

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ SAÂD DAHLAB DE BLIDA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Mémoire de Fin d'Étude

*En vue de l'Obtention du Diplôme
D'Ingénieur d'État en chimie industrielle*

Option : **Génie des *Matériaux***

THÈME

***Élimination du Zinc par
Électroflottation***

Présenté par:

BENYOUCEF FELLA

Proposé par:

**M.KHLIFA ABDELLAH
Mme. ALLEL NORA**

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents qui ont illuminé ma vie avec leur gentillesse, leur soutien, leur encouragement, et leur sens de sacrifice.

*Mes chers frères, **Gillel et mouhamed***

Mes sœurs, mimi, assa et chouchou

Mon marie samir et mes chers enfants fares et naim

Toute la famille benyoucef et la famille tchitcha

Touts ceux qui me sont chers

ABSTRACT

The reason of this work consists to study the ELECTROFLOTTATION processes of solutions containing ZINC ions which are nocive metal.

According to the results obtain, it have been noticed that these factors:

Concentration of eliminated ion , concentration of support electrolytes, the density of current , pH of solution , concentration of additives , have a direct action at the processes of diminution of ZINC, according to this result we have tried to treat a solution poluated by this metal with an efficiency, elimination optimal of 98%.

المخلص

الهدف من هذا البحث يكمن في دراسة عملية الالكتروتعويم للمحلول المحتوي على ايونات الزنك , باعتبارها من المعادن المضرة .

حسب النتائج المتحصل عليها, استنتجنا ان العوامل التالية: تركيز الشاردة المراد إقصاؤها, التركيز الإضافي, كثافة التيار و

درجة حموضة المحلول تؤثر مباشرة على تقليل تركيز الزنك .

عملا بالمعطيات المتحصل عليها حاولنا استعمال محلول ملوث بالزنك و قد أعطى لنا مردود اقصى بنسبة 98%.

RÉSUMÉ

Le but de ce projet consiste à étudier le processus de l'ÉLÉCTROFLOTTATION de solution contenant des ions du ZINC qui sont des métaux nocifs .

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que les paramètres suivants : Concentration initiale du zinc, concentration de l'électrolyte support, concentration additif, densité de courant, pH de la solution étudié, influent essentiellement sur le processus de diminution de la teneur en zinc.

Sur la base des données obtenues, nous avons essayé de traiter une solution polluée par ce métal qui a donné un rendement d'élimination optimal de 98%.

Remerciements

Quoique cette thèse représente une très grande satisfaction personnelle, il demeure important d'exprimer mon remerciement à tous ceux et celles qui de façon directe ou indirecte mon aidé à réaliser ce travail.

Je remercie vivement mon promoteur Mr Abdallah KHELIFA, Professeur au Département de Chimie Industrielle, pour ces conseils, pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises et surtout pour la confiance qu'il m'a accordé pendant toute la durée de ma formation.

J'adresse mes remerciements à Madame ALLAL, pour son soutien permanent, son suivi durant ma formation.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Mohamed HOUARI et à tous les membres de jury.

Mes remerciements vont également à tous nos enseignants et aux techniciens des laboratoires du Département.

Liste des figures

Figure III-1 : Schéma de fixation des particules à surface hydrophobe sur les bulles d'air	20
Figure III.2. Mode d'action d'un collecteur	24
Figure III.3 . Mode d'action d'un moussant	25
Figure III.4 .Schéma représentant un dispositif d'électroflottation	29
Figure III.5.Electroflottation avec un système fluidisé	37
Figure III.6. Electroflottation avec des cloisons intrinsèques	37
figure IV.1.Dispositif expérimental.	40
Figure V.1. Variation du taux d'élimination en fonction du temps et de la concentration initiale du zinc	45
Figure V.2.Variation de taux d'élimination en fonction du temps et de l'électrolyte support	47
Figure V.3.Variation de taux d'élimination en fonction de la concentration en électrolyte support et du temps	48
Figure V.4.Variation de taux d'élimination en fonction du temps et de l'intensité de courant	50
Figure V.5.Variation de taux d'élimination en fonction de temps et du pH initial	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Normes des rejets industriels en Algérie	8
Tableau I.2 : Normes des rejets industriels (mg/L) de quelques pays	9
Tableau I.3 : Les sources naturelles de zinc dans l'environnement	10
Tableau III.1. Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de flottation	21
Tableau III.2. La gamme des bulles de gaz à différents pH et différentes électrodes	33
Tableau III.3. Diamètres moyens des bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène produites par diverses électrodes et sous diverses densités de courant à pH 9	34

