ce pH la vitesse d'élimination varie très lentement, le taux atteindra ensuite une valeur de 99,99 % à pH 7,2. Ce qui diffère par contre dans le cas du nickel, c'est la plage de pH. On constate une évolution rapide du taux d'élimination qui atteint 99,5% à pH 7,5, aussi au-delà de ce pH la vitesse d'élimination varie très lentement, le taux atteindra ensuite 99,99 % pour pH 8,5.



**Figure 4.3** .Variation du taux d'élimination théorique du cuivre en fonction du pH



**Figure 4. 4** .Variation du taux d'élimination théorique du nickel en fonction du pH

Dans les conditions expérimentales, nous avons effectué des essais à différents pH (6 à 9) pour le cuivre, et (7,5 à 10) pour le nickel, afin de comparer le comportement réel de notre système au comportement théorique supposé et justifier l'écart entre les deux.

Nous remarquons effectivement un décalage (retard) dans l'élimination par rapport à la courbe prévisionnelle, ce retard est d'autant plus important que le pH est faible. C'est-à-dire, plus le pH est proche de la zone d'équilibre de solubilité, plus l'élimination est très réduite.

Pour le cuivre, lorsque le pH augmente à des valeurs supérieures à 7, le taux d'élimination est nettement proche du taux théorique ; contrairement au nickel, où les valeurs de pH seront supérieures à 9.

Il semble, selon nos constatations, que l'étape de précipitation est essentielle dans cette élimination. Il est admis, en fait, qu'au court de la précipitation nous assistons à deux phénomènes :

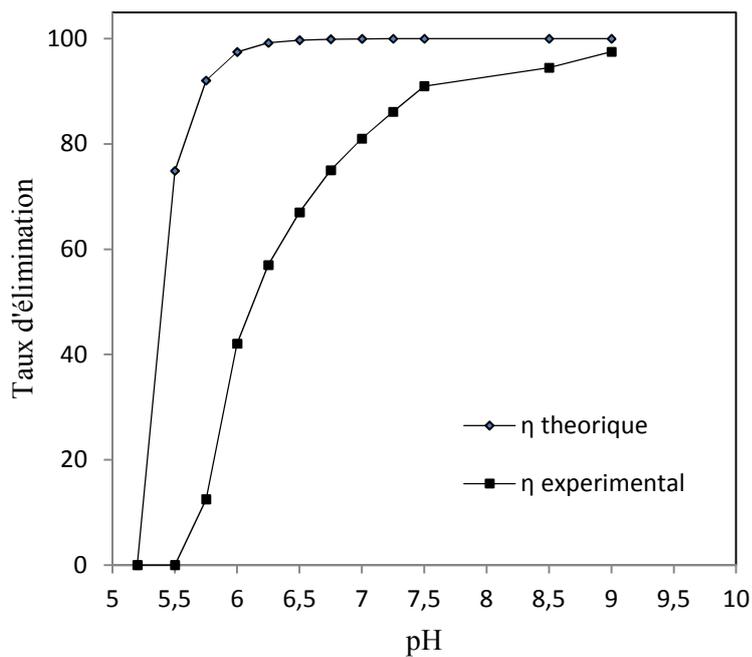
1<sup>er</sup> phénomène : c'est le phénomène de germination (initiation et formation des germes) de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  pour l'ions cuivre, et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  pour l'ion nickel.

2<sup>eme</sup> phénomène : la croissance des germes formés, c'est-à-dire la formation ou la construction du précipité caractérisé par une certaine taille (Volume), qu'on peut finalement extraire de la solution grâce à ses propriétés interfaciales vis-à-vis des bulles de gaz produites par les électrodes.

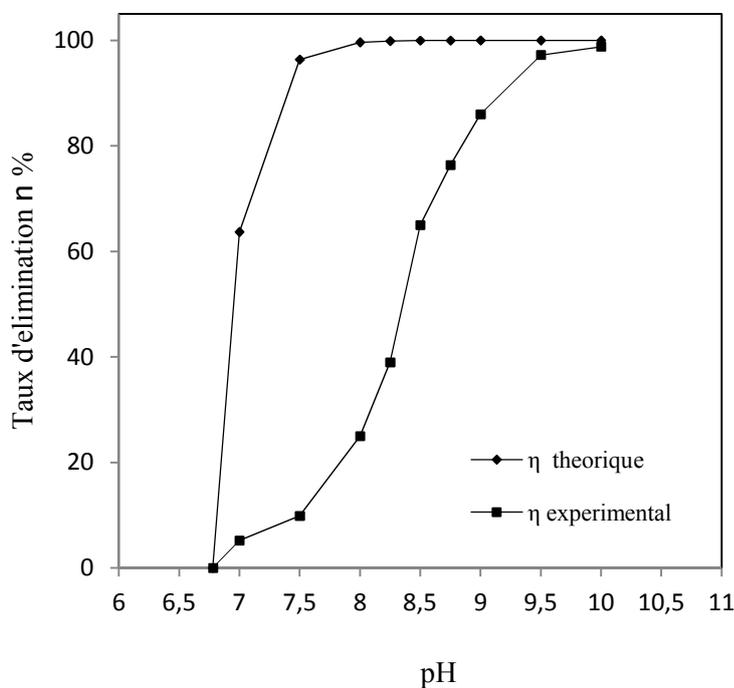
Par conséquent, c'est l'équilibre de solubilité, dépendant du pH, qui fixe la nature et la taille des précipités formés. C'est cette taille qui détermine par la suite les conditions d'électroflottation les plus favorables [110]. Il est à signaler que, dans le cas de la flottation, selon les conditions opératoires (taille de bulle en particulier), une taille critique extractible est à considérer.

Il faut que cette taille soit atteinte, suite à l'étape de croissance, pour que le précipité soit éliminable [111].

Par conséquent nous pensons que la présence d'un additif, ajouté en faible quantité, prometteur de croissance de germes pourrait améliorer considérablement l'élimination et conduire à des résultats plus intéressants.



**Figure 4.5.** Comparaison entre le taux d'élimination théorique et expérimental (maximal) du cuivre en fonction du pH.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$   $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.



**Figure 4.6.** Comparaison entre le taux d'élimination théorique et expérimental (maximal) du nickel en fonction du pH.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.

## 4.2. Elimination du cuivre, et nickel avec additif

### 4.2.1 .En présence de « Bentonite Sodique »

#### 4. 2 .1.1 Effet de la concentration de bentonite sur le taux d'élimination du cuivre

Nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination du cuivre et du nickel, pour une teneur initiale constante de (100 mg/L), et pour des concentrations variables de bentonite (5 à 150 mg/L). La mesure de la teneur résiduelle en cuivre, et en nickel, pour chaque échantillon traité a été effectuée après 120 min de temps d'électroflottation.

D'après les résultats présentés sur la figure 4.7, nous pouvons constater que les rendements d'élimination du cuivre, augmentent avec l'accroissement de la concentration de bentonite, et un écart considérable est constaté entre le taux d'élimination expérimental optimal (sans ajout d'additif) et celui trouvé avec une concentration de 20 mg/L de bentonite, en effet pour un pH 7, le rendement d'élimination passe de 81% à 99 %.

Cette amélioration des rendements d'élimination du cuivre et du nickel, peut être attribuée soit à :

-L'adsorption des cations  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Ni}^{++}$  sur les sites négatifs de la bentonite, et ainsi la formation de floccs flottable [112] ;

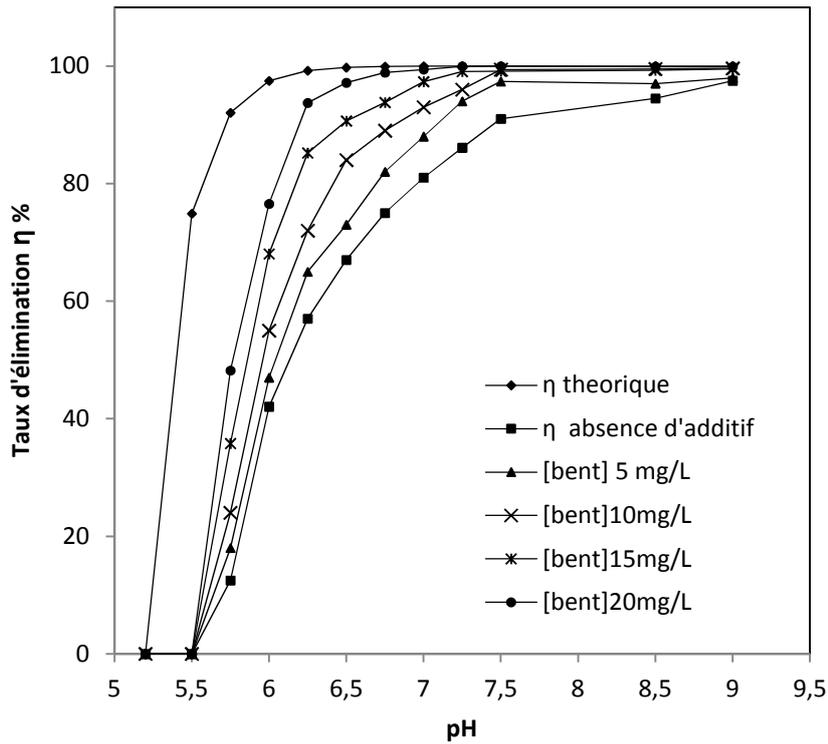
- ou bien au caractère alcalin de la bentonite qui favorise la précipitation et donc accélère l'étape de croissance.

Le mécanisme suivant est proposé pour l'adsorption des métaux sur la bentonite [113] :

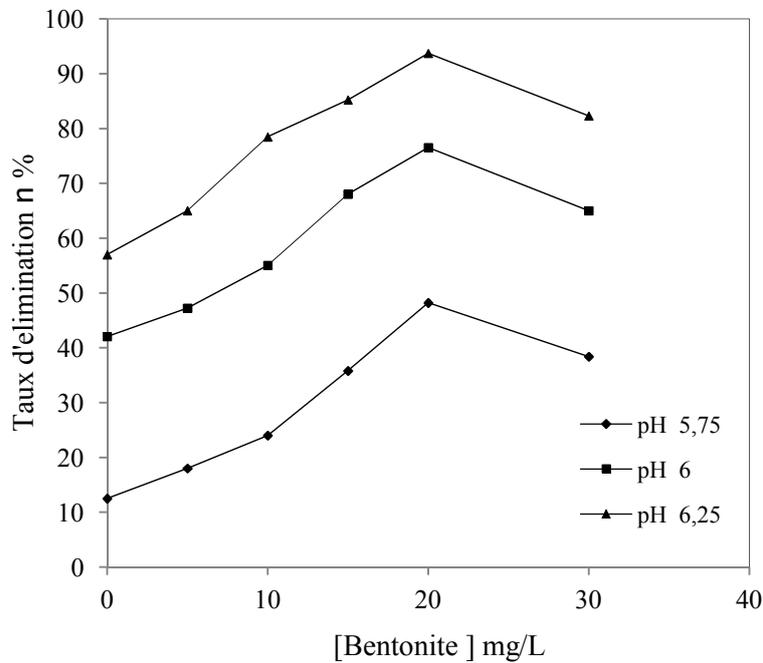


X : Surface ;

M : métal.