Abréviation et symboles

EF : électroflottation

FAD : flottation à air dissous

ppm : partie par million(mg/L)

min : minute

C_0 : concentration initiale

C_r : concentration résiduelle

N : taux d'élimination

F : Constante de FARADAY (96500 C)

I : Intensité de courant courant

t_{EC} : Temps d'EC en S

n : Nombre d'électron mise en jeu

v :Coefficient stochiométrique de la réaction de dissolution

EC :Électrocoagulation

Sommaire

Introduction générale.

I-Pollution d'eau.

I-1-Introduction.	3
I-2-L'eau en Algérie.	3
I-3-Pollution hydrique.	4
I-3-1-Sources de pollution des eaux.	4
I-3-1-1-Pollution domestique et urbaine.	4
I-3-1-2-Pollution industrielle.	5
I-3-1-3-Pollution d'origine agricole.	6
I-3-1-4-Pollution naturelle.	6
I-3-2-Effets de la pollution.	6
I-3-3-Pollution des eaux par les métaux lourds.	7
I-3-3-1-Métaux lourds et normes.	8
I-3-3-2-Zinc.	9
❖ Généralités et sources.	9
❖ Utilisation du zinc	11
❖ L'impact de zinc sur la santé humaine.	12
❖ l'impact de zinc sur l'environnement.	13

II-Procédés de dépollution des eaux.

II-1-Procédés de dépollution des eaux.	14
II-1-1-Procédés de transfert liquide -solide.	15
II-1-1-1-Précipitation.	15
II-1-1-2-Chélation-complexation.	16
II-1-1-3-Echange d'ion.	16
II-1-1-4-Electrolyse.	16

II-1-2-Procédés de transfert membranaire.	17
II-1-2-1-Osmose inverse.	17
II-1-2-2-Electrodialyse.	17
II-1-3-Procédés biologiques.	17
II-1-3-1-L'adsorption.	18
III-flottation-electroflottation	
III-1-introduction.	19
III-2-définition de la flottation.	19
III-3-diverses techniques de la flottation.	
III-3-1-flottation ionique.	22
III-3-2-flottation de précipité.	22
III-3-3-flottation par colloïde adsorbant.	22
III-3-4-flottation sorptive.	23
III-3-5-flottation par mousse.	23
III-3-5-1-les collecteurs.	23
III-3-5-2-les moussants.	25
III-4-paramètres affectant la flottation.	26
III-4-1-le pH de la solution.	26
III-4-2-force ionique.	26
III-4-3-taille et nature des particules.	27
III-4-4-diamètre des bulles.	27
III-4-5-température.	27
III-4-6-longueur de la chaîne des surfactants.	27
III-4-7-la concentration des surfactants.	28
III-4-7-1-moussants.	28
III-4-7-2-collecteurs.	28
III-5-electroflottation.	29
III-5-1-principe d'EF.	29

III-5-2-mécanisme de dégagement de l'hydrogène et de L'oxygène.	30
III-5-2-1-dégagement de l'hydrogène.	30
❖ mécanisme de Volvmer-Heyrovsky.	31
❖ mécanisme de Volmer-Tafel.	31
III-5-2-2-Dégagement de l'oxygène.	31
III-5-3-facteurs influençant l'électroflottation.	32
III-5-3-1-le pH.	32
III-5-3-2-densité de courant.	33
III-5-3-3-nature des électrodes et leur état de surfaces.	35
III-5-4-réacteurs d'électroflottation.	36
III-5-5-avantages d'électroflottation.	38
III-5-6-inconvénients.	38

IV- partie expérimentale.

IV-1-introduction.	39
IV-2-dispositif expérimental.	39
IV-3-mode opératoire.	41
IV-4-méthode d'analyse.	41
IV-5-nature et disposition des électrodes.	42
IV-6-quelques phénomènes aux électrodes.	42
a) sur la cathode.	42
b) sur l'anode.	42
IV-7-détermination quantitative.	43
IV-8-paramètres influençant l'électroflottation.	43
IV-8-1-influence de la concentration initiale en zinc sur l'EF.	43
IV-8-2-influence de la conductivité sur l'EF.	43
IV-8-3-influence de l'intensité du courant sur l'EF.	44

V-Résultats et discussion.

V-1-influence de la concentration de zinc sur l'EF.	45
V-2-influence de la conductivité de la solution sur l'EF.	46
V-3-influence de la concentration de l'électrolyte sur l'EF.	47
V-4-influence de l'intensité de courant sur l'EF.	49
V-5-influence du pH de la solution sur l'EF.	51
Conclusion générale.	54

Introduction générale :

Les besoins en eau de la population , de l'industrie et de l'agriculture croissent d'année en année ,au moment ou les réserves naturelle d'eau commencent à diminuer si non à disparaître à cause de la sécheresse et de la situation actuelle des barrages les dernier temps , ainsi que les pertes de quantités énormes d'eaux non recyclées et non traitées dans les différentes industries constituent un facteur prédominant du problème de manque d'eau.

La pollution de façon particulière a pour origine les rejets industriels par exemple l'industrie des métaux et en particulier les ateliers galvano techniques produisent des volumes considérables d'eaux résiduares, à partir de prétraitement et des stades intermédiaires jusqu'au produit fini. Ces eaux résiduares peuvent contenir des cyanures , des chromates , des Acides , des alcalis et des métaux comme **le Nickel , le cuivre , le zinc , le cadmium** , etc.

Ces substances peuvent détériorer ou détruire les êtres vivants et les végétaux dans les rivières et les lacs, ainsi que les micros organismes qui interviennent dans l'épuration biologique des eaux résiduares. Par conséquent ces eaux résiduares doivent être traitée, afin de rendre inoffensives ou d'éliminer les substances nocives quelles renferment. Pour réduire l'impact sur l'environnement de ces substances à partir des rejets aqueuses, plusieurs méthodes ont été développées, ainsi que **l'adsorption, la coagulation, la flottation, la décantation, l'aeroflottation**, etc. Les technologies électrochimiques deviennent de plus en plus appliquées dans les deux dernières décennies, elles sont considérées aujourd'hui comme les méthodes les plus prometteuses pour traiter une variété des eaux usée.

L'électroflottation c'est une méthode qui a l'avantage de répondre à deux critères : économique et écologique, c'est dans ce sens que nous avons décidé

de la contribuer au développement de traitement des eaux polluées par les métaux lourds.

Le principe de cette méthode consiste en une électrolyse d'une solution conductrice contenant des ions métalliques, le gaz dégagé par cette réaction permet l'entraînement des sels métalliques formés par les réactions électrochimiques.

L'objectif de notre travail est l'élimination du zinc par électroflottation, afin d'étudier cette technique et afin d'assurer son développement d'un côté et de minimiser le temps d'électrolyse et d'augmenter le rendement d'élimination d'un autre côté ; d'autre part de faire un comparaisons avec des travaux antérieurs.

Notre mémoire est composé de parties suivants :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique sur la pollution de l'eau, les et différentes sources de pollution, la pollution par les métaux lourds ses effets sur l'environnement et la santé humaine.
- le deuxième chapitre concerne les différentes méthodes de dépollution. Le troisième chapitre est sur flottation-électroflottation.
- le quatrième chapitre et une étude expérimentale.
- le cinquième chapitre consacré aux résultats et discussion.

Et en dernier lieu, nous terminerons par une conclusion.

I.1. Introduction :

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau douce devient ainsi de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes. Sous la pression des besoins considérables et de la civilisation moderne, on est passé de l'emploi des eaux de sources et de nappes, à une utilisation de plus en plus poussée des eaux de surface. Parallèlement se sont développées les recherches des eaux souterraines, les méthodes de recyclage, et maintenant on se préoccupe de plus en plus du dessalement de l'eau de mer.

Simultanément, les causes de pollution se sont étendues ; celle-ci est devenue plus massive, plus variée, plus insidieuse (1).

De toutes les ressources renouvelables de la planète, l'eau douce est celle dont le manque est le plus implacable pour l'humanité. Collecteur de pollution difficile à purifier, chère à transporter, impossible à remplacer, l'eau est indispensable à la vie elle-même (2).