**Figure 4.7.** Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH, et de la concentration de bentonite.  $I= 100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps = 120 min.



**Figure 4.8.** Variation du taux d'élimination du cuivre, en fonction de la concentration de bentonite, à pH faible.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps = 120 min

Ainsi, les sites hydroxyles à la surface de l'argile peuvent conduire, par un mécanisme d'échange de proton, à la formation de complexes de surfaces [114].



S = Al, Si, Fe, Mn.

Les travaux réalisés par DingShu-li et al, concernant l'effet de la concentration de bentonite sur le rendement d'élimination du cuivre, ont montré que l'augmentation de la quantité d'adsorbant dans un volume fixé, réduirait le nombre de sites disponibles car la superficie efficace peut diminuer [115]. Des résultats similaires ont été rapportés par Vergris, pour l'adsorption du nickel, cuivre et zinc, sur une argile modifiée [116].

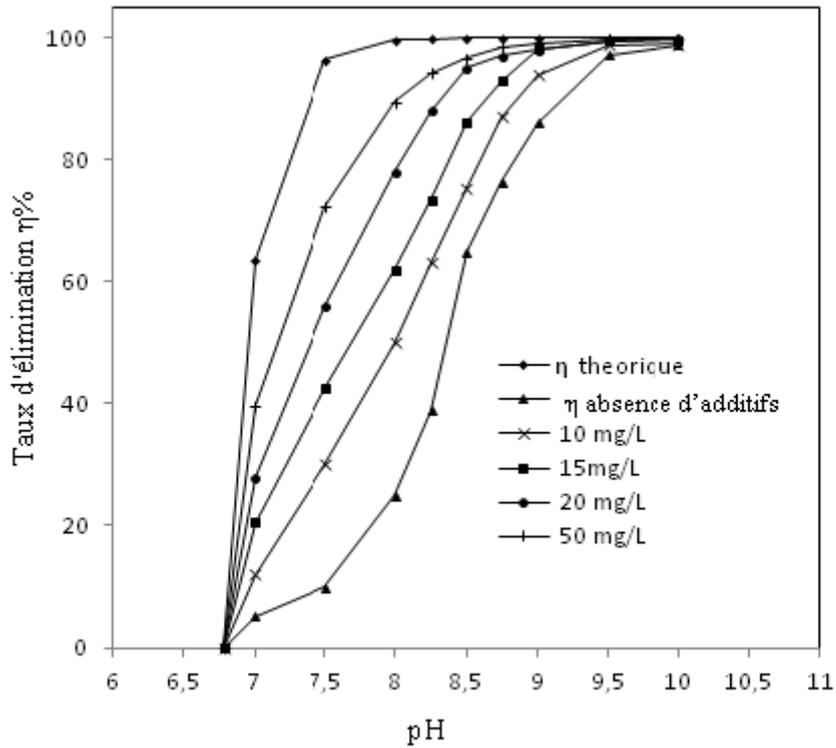
#### 4.2.1.2 . Effet de la concentration de bentonite sur le taux d'élimination du nickel

Une étude similaire a été effectuée sur l'effet de la concentration de bentonite sur le rendement d'élimination du nickel.

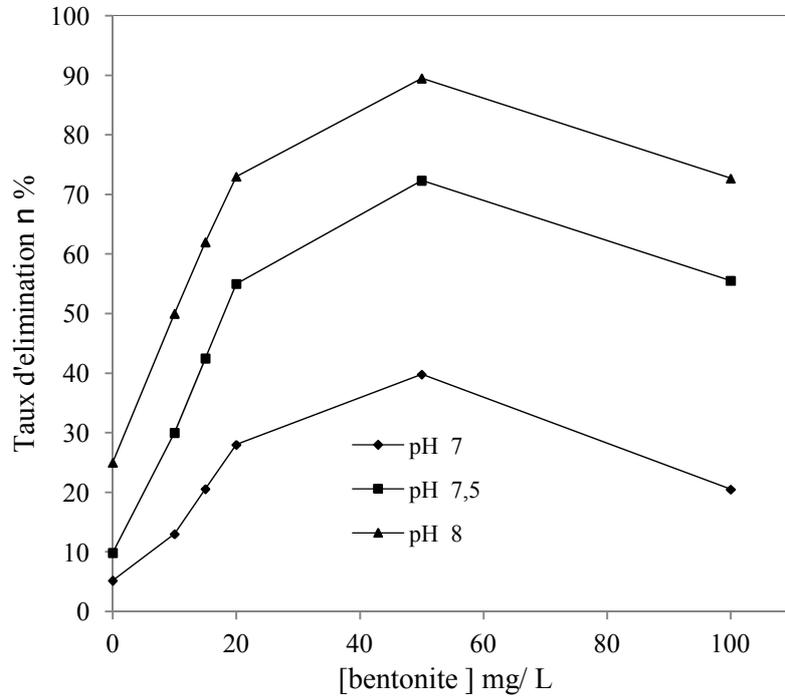
Pour voir l'effet de la concentration de bentonite sur le taux d'élimination, on a représenté sur la Figure 4.9, la variation de ce dernier en fonction du pH et de la concentration de bentonite introduite.

Nous observons que le taux d'abattement du nickel en solution, augmente avec la concentration initiale de bentonite ajoutée, nous pouvons voir clairement sur la figure 4.11, que le meilleur taux d'élimination est atteint pour une concentration de bentonite de 50 mg/L. Liu Zhi-Rong et al [117] ; ont montré que le maximum d'adsorption du  $Ni^{+2}$  sur une bentonite sodique à pH 9 était entre 80 et 99%. Le pH pourrait donc notablement influencer la fixation du nickel sur la bentonite comme il est signalé pour d'autres métaux tels que le zinc ou le cadmium [117,118]. L'augmentation du pH pourrait améliorer l'adsorption de certains cations métalliques [119,120].

En parallèle, nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination du nickel en fonction de la concentration de bentonite (Figure 4.10).



**Figure 4.9.** Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH, et de la concentration de bentonite.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min



**Figure 4.10.** Variation du taux d'élimination du nickel en fonction de la concentration de bentonite.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.

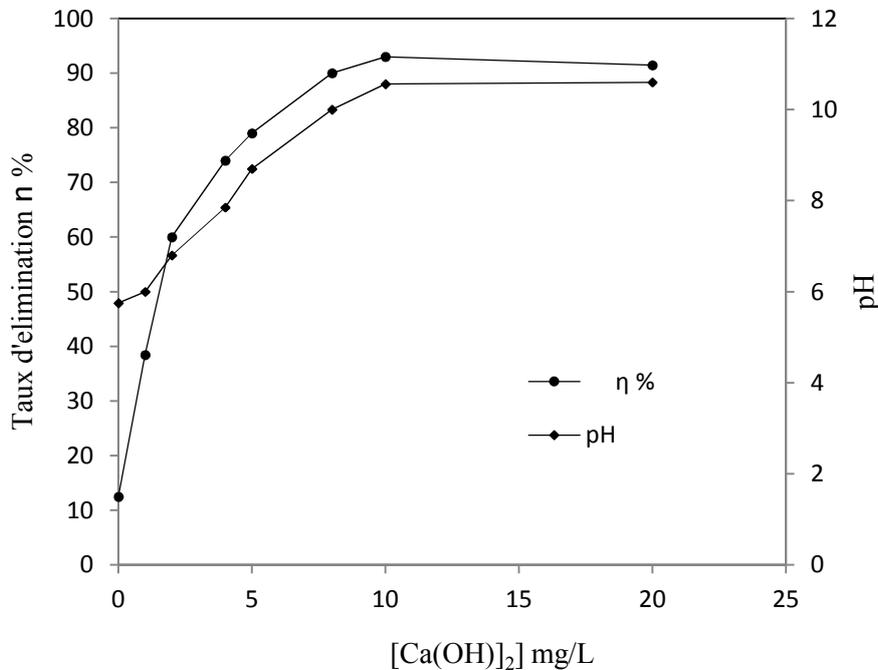
## 4.2.2. En présence d'hydroxyde de calcium $\text{Ca(OH)}_2$

### 4.2.2.1. Effet de la concentration de la chaux sur la variation du pH

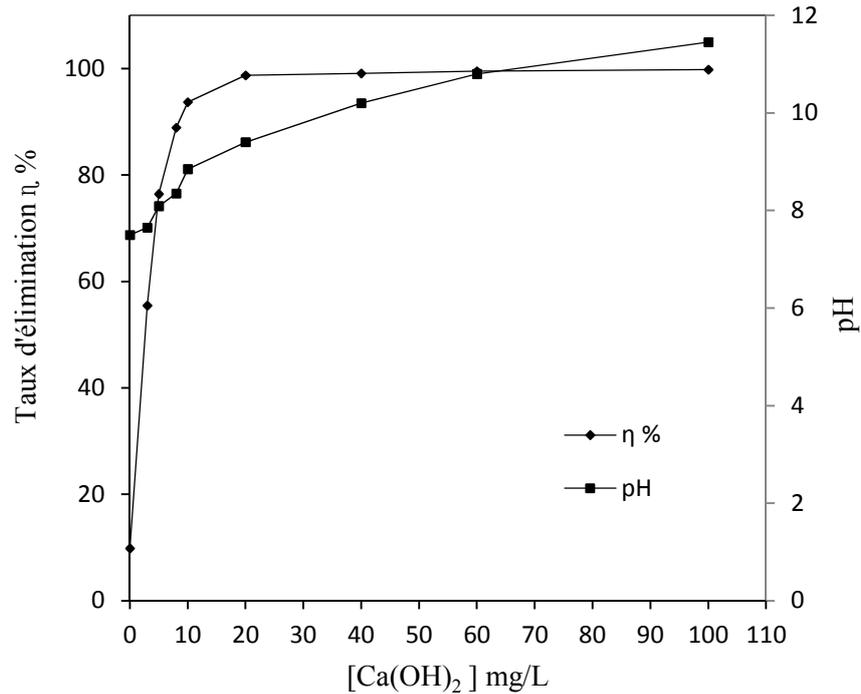
Dans notre travail nous allons voir l'effet alcalin de la chaux sur la précipitation du cuivre et du nickel, et cela en faisant varier différents paramètres, l'un d'eux est la concentration de la chaux. Nous avons utilisé la chaux hydratée  $\text{Ca(OH)}_2$  à 95 % de pureté sous forme de lait de chaux en réalisant une suspension à 10 g/l. Cette solution doit être constamment agitée pour éviter toute décantation.

Afin d'observer l'effet de la dose de chaux sur la variation de pH, par précipitation chimique, et son effet sur l'abattement du cuivre et du nickel, sans fixation de pH ; nos essais ont été réalisés sur une solution synthétique contenant 100 mg de  $\text{Cu}^{+2}$  par litre. Des doses croissantes de chaux (5 à 100 mg/L) sont introduites.

Le suivi de la variation du taux d'élimination du cuivre et du nickel, en fonction de la concentration de la chaux a abouti aux résultats présentés sur les figures 4.11 et 4.12 ; au vu de ces résultats nous constatons que le rendement varie avec l'accroissement de la concentration de la chaux et atteint pour le cas du cuivre 99,2% à 10 mg/L de chaux introduite, au-delà de cette concentration, le rendement du traitement diminue.



**Figure 4.11.** Variation du pH, et du taux d'élimination du cuivre en fonction de la concentration de chaux.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.



**Figure 4.12.** Variation du pH, et du taux d'élimination du nickel en fonction de la concentration de chaux.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120min.

En prenant le cas du nickel un taux d'élimination de 99,1% est atteint pour une concentration de chaux de 40mg/L, en revanche le pH correspondant au maximum d'élimination est un pH égal à 10,2.

Diverses études réalisées étudiant l'effet de la chaux sur le taux d'élimination des matières inorganiques, confirment l'efficacité de cet additif et son effet alcalin, pour diminuer la dureté et éliminer les éléments traces métalliques de certaines eaux souterraines ou d'eaux de surfaces [99, 121].

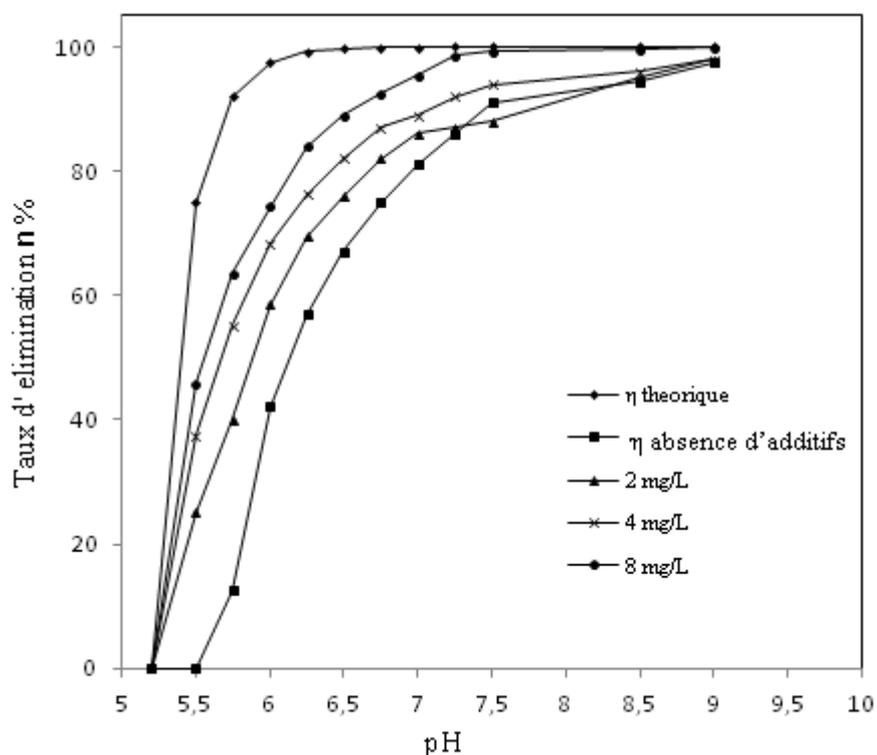
#### 4.2.3. En présence de sulfonâtes de pétrole brut « SPB »

##### 4.2.3.1 Effet de la concentration du SPB sur le rendement d'élimination du cuivre et du nickel

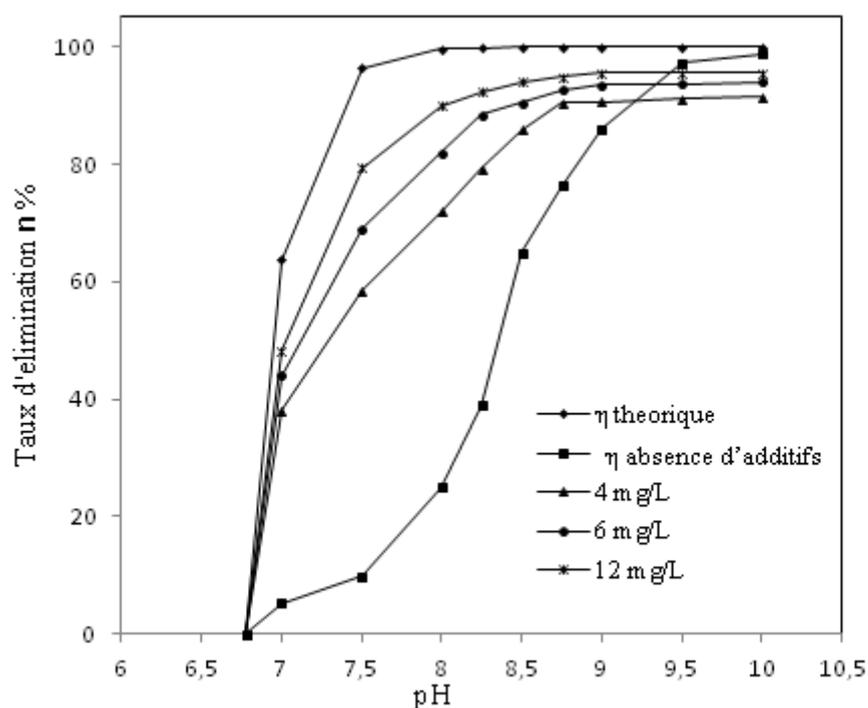
Le suivi de variation du rendement d'élimination du cuivre et du nickel, en fonction du pH, pour des concentrations croissantes de SPB, a abouti aux résultats présentés sur les figures 4.13 et 4.14.

D'après les résultats présentés sur la figure 4.13 , nous pouvons constater que le taux d'élimination du cuivre augmente avec l'accroissement de la concentration de tensioactif, par conséquent l'écart entre le rendement théorique et expérimental se trouve considérablement réduit ; en prenant l'exemple du cuivre on constate que la concentration de 8 mg/L du tensioactif donne le meilleur rendement d'élimination, car il passe du taux de 12,5 % ( sans additif ) pour un pH 5,75 à 63,5 % (pour le même pH ). Concernant le nickel, la concentration de 12 mg/L est la concentration optimale.

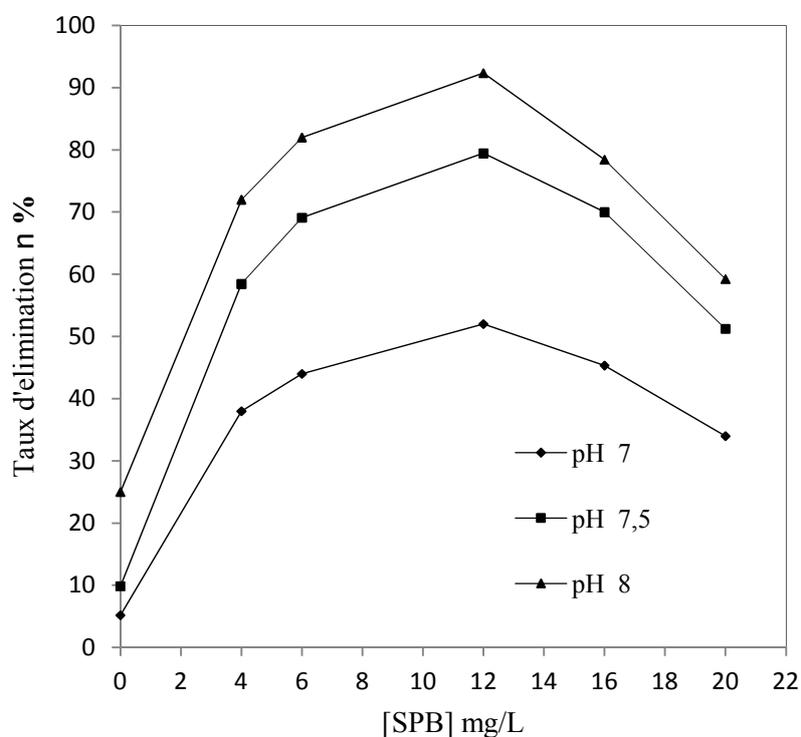
Plusieurs travaux ont étudiés l'effet des surfactants sur les performances de la flottation, et sur le taux d'élimination des polluants. L.Alexandrova et al [122], ont trouvé que l'ajout d'une petite quantité de surfactant, de l'ordre de  $10^{-6}$  M, peut augmenter l'angle de contact entre les bulles de gaz et l'interface du solide, de ce fait il y'a formation d'une large surface de contact entre les bulles d'air et la particule à flotter, ils ont montré également que le tensioactif diminue la stabilité de la couche hydratée favorisant ainsi l'attachement des bulles à la surface des particules, en agissant ainsi il rend le minéral hydrophobe.