I-2-L'eau en Algérie:

En Algérie, compte tenu de l'aridité de la majeure partie du territoire, la question de l'eau revêt la forme d'une crise aigue qui retentit négativement sur le cadre de vie, la santé des populations, l'emploi ainsi que le développement agricole et industriel du pays. Il faudrait, en effet, disposer annuellement de 15 à 20 milliards de m³, en allouant 70% à l'agriculture, pour parvenir à une sécurité alimentaire satisfaisante (3).

C'est dire l'extrême tension exercée sur cette ressource lorsque l'on sait que l'Algérie mobilise à peine au plus 5 milliards de m³ d'eau par an.

Le fait est évident. Les ressources potentielles en eau sont limitées et inégalement réparties en Algérie. Elles ont été évaluées à 19,2 milliards de m³, dont 12,4 milliards m³ d'eau de surface, 1,8 milliards m³ d'eaux

souterraines du nord et 5 milliards m³ d'eaux souterraines exploitables dans le sud (4).

Ces potentialités correspondent à une disponibilité annuelle de 600 m³/hab./an. De ce point de vue, l'Algérie se situe dans la catégorie des pays considérés comme pauvres en ressources hydriques au regard du seuil de rareté fixé par la Banque Mondiale à 1000m³/hab./an (4).

I-3- Pollution hydrique :

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances provoquant sa dégradation. Cette notion de dégradation est très importante, puisqu'en l'absence de conséquences négatives pour le milieu, on ne peut pas parler de pollution mais de contamination. Concrètement, pour une même substance, son caractère polluant sera plus ou moins élevé en fonction des quantités déversées dans le milieu et de la capacité de ce milieu à l'éliminer naturellement.

Dans tous les cas de pollution, il y a une source de polluants, un milieu de transport et une cible (écosystèmes, organismes individuels,..). La pollution peut être classée selon la source de pollution (industrielle ou agricole), le milieu affecté (eau, air) ou la nature du polluant (métaux lourds ou pesticides).

I-3-1- sources de pollution des eaux :

La pollution des eaux peut avoir de multiples origines. Il y a, bien sur, toutes les formes de pollutions consécutives aux activités humaines, qu'il s'agisse des pollutions domestiques et urbaines, industrielles ou agricoles, mais il existe aussi la pollution « naturelle ».

I-3-1-1- Pollution domestique et urbaine :

Elle est constituée des eaux usées domestiques qui contiennent des graisses, des savons et détergents, des matières en suspension et des

matières dissoutes organiques ou minérales, mais aussi les eaux usées rejetées par les installations collectives.

Ces eaux sont généralement acheminées vers des stations d'épuration et sont traitées avant rejet dans le milieu naturel.

Les rejets en provenance des agglomérations urbaines représentent en effet une part importante et parfois prépondérante de la pollution des cours d'eau. Aujourd'hui, on évalue à 45% le taux de dépollution des matières oxydables contenues dans les eaux usées rejetées par les agglomérations (le "taux de dépollution" correspond au rapport entre la pollution émise et celle effectivement éliminée par les stations d'épuration (5).

I-3-1-2- Pollution industrielle :

Si les apports de pollution domestique, par habitant, sont relativement constants, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel.

Selon l'activité industrielle, on trouve des pollutions aussi diverses que(6),(7)

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agroalimentaires...)
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports)
- des métaux (traitement de surface, métallurgie)
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- des eaux chaudes (circuit de refroidissement des centrales thermiques)
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs...)

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les

industries agroalimentaires, papeteries, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc.

I-3-1-3 Pollution d'origine agricole :

L'agriculture constitue la première cause des pollutions diffuses. L'augmentation des rendements et de la productivité, grâce notamment à l'emploi massif d'engrais chimiques et de pesticides, a eu pour revers la dégradation des cours d'eau et des ressources souterraines. Les effets néfastes de l'agriculture sur les eaux continentales sont de plusieurs natures. Les activités agricoles sont, en particulier, largement impliquées dans les apports d'azote et, surtout, de ses dérivés, nitrates et nitrites, que nous trouvons en forte concentration dans les engrais, mais aussi dans les lisiers et purin d'élevage.