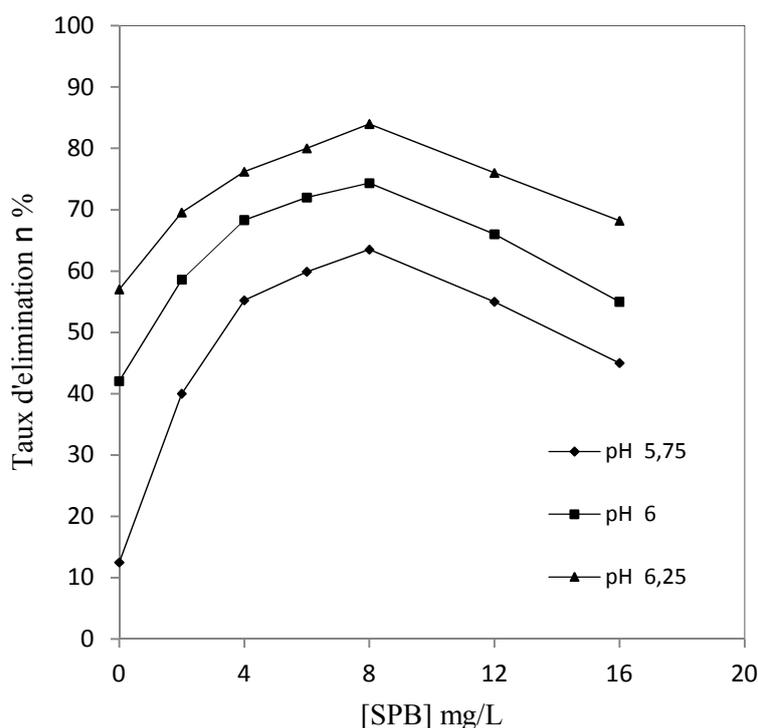
**Figure 4.13.** Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH et de la concentration du SPB.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120min.



**Figure 4.14.** Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH, à différentes concentrations de SPB.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.



**Figure 4.15.** Variation du taux d'élimination du nickel en fonction de la concentration du SPB, dans la plage de faible pH.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.



**Figure 4.16.** Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction de la concentration du SPB dans la plage de faible pH.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps =120min.

En revanche, sur les figures 4.15, 4.16, on observe qu'après une concentration maximale du tensioactif, ce dernier se transforme en un réactif moins favorisant, pour l'élimination respective du cuivre et du nickel.

Par ailleurs, la concentration en collecteur doit être juste nécessaire pour assurer la flottation de l'espèce à séparer : une très forte concentration peut inhiber les opérations de flottation [123,124]. Cette inhibition est due, soit à la formation de micelles qui ne flottent pas et qui peuvent même resolubiliser le précipité formé dans le cas où le composé est un précipité [123,125]. soit au fait que l'excès du collecteur s'adsorbe sur le précipité déjà formé, ce qui constitue une deuxième couche dont les chaînes hydrocarbonées sont orientées vers le précipité et les têtes polaires en contact avec la solution, ce qui rend le précipité hydrophile et donc non flottable [126].

Concernant nos résultats, et dans le cas du cuivre ( figure 4.16), c'est la concentration de 8 mg/L qui donne le meilleur rendement 83 %, et cela pour de faible pH, dans la même gamme de pH, pour les essais fait sans additifs, le meilleur rendement obtenu était de 40 %.

Pour le nickel (figure 4.15) la concentration maximale est de 12 mg/L pour un rendement maximal de 90 % à pH 8 ; même constatation est faite pour le nickel, car pour le même pH 8, un rendement de 25,56 % est trouvé, et en absence d'additif.

#### 4.2.4. En présence de sulfonâtes de platformat « SPF »

Nous avons suivi l'évolution des rendements d'élimination du cuivre et du nickel en fonction de la concentration du tensioactif anionique SPF, par la suite une comparaison, a été faite, entre les performances d'élimination des deux tensioactifs SPB et SPF .

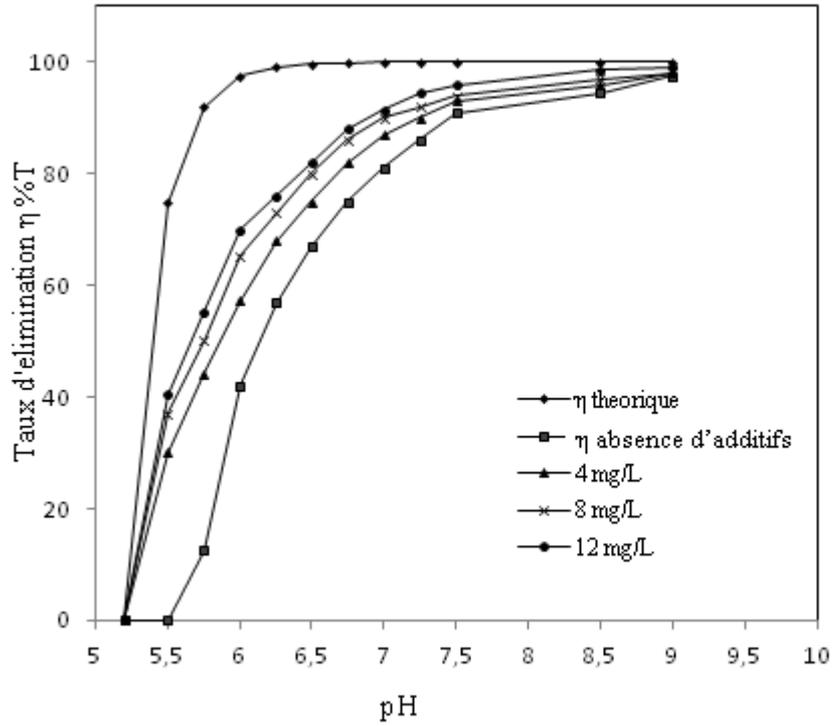
##### 4.2.4.1 Effets de la concentration de SPF sur le rendement d'élimination du cuivre et du nickel

Sur les figures 4.17 et 4.18, on observe clairement le changement du taux d'élimination du cuivre et du nickel en fonction du pH et de la concentration du tensioactif synthétisé à partir du platformat (SPF), en fait plus on augmente ces deux paramètres plus le rendement s'améliore.

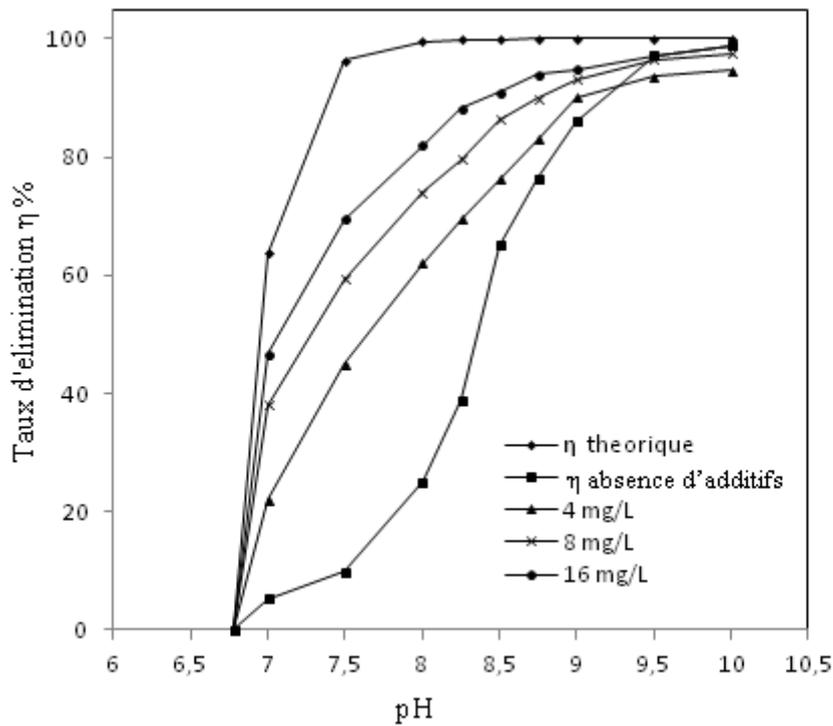
On prend le cas du cuivre, pour un pH 6,25, on a un rendement d'élimination qui passe de 67% pour une concentration du SPF de 4 mg/L, à 76% pour une concentration du SPF de 12mg/L.

Concernant le nickel, et pour un pH 8, le rendement d'élimination passe de 62% pour une concentration SPF de 4 mg/L, à 85% pour une concentration du SPF de 16 mg/L.

Parmi les articles qui ont utilisé les collecteurs dans les procédés électrochimiques, on retrouve Hu et al [17], sur le traitement par électrocoagulation – électroflottation des effluents de l'industrie de polissage mécanique et chimique avec ajout de surfactant, ils ont constaté une nette diminution du temps de réaction, ce qui a considérablement augmenter les performances du procédé électrocoagulation-électroflottation.

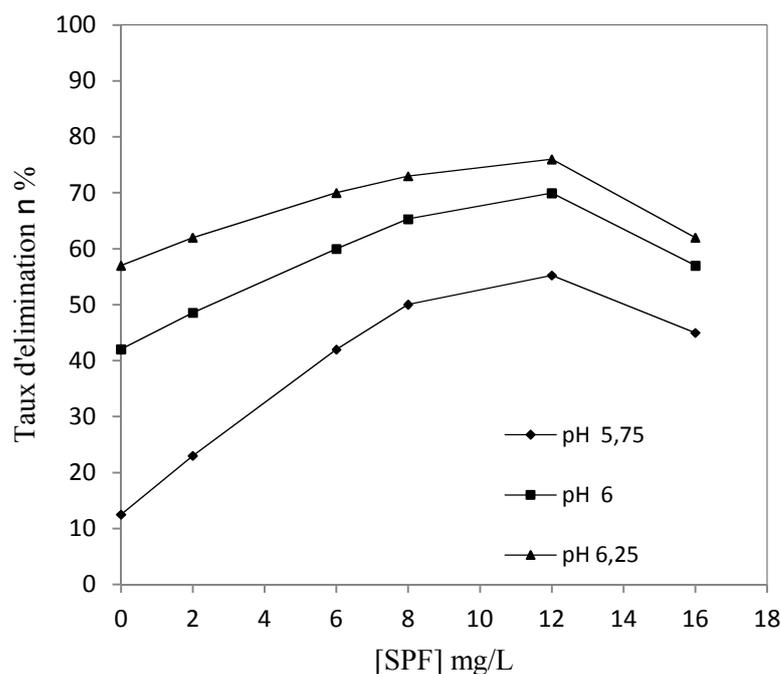


**Figure 4.17.** Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH et de la concentration du SPF.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120 min.



**Figure 4.18.** Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH et de la concentration du SPF.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120 min.

Comme mentionné précédemment, dans le cas du SPB, une très forte concentration du collecteur peut inhiber les opérations de flottation, les Figures 4.19 et 4.20, illustrent parfaitement ce comportement. En effet dans le cas du cuivre une concentration maximale de 12 mg/L est enregistrée, en revanche pour l'élimination du nickel c'est une concentration de 16 mg/L. Au-delà de ces deux concentrations optimales, on observe une diminution du taux d'élimination des deux métaux.

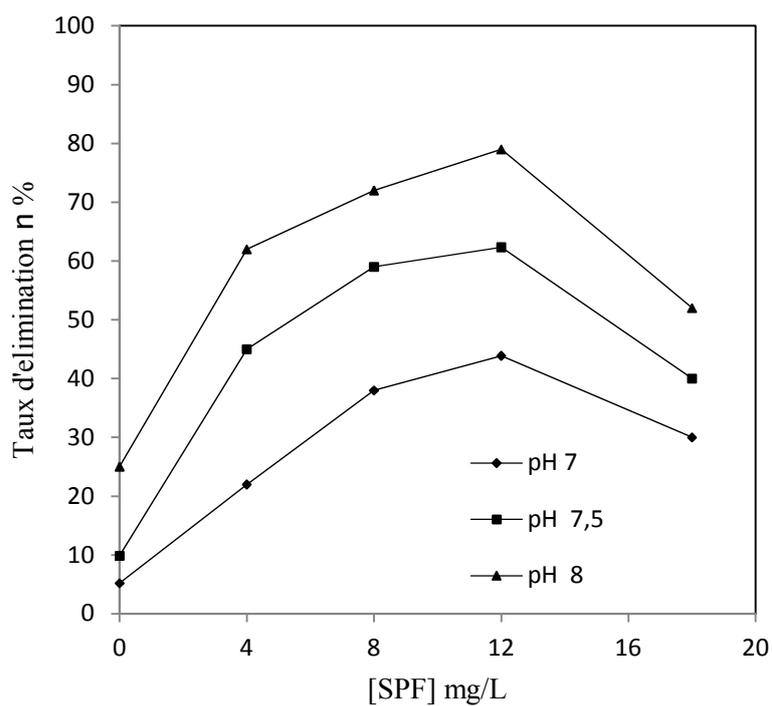


**Figure 4.19.** Variation du taux d'élimination du cuivre à de faible pH, en fonction de la concentration du SPF.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120min.

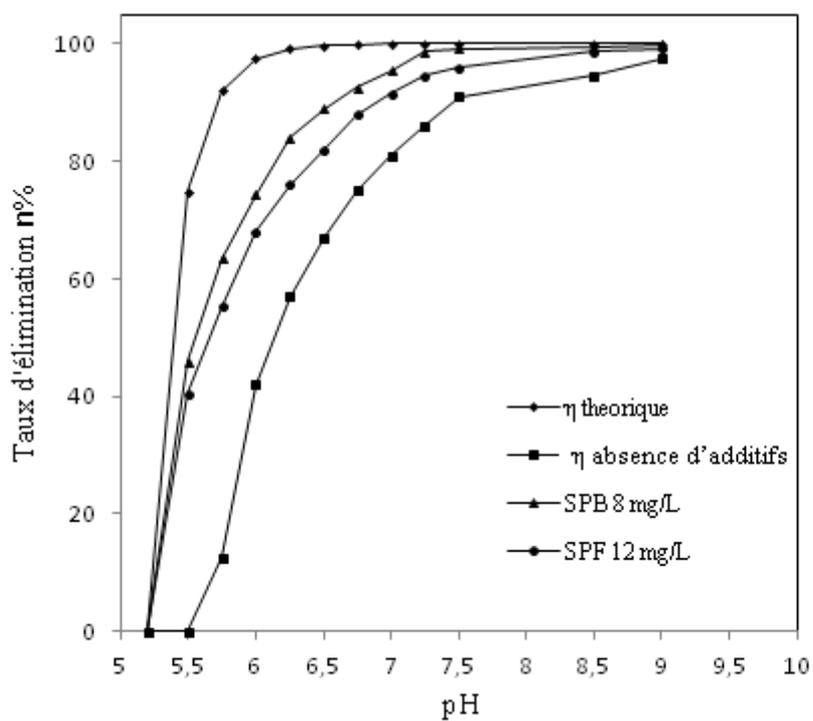
#### 4.2.5. Comparaison entre SPB et SPF

L'objectif principal de cette comparaison, est de pouvoir déterminer, lequel des deux surfactants anioniques, donne le meilleur rendement d'élimination.

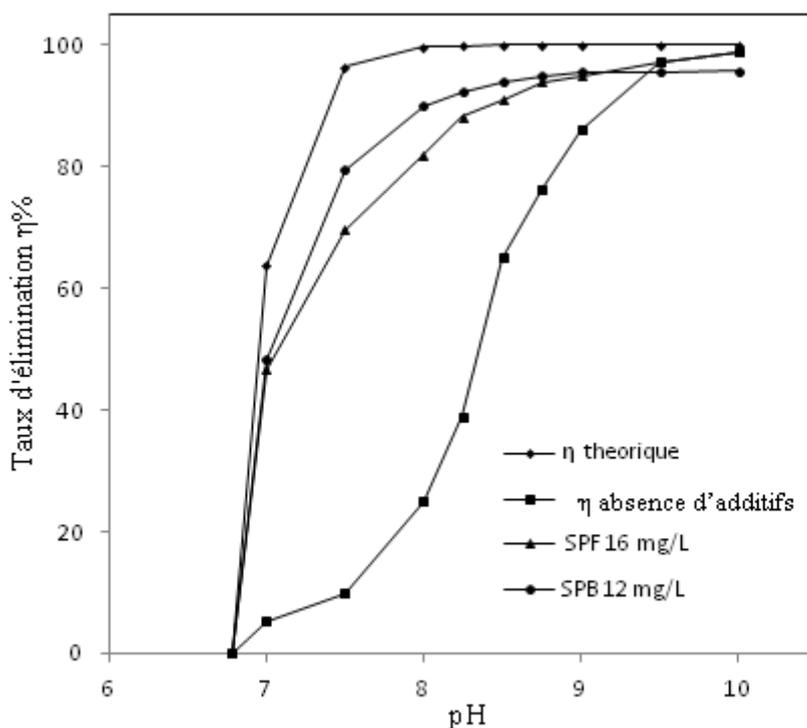
La Figure 4.21, représente la variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH, et de la concentration des deux tensioactifs ; nous observons une nette amélioration des taux d'abattement, ce qui se définit par la diminution de l'écart entre le rendement d'élimination théorique et ceux trouver avec SPB et SPF ; en revanche le meilleur taux d'élimination est obtenu avec 8mg/L de SPB.



**Figure 4.20.** Variation du taux d'élimination du nickel à de faibles pH, en fonction de la concentration SPF.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120min.



**Figure 4.21.** Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH, comparaison entre SPB et SPF.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120min



**Figure 4.22.** Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH, comparaison entre SPB et SPF.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120 min.

η absence d'additifs

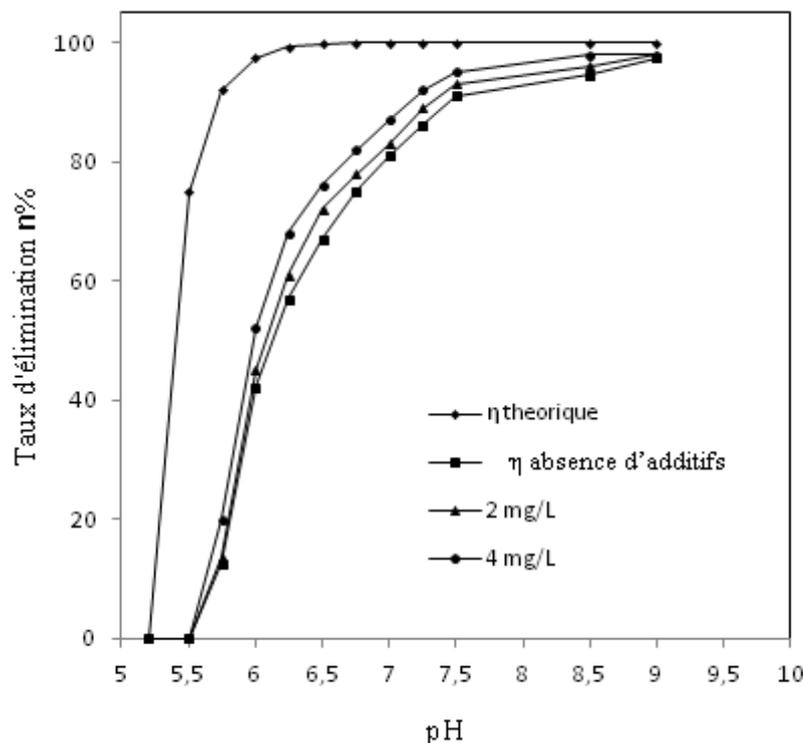
Concernant le nickel, figure 4.22, le meilleur taux d'abattement est obtenu avec 12 mg/L de SPB. Cependant la différence entre les rendements obtenus pour chaque tensioactif, pourrait résulter essentiellement, de la composition de chacun d'eux, car le pétrole brut a une composition plus complexe, et contient plus de chaînes carbonées que le platformat, qui est un sous produit.

#### 5.2.6. En présence d'ammonium quaternaire de solvant léger AQSL

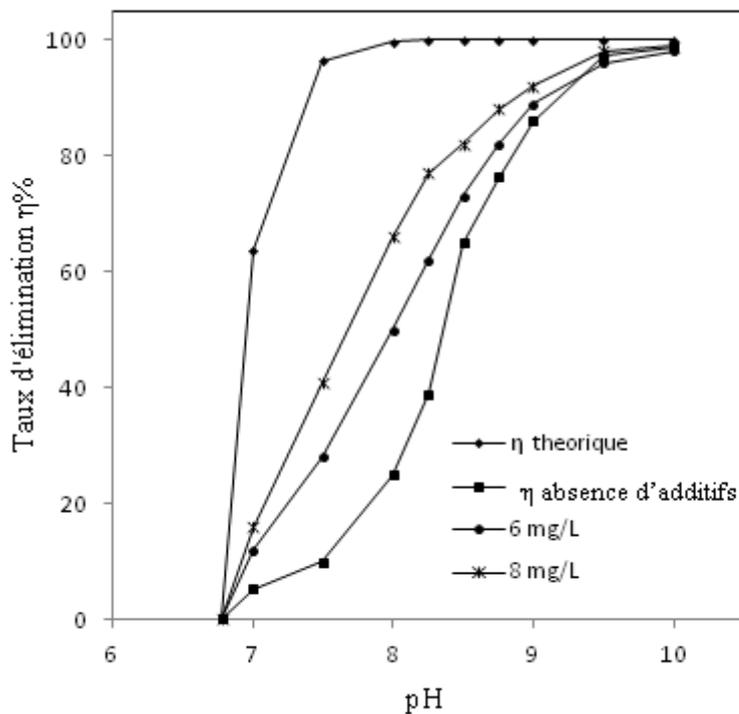
Nous avons suivi les taux d'élimination du cuivre et du nickel en fonction du pH. Les résultats sont représentés sur les figures 4.23 et 4.24, on observe pour le cas du cuivre, une faible variation du taux d'élimination pour les concentrations respectives de 2 et 4 mg/L, cela est sans doute due à la charge positive des sels d'ammonium, ce qui leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement, que sur des cations métalliques [127].

Les tensioactifs cationiques ont été cités dans plusieurs travaux, pour leur effet adsorbant, beaucoup plus des matières organiques qu'inorganiques. Rodriguez et al [128], dans leur travail « rétention de pesticides dans des sols modifiés avec des tensioactifs cationiques », ont constaté que l'ajout d'un tensioactif cationique dans le sol, pouvait immobiliser la rétention de différents types de pesticides hautement polluant. Esumi et al [129], ont étudié l'adsorption simultanée du 2-naphtol et du cuivre, sur un adsorbant de nouvelle génération, qui est la combinaison entre un surfactant cationique et une argile (la laponite). De même Bowman et al [130], ont utilisé le mélange adsorbant de tensioactifs cationique et de Zéolite.

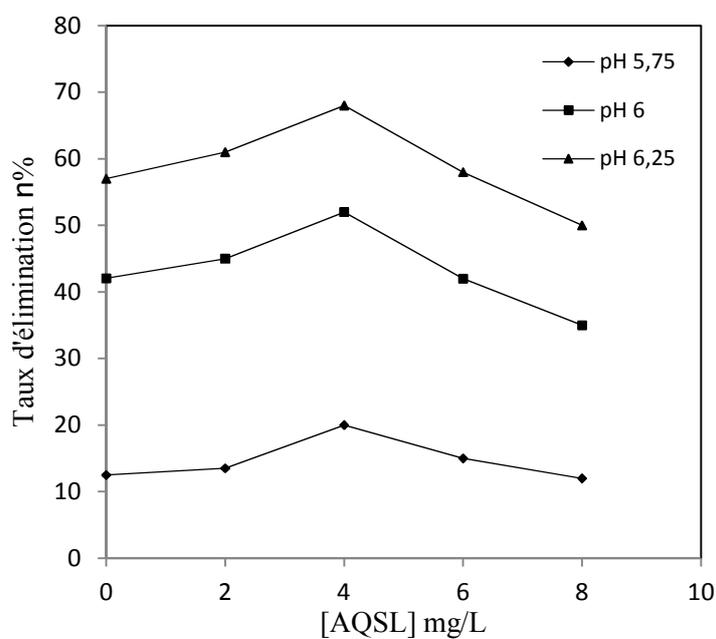
Les résultats des différents articles, cités ci-dessus [128-130], coïncide parfaitement avec les résultats illustrés sur la figure 4.25, en effet on observe clairement que le rendement d'élimination du cuivre avec ajout de tensioactif cationique ne s'éloigne pas du rendement trouvé sans ajout d'additif ; cela s'explique par la charge positive du surfactant, qui engendre une répulsion entre le tensioactif et les cations métallique qui se trouvent dans la solution.



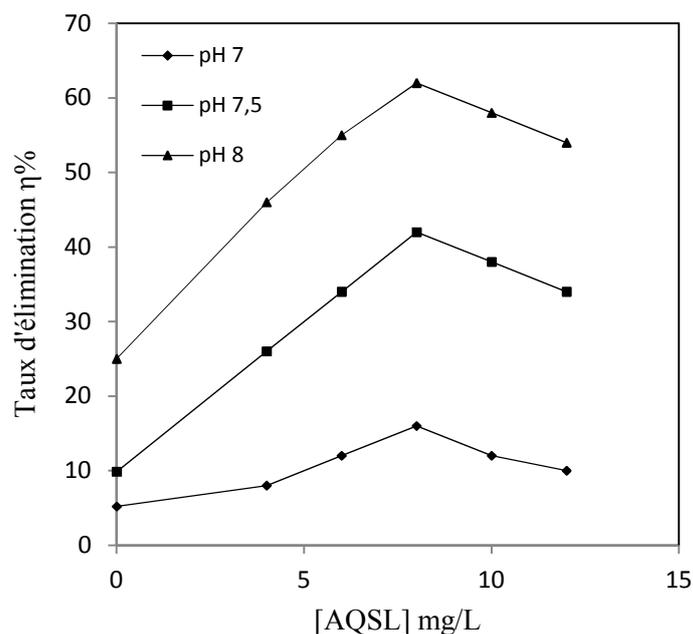
**Figure 4.23.** Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH, et de la concentration de l'AQSL.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] =1\text{g/L}$ ; temps =120min.



**Figure 4.24.** Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH, et de la concentration de l'AQSL.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps = 120min.



**Figure 4.25.** Variation du taux d'élimination du cuivre à de faible pH, en fonction de la concentration du AQSL.  $I=100\text{mA}$ ;  $[\text{Cu}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps = 120min.



**Figure 4.26.** Variation du taux d'élimination du nickel à de faibles pH, en fonction de la concentration AQLS.  $I=200\text{mA}$ ;  $[\text{Ni}^{+2}]_0=100\text{mg/L}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{g/L}$ ; temps=120min.

Concernant le nickel, une comparaison à été faite entre les rendements d'élimination pour des concentrations d'AQLS égal à 6 et 8 mg/L, représentés sur la figure 4.24, on observe sur cette figure une amélioration du taux d'abattement du nickel avec l'ajout du surfactant cationique, contrairement au cuivre.

Le pH de début de précipitation du nickel est un pH basique, en effet ce dernier intervient dans la nature ionique du collecteur et influe sur la stabilité de celui-ci ; à pH basique, les collecteurs cationiques peuvent s'hydrolyser [130], exemple le cas des alkyl esterphosphonates ce qui pourrait justifier les résultats trouvés avec le nickel.

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif de définir les conditions favorables pour une utilisation efficace des additifs dans la technique d'électroflottation, pour l'élimination du cuivre et du nickel des effluents industriels, ces deux métaux constituent une source importante de pollution. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'intérêt de l'ajout de surfactants dans un procédé d'électroflottation.

Dans cette étude nous nous sommes proposés, vu le nombre important de paramètres influents, d'examiner l'influence du pH, et de la concentration des cinq additifs mis en jeu, sur le taux d'élimination du cuivre et du nickel.

On peut diviser notre travail expérimental en deux grandes parties :

- La première partie, concerne l'étude de l'élimination du cuivre et du nickel, par électroflottation, sans ajout d'additifs, et surtout de montrer l'effet du pH.
- La deuxième partie, concerne l'étude de l'effet d'additifs sur le rendement d'élimination du cuivre et du nickel par électroflottation.

L'examen des résultats obtenus dans la première partie du travail expérimental, révèle une influence considérable du pH, sa valeur initiale joue un rôle déterminant. En effet deux étapes sont décelables, la première jusqu'à 30 min, caractérisée par une vitesse d'élimination relativement faible pour des pH faibles et une vitesse qui augmente sensiblement avec l'augmentation du pH initial. Lorsque le pH augmente, pour des valeurs supérieures à 7, le taux d'élimination sera nettement proche du taux théorique thermodynamique de précipitation.

Par ailleurs, dans la deuxième partie, il a été montré que la présence d'additif dans la solution, augmentait le rendement d'élimination du cuivre ainsi que du nickel ;

On s'est proposé d'étudier en premier lieu l'effet de l'ajout de bentonite sodique, sur le taux d'abattement. Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'élimination du  $\text{Cu}^{+2}$  et du  $\text{Ni}^{+2}$  est une cinétique rapide, et que le taux d'élimination

augmentait avec l'accroissement de la quantité de bentonite ajoutée, cependant dépassant une certaine concentration, la bentonite se transforme en un inhibiteur. Dans le cas du cuivre on observe qu'une concentration de 20 mg/L donnait un rendement optimal de 97% pour un pH de 6.5, en revanche pour le nickel, c'est une concentration de 50 mg/L, qui nous a permis d'obtenir un rendement d'élimination de 96% pour un pH 8.5.

Le deuxième additif, était la chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , réputé pour son pouvoir alcalin, et de son bas coût, nous voulions voir son effet sur le taux d'abattement du cuivre et du nickel, du fait de son influence directe sur le pH. En effet le suivi de la variation du taux d'élimination du cuivre en fonction de la concentration de chaux nous a permis de constater que le rendement varie avec l'accroissement de la concentration de chaux introduite, et des taux de 99% ont été enregistré, pour 10 mg/L seulement de chaux introduite, cela va sans dire que l'augmentation de la dose de chaux a influé sur le pH, passant de pH 6 à pH 10, pour la même concentration. Concernant le nickel un taux d'abattement de 99,1% a été observé pour 40 mg/L de chaux introduite, alors qu'il était de 60% en absence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Aussi, plusieurs études ont montré l'efficacité des surfactants sur le procédé de flottation, et plus particulièrement sur l'élimination des matières inorganiques. De cela est venue l'idée d'ajouter des tensioactifs anioniques et cationiques au procédé d'électroflottation, les sulfonâtes de pétrole brut SPB, les sulfonâtes de platformat SPF, ainsi que l'ammonium quaternaire de solvant léger AQSL; la comparaison des performances des trois tensioactifs, montre que le SPB et SPF nous permettent d'atteindre des taux d'élimination supérieurs à 95%, et ceci dans une plage de faible pH, cela est essentiellement dû à leur structure hétéropolaire, c'est en fait la partie polaire qui est adsorbée par attraction électrostatique sur la surface du minéral. Concernant le tensioactif cationique, de bons résultats ont été trouvés, cependant seulement pour des pH alcalins, car c'est seulement à cette plage de pH que les surfactants cationiques s'hydrolysent.

Finalement, pour la poursuite de ce travail, nous pouvons envisager les perspectives suivantes:

- ✚ étendre l'étude à d'autres métaux lourds : Cd, Zn, etc. et d'autres substances organiques : pesticides, colorants, etc.
- ✚ faire la combinaison de deux additifs, bentonite et tensioactif, pour une plus large élimination des polluants.
- ✚ extrapolation à l'échelle semi-pilote et pilote.

**APPENDICE A**  
**LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION**

<b>Paramètre</b>	<b>Désignation</b>
C	concentration dans le bac d'électroflottation à l'instant t
C <sub>0</sub>	concentration initiale en mg/L
η	Taux d'élimination
I	Intensité de courant
K <sub>s</sub>	Constante de solubilité
K <sub>e</sub>	Constante d'équilibre
SPB	sulfonâtes de pétrole brut
SPF	sulfonâtes de platformat
AQSL	Ammonium quaternaire de solvant léger
mA	milliampère
mV	millivolt
min	minute
mg	milligramme
L	litre
ICP	Inductively Coupled Plasma

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N.R. Axtell, S.P.K, Sternberg, K.Claussen, « Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*», *Bioresource Technol*, 89 (2003) 41–48.
- [2] Q.Yu, P.Kaewsarn, «Adsorption of  $\text{Ni}^{+2}$  from aqueous solutions by pretreated biomass of marine macroalga *Durvillaea edotatorum*», *Sep Sci Technol*, 35(5)(2000) 689–701.
- [3] S. Al-Asheh, B. Fawzi, F. Mohai, «Sorption of copper and nickel by spent animal bones», *Chemosphere*, 39 (12) (1999) 2087–2096.
- [4] X.J.Hui, « *Environnemental Toxicology* », Chemical Industry Press, China, 2003.
- [5] T.A. Luo, X.D. Liu, « The Cd (II) adsorption on modified bentonite properties », *Environ Eng Sci*, 23(1) (2005) 80–81.
- [6] H. Hasar, « Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk », *J Hazard Mater*, 97 (1–3) (2003) 49–57.
- [7] T.E. Higgins, V.E. Sater, « Combined removal of chromium, cadmium and nickel from wastes », *Environ Prog*, 3 (1984) 12–15.
- [8] L. Alexandrova, T. Nedialkova, I. Nichkov, « Electroflotation of metal ions in waste water », *Int J Miner Process*, 41 (1994) 285-294.
- [9] V.Srinivasan, M. Subbaiyan, « Electrocoagulation (EC) science and applications », *Sep Sci Technol*, 24(1989) 145-150.

- [10] P. Blazy, E. Jdid, « Traité de génie des procédés :Flottation-Aspects pratiques», Techniques de l'ingénieur J3360.
- [11] S.E. Burns, S.Yiacoumi, C. Tsoiris, «In Innovations in Flotation Technology», Sep Purif Technol, 11 (1997) 221-232.
- [12] A. Khelifa, S. Moulay, A.W. Naceur, « Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique», desalination, 181 (2005) 27-33.
- [13] C.J. Huang, J.C. Liu, «Precipitation flotation of fluoride-containing wastewater from semi-conductor manufacture», Water Res, 33 (5) (1999) 3403–3412.
- [14] S. Boonyasuwat, S. Chavadej, P. Malakul, J.F. Scamehorn, «Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionators», Chem Eng J , 93 (2003) 241–252.
- [15] G.Chen, « Electrochemical technologies in wastewater treatment», Sep Purif Technol, 38 (2004) 11-41.
- [16] A. Livingston, S.F. Zhang, « hydrodynamic behavior of three-phase (gas-liquid-solid) airlift reactors», Chem Eng Sci , 48 (1993) 1641-1654.
- [17] C.Y. Hu, S.L. Lo, C.M. Li, W.H. Kuan,« Treating chemical mechanical polishing (CMP) wastewater by electro-coagulation-flotation process with surfactant», J Hazard Mater, A120 (2005) 15–20.
- [18] M. Gerard Miquel, «Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques, France, 2001.
- [19] Le décret exécutif du journal officiel, n<sup>0</sup> 06-141 du 19 Avril 2006.
- [20] H. Bril, J.P.Floc'h, «Le devenir des métaux provenant des anciennes mines; l'exemple du Massif Central Français», Geol J, 131(2002) 233-241.

- [21] C.R. Evanko, D.A. Dzombak, «Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater», Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, 1997.
- [22] J.C. Boeglin, «Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble», Techniques de l'ingénieur G1270.
- [23] R. Weiner, «Epuración des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux», Ed. Eyrolles, Paris, 1975.
- [24] P. Bose, M.A. Bose, S. Kumar, «Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc, and cyanide», *Adv Ecol Res*, 7(2002) 179-195.
- [25] J.F. Blais, S.G. Dufresne, «State of the art of technologies for metal removal from industrial effluents», *Rev Sci Tech*, 12 (2000) 687–711.
- [26] : J.Hoigne,J.Bader, « Ozonation of water : selectivity and rate of oxidation of solutes », *Sci Eng*, 357 (1979) 73-85 .
- [27] R.E.Kreiger, « Encyclopedia of electrochemistry », Publishing Company, New York,1972
- [28] Farhataziz,A.B.Ross, « Selected specific Rates of reactions of transients from water in aqueous Solutions.III.Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and their Radical Ions », *Natl Bur Stand*, 59(1977) 1-122.
- [29] G.Milazzo,S.Caroli, « Tables of Standard Electrode Potentials », Ed.Wiley-Interscience, New York, 1978.
- [30] K.P. Cantor , C.F. Lynch, M.E. Hildesheim, M. Dosemeci, J. Lubin, M. Alavanja, « Drinking water source and chlorination by products ». *Craun Epidemiology*, 9 (1998) 21.
- [31] G.C.White, « The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants », Ed. J. Wiley, New York, 1999.
- [32] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, G.M. Swain, « Electrochemistry and the environment », *Journal of Applied Electrochemistry* , 24(1994) 1077.

- [33] L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel, « Bipolar-membrane electro dialysis: applications of electro dialysis in the food industry », *Trends in Food Science & Technology*, 9 (1998a) 107-113.
- [34] C. Gavach, « Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire », Ed. Lavoisier, France ,1998.
- [35] Herrmann, M. « Electro dialyse, un procédé de séparation dans l'industrie laitière ». *L'industrie laitière allemande*, 36 (1985) 1386-1391.
- [36] L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel, « L'électroacidification avec membranes bipolaires: une électrotechnologie environnementale pour la production d'isolats de protéines de soja », *Industries Alimentaires et Agricoles*, (1998b) 1-7.
- [37] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J. Belgaied, «Treatment of electroplating wastewater containing Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cr(VI) by electro coagulation», *J Hazard Mater*, B 112 (2004) 207–213.
- [38] P. Gao, X. Chen, F. Shen, G. Chen, «Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter», *Sep Purif Technol*, 43 (2004) 117–123.
- [39] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, M. Chibane, « Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique , a case study» , *J Hazard Mater* ,164 (2009) 215–222.
- [40] A. Y. Hosny, «Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique», *Sep Sci Technol*, 6(1996)9–17.
- [41] V.A.Kolensnikov, S.O .Varaksin, A.Kryuchkova, « Electroflotation extraction of valuable components from wash waters electroplating works», *Russ J Electrochem+*, 37(2001) 760-764.

- [42] C.Lierena, J.C.K.Ho ,D.L.Piron,«Effect of pH on electroflotation of sphalerite» , Chem Eng commun, 155 (1996) 217-228.
- [43] N.K Lazaridis, E.N. Peleka, Th.D. Karapantsios and K.A. Matis, «Copper removal from effluents by various separation techniques», hydrometallurgy, 74 (2004) 149-156 .
- [44] M.Krofla, L.K.Wang, « Development of innovative flottation-filtration systems for water treatment . Part C : An electroflotation plan for single families and institutions». In Future of Water and reuse : Proceedings of the water reuse Symposium III San Diego, California, USA, AWWA Research Foundation , 125 (1985) 1251-1264.
- [45] H.J.Schulze, «Physico-chemical elementary processes in flotation», Ed.Elsevier, Amsterdam,1984.
- [46] S.E. Burns,S. Yiacoumi, C. Tsouris, «Microbubble generation for enviromentaland industrial separations», Sep Purif Technol, 11 (1997) 221-232.
- [47] C.P.C.Poon,«Electroflotation for groundwater decontamination», J Hazard Mater ,55 (1997)159-170.
- [48] B.L.Karger, R.B.Grieves ,R.Lemlich , A.J.Rubin et F.Sebba. , « Nomenclature recommendations for adsorptive bubble separation methods», Sep Sci vol, 2 (1967) 401-404.
- [49] R.Lemlich, «Adsorptive bubble separation methods», Ind Eng Chem, 60(10) (1968) 16.
- [50] A.M.Gaudin, « Flotation », Ed.McGraw-Hill, NewYork, 1957.
- [51] F.Sebba, «Concentration by ion flotation», Nature, 184 (1959) 1062.
- [52] T.A.Pinfeld, «Adsorptive bubble separation techniques». Ed.Academic Press Inc, New York, 1972.

- [53] A.MMarabini, «New Reagents in sulphide mineral flotation», *Int J Mineral Process*, 33 (1991) 33.
- [54] V.I.Klassen. V.A.Mokrousov, «An introduction to the Theory of Flotation». Ed. Butterworths, London, 1963.
- [55] B.A. Wills, «Mineral Processing Technology», 5<sup>ème</sup> Ed. Pergamon Press, 1992.
- [56] A.Gosselin. D.C.Blackburn.N.M.Bergeron, «Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide de technologie minéralurgiques», Ed.Sainte-Foy, 1997.
- [57] G.J. Jameson, S. Nam, M. Moo Young, «Physical factors recovery rates in flotation», *Miner Eng*, 9 (3) (1977) 103-118.
- [58] P.Blazy, E.A. Jdid, «Flottation mécanismes et réactifs», *Technique de l'ingénieur J3350*.
- [59] R.Mraz, J.Krysa, «Long service life IrO<sub>2</sub>/ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for electroflotation», *J Appl Electrochem*, 24 (1994) 1262-1266.
- [60] V.I.II'in, V.A. Kolesnikov, Parshina, I.Yu, «Purification of highly concentrated industrial sewage from the porcelain and faience industry by the electric flottation method», *Glass Ceram+*, 59 (7-8) (2002) 242-244.
- [61]. Y .Fukui, S.Yu, «Removal of colloidal particules in electroflottation», *Aiche J*, 31(2) (1985) 201-208
- [62] V.A. Glembotski, A.A. Mamakov, A.M. Ramanov, V.E. Nenno, «Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress», Caglairi, 1975.
- [63] D.R.Ketkar, R. Mallikarjunan, S. Venkatachalam, «Electroflottation of quartz fines», *Int J Miner Process*, 31 (1991) 127-138.

[64] N. K. Khosla, S. Venkatachalam and P. Somasundaraq, «Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation», *J Appl Electrochem*, 21(1991) 986-990.

[65] H. Wendt, G. Kreysa, «Génie électrochimique : Principes et procédés», Ed. Dunod, Paris, 2001.

[66] X. Chen, G. Chen, P. L. Yue, «Novel electrodes system for electroflotation of water», *Environ Sci Technol*, 36 (2002) 778-783.

[67] F. E. Elmore, « A Process for separating some constituents of subdivided ores and like substances, and apparatus therefore », *Brit Patent*, 13(1905)578.

[68] L. R. Flint, W. J. Howarth, « The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles », *Chem Eng Sci*, 26(1971)1155-1168.

[69] D. Reay, G. A. Ratcliff, «Experimental testing of the hydrodynamic collision model of the fine particle flotation », *Can J Chem Eng*, 53 (1975)481-486.

[70] J. F. Anfruns, J. A. Kitchener, «Rate of capture of small particles in flotation, transaction of the institution of mining and metallurgy, Section C », *Miner Process Extr M* , 86(1977)9-15.

[71] N. Ahmed, G. J. Jamson, «The effect of bubbles size on the rate of flotation of fine particles », *Int J Miner Process* , 14(1985)195-215.

[72] R. H. Yoon, G. H. Luttrell, «The effect of bubbles size on fine particles flotation », *Miner Process Extr M* , 5 (1989)101-122.

[73] Z. Dai, S. Dukhin, D. Fornasiero, J. Ralston, «The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surfaces », *J Colloid Interf Sci*, 197(1998)275-292.

[74] J. A. Ramirez, R. H. Davis, «Microflotation of fine oil droplets by small air bubbles: Experiment and Theory », *Sep Sci Technol*, 36(2001)1-15.

- [75] D.Tao, «Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles-A review », Sep Sci Technol, 39(2004)741-760.
- [76] A.V.Nguyen, P.George, G.J.Jameson, «Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation theory and experiment », Chem Eng Sci, 61(2006)2494-2509.
- [77] T.Miettinen, « Fine particle flotation », PhD Thesis Work Research Institute, University of South Australia 2007.
- [78] K.E.Waters, K.Hadler, J.J.Cilliers, «The flotation of fine particles using charged microbubbles », Miner Eng, 21(2008)918-923.
- [79] N.Arbitr , C.C.Harris, « Froth flotation », 50<sup>th</sup> Anniversary Volume AIME, New York, 1962.
- [80] B.Y.Derjaguin, S.S.Dukhin , « Kinetic theory of the flotation of fine particles », Int J Miner Process, 2 (1979)21-62.
- [81] V.I.Melic-Gaikazyan, N.P.Emelianova, V.T.Pronin, « All Union Conference on Physico-Chemistry of Waste free Technology of Refining of minerals » , Nauka, Alma-Ata, Russia, 1981.
- [82] G.B.Raju, P.R.Khangaonkar, «Electroflotation of chalcopyrite fines with sodium diethyldithiocarbamate as collector », Int J Min Process, 13(1984)211-221.
- [83] G.S.Setty, S.Venkatachalam, « Electro and Conventional flotation studies on Quartz », Transaction of the Indian Institute of Metals, 50 (1997)377-381.
- [84] M.Y.Han, M.K.Kim, H.J.Ahn, «Effects of surface charge, micro-bubble size and particle size on removal efficiency of electroflotation », Water Sci Technol, 53(2006)127-132.
- [85] M. Sarkar, S.W.Donne, G.M.Evans, «Hydrogen bubble flotation of silica », Adv Powder Technol, 21(2010)412-418.

- [86] R.Kiefer, W.H.Höll, «Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphate functional groups », *Ind Eng Chem Res*, 40(2001)4570-4576.
- [87] L.Yiju,Z.Xinping,L.Yafei,Y.Shaosong,H.Zhonghua,N.Yaming,« Study on treatment of copper electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation». *Sep Purif Technol*, 31(2003)91-95.
- [88] L.Youcef,S.Achour, ,« Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption »,*Courrier du Savoir* , (2006) 59-65.
- [89] V.Laforest,J.Bourgois,,R.Hausler, «Traitement physico-chimique des déchets industriels liquides »,*Technique de l'ingénieur G2070*.
- [90] V.Srinivasan,M.Subbaiyan, « EF studies on Cu,Ni,Zn ,and Cd with ammonium dodecyl dithiocarbamate », *Sep Sci Tech* ,24 (1989) 145-150.
- [91] V.Sreenivasarao,F.M.Doyle,D.W.Fuerstenau, «Removal of toxic metals from dilute effluents by ion flotation »,*EPD Congress*, (1993)45-56.
- [92] R .G.Casquiera,M.L.Torem,H.M.Kohler, «The removal of zinc from liquid streams by EF », *Miner Eng*, 19(2006)1388-1392.
- [93] O.S.Bogdanov.V.J.Hainman.I.J.Moxomov, « Physical-mechanical factors determining de rate of flotation», 7<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress, New York, 1964.
- [94] A.Jowetta. «Fine particles processing», *Proc Int Symp* , Las Vegas,1980.
- [95] H. Liu. A.Montaser, «Evaluation of a low sample consumption, high efficiency nebulizer for elemental analysis of biological samples using ICP-MS», *J Anal Chem+*, 11 (4) (1996)307-311 .

- [96] P. Boumans, « Inductively coupled plasma-emission spectroscopy-Part 1, Methodology Instrumentation and Performance», Ed. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [97] E. Hoffman, C. Ludke, H. Stephanowitz, « Application of laser ICP-MS in environmental analysis», *J Anal Chem*, 355 (1996) 900-903 .
- [98] C.E. Weaver, « Clay muds and shales, Developments in sedimentology ». Ed. Elsevier, New York, 1989.
- [99] A. Esparza, A. Girou, H. Roques, A. Durand, « Traitement des effluents urbains ou industriels par entraînement des polluants à l'occasion d'une précipitation de  $\text{CaCO}_3$  », *Water Res*, 14 (1980) 1459–1466.
- [100] H. Hamitouche, « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupes pétrolières, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines », Mémoire de magister, Université Saad Dahleb Blida, 2005.
- [101] P. Arnaud., *Chimie Organique*, 16<sup>ème</sup> Ed. Dunod, Paris., 1997
- [102] B. Gao, C. Qi, Q. Liu, « Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/ $\text{SiO}_2$  and preliminary study of application performance », *Appl Surf Sci*, 254(2008) 4159-4165.
- [103] R. Bordes, « Synthèse, physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornène », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007.
- [104] Y. Ogota, M. Okano, « Kinetics of the chlorométhylation of mesitylene in aqueous acid », *Chem Sci*, 78 (1956) 5423-5425.
- [105] Y. Fang, Y. Deng, Q. Ren, J. Huang, S. Zhang, B. Huang, K. Zhang, « Blanc Reaction of Aromatic Compounds Catalyzed by Ionic Liquids », *Chem Eng*, 16(2008) 357-360.

- [106] N.Nasrallah, « Chlorométhylation des xylènes, transformation et applications de leurs dérivés», Mémoire de Magister, INH de Boumerdès, 1997.
- [107] B.Gao, C.Qi, Q.Liu, « Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/SiO<sub>2</sub> and preliminary study of application performance» , Appl Surf Sci , 254(2008) 4159-4165.
- [108] H.Liu,A. Montaser, «Evaluation of a low sample consumption, high efficiency nebulizer for elemental analysis of biological samples using ICP-MS», J Anal Atom Spectrom , 11 (1996) 307-311.
- [109] N.Feng, X. Guo.Sha Liang, «Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel», J Hazard Mater, 164 (2009) 1286-1292.
- [110] A.Vidonne, «Traitement des eaux résiduaires dans les ateliers de traitement de surface », Technique de l'ingénieur M1801.
- [111]S.Vasudevan.J.Lakshmi.R.Vanathi.R.Ramasamy,«Electrochemical Coagulation for Chromium Removal: Process Optimization, Kinetics, Isothermes and Sludge Characterisation », Clean-Soil Air Water,38 (2010) 9 – 16.
- [112] C.Abdelouahab,H. Ait amar., Z.Obertenovt., A.Gaid, «Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II)», Rev Sci,13 (1987) 33-40.
- [113] S.Cousin, «Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation», Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris V,France ,1980.
- [114] R.Glaeser, «Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables», Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI, 1953.
- [115] S.L.Ding, S. Yu-zhuang, Y. Cui-na, X. Bo-hui ,«Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it» , Min Sci Technol, 19 (2009) 0489–0492.

- [116] T .Vergris ,R.Binkiene ,A.Sveikauskite , «Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent», *Appl Clay Sci*, 18 (2001)183–190.
- [117] L. Zhi-rong, Z. Shao-qi, «Adsorption of copper and Nickel on Na-Bentonite», *Process Saf Environ*, 88 (2010) 62-66.
- [118] C.E.Weaver, *Clay muds and shales*, «Developments in sedimentology». Ed. Elsevier, New York, 1989.
- [119] F. Fernandez, R.M. Quigley, «Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons», *Can Geotech J*, 22 (1985) 205–214.
- [120] S.Achour, N.Seghairi, «Influence de la minéralisation d'eaux algériennes sur l'adsorption de matière humique par la bentonite», *Tribune de l'Eau* ,56 (2003)15-21.
- [121] S. Renou, S. Poulain, J.G. Givaudan, P. Moulin, «Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: Case of landfill leachate», *Desalination*, 249 (2009) 72–82.
- [122] L. Alexandrova , RJ. Pugh, F. Tiberg, L .Grigrov, «Confirmation of the heterocoagulation theory of flotation», *Langmuir* , 15 (1999) 7464-7471.
- [123] A.Jowett, «Investigation of residence of fluid in froth flotation cells», *Br Chem Eng* , 6 (1961) 254-258.
- [124] F.Sebba, « Ion flotation», Ed. Elsevier, New York, 1962.
- [125] T.A.Pinfeld,«Adsorptive bubble separation techniques», Academic Press Inc, New York ,1972.
- [126] A.N.Clarke,D.J.Wilson,« Foam flotation:Theory and applications», Ed.Marcel Dekker,New York, 1983.

[127] D.R.Burris, C.P.Antwoth, «In situ modification of an aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants», *J Contam Hydrol*, 10(1992)325–37.

[128] M. S. Rodríguez-Cruz, M.J.Sánchez-Martín , M.S. Andrades , M. S.Camazano, «Retention of pesticides in soil columns modified in situ and ex situ with a cationic surfactant» ,*Sci Total Environ*, 378 (2007) 104–108.

[129] K. Esumi, K. Yoshida, K. Torigoe , Y.Koide, «Sorption of 2-naphthol and copper ions by cationic surfactant-adsorbed laponite», *Phys Chem Miner* , 160 (1999) 247–250.

[130] R.S. Bowman. G.M. Haggerty, R.G. Huddleston, D. Neel, M.M. Flynn, «Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation», *ACS Symposium Series 594*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1995.