Les pesticides utilisés pour le traitement des cultures sont également une source connue de dégradation des eaux. Sous l'appellation « produits phytosanitaires » ou « pesticides » (insecticides, fongicides, herbicides,...) se cache en fait une multitude de substances, dont la rémanence dans l'eau peut être très différente d'une molécule à l'autre.

I-3-1-4- Pollution naturelle :

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic,... Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures...peuvent aussi être à l'origine d'une pollution.

I-3-2 Effets de la pollution :

Ils dépendent du type de pollution, de l'agent polluant, des victimes et de leur état général : (âge, sexe, état de santé). On admet généralement que

les effets sont beaucoup plus graves en milieu côtier qu'en pleine mer. Les écosystèmes peuvent être complètement déséquilibrés à la suite de la disparition des espèces sensibles et de la prolifération des espèces les plus résistantes (8).

L'effet de la pollution sur l'homme est très important. L'eau polluée cause des maladies très graves tels que le choléra, la typhoïde, les diarrhées, les gastro-entérites. Elles sont causées par des bactéries, des virus...etc. La pollution a des effets cumulatifs toxiques. Ils manifestent leur nocivité qu'après un temps assez long (9).

I-3-3-Pollution des eaux par les métaux lourds :

La contamination de l'environnement par les métaux lourds est un sérieux problème dû à leur accumulation dans la chaîne alimentaire et la persistance continue dans l'écosystème (10), (11).

Des secteurs variés de l'industrie utilisent des métaux susceptibles d'être rejetés dans l'environnement (12). L'existence des métaux lourds dans l'environnement aquatique a engendré beaucoup de soucis influençant l'homme, les plantes et la vie animale (13).

Les métaux considérés comme toxiques présentent des caractères en commun les rendant dangereux pour les systèmes vivants :

- la non dégradabilité au cours du temps,
- leur toxicité à faibles concentrations,
- l'accumulation au cours des transferts de matière le long de la chaîne alimentaire.

I-3-3-1- Métaux lourds et normes :

Du point de vu physique le terme « métaux lourds » se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5g/cm³. Le terme couramment employé pour les « métaux lourds » n'a aucune définition propre; il se réfère en général à leur toxicité. En ce sens, ce terme ne devrait s'appliquer qu'à l'As, Cd, Pb et Hg pour lesquels des effets négatifs ont été uniquement démontrés à ce jour. En fait, selon Nieboer *et* Richardson(14),on ne peut donner une définition stricte et rigoureuse pour les métaux lourds, c'est pourquoi ces auteurs proposent une classification de ces éléments en catégories selon leur aptitude à la complexation par un ligand donné.

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangés à d'autre minerais (cadmium associé au zinc ou au plomb, arsenic présent dans les sulfures métalliques) ou sous forme de gisements (mines de chrome, de nickel,...) (15).

Le décret du 10 juillet 1993 en Algérie a fixé les valeurs maximales des rejets industriels chargés en métaux lourds comme suit :

Métal	Al	Cd	CrIII	CrIV	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration mg/l	5	0.2	3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

Tableau I.1 : Normes des rejets industriels en Algérie(16).

Voici aussi les normes adoptées en 1985 pour quelque pays industriels présentés dans le Tableau I.2.

Métal \ Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sr	Cr	Hg
France	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.005
Belgique	2	2	3	5	1	1	2	--	2	0.1
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	--
Suisse	1	1	2	2	1	1	10	--	2	0.1

Tableau I.2 : Normes des rejets industriels (mg/l) de quelques pays (17).

I-3-3-2- Zinc :

❖ **Généralités et sources :**

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30 .il appartient au bloc des métaux de transition du tableau périodique .sa structure électronique est de [Ar] 3d¹⁰4s².Il se trouve à l'état abondant dans la croute terrestre. Le zinc possède 5 isotopes : ⁶⁴ Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ⁷⁰Zn. Sa masse molaire est de 65.37g /mol, il fond vers 420°C et il bout vers 907°C et sa densité est de 7.11g /cm à 20°C.

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autre non- métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène(18).

L'état d'oxydation unique du zinc est +2(appelé ion zincique), ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre(18).

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%) et la végétation(19).

Cependant, Nriagu(1991 ;1996)(20) a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7%des émissions totales de cet élément dans l'environnement ,étant donné que la production et le traitement de minerai et les activités industrielles représenteraient 75%et 18%respectivement ,des émission du zinc dans le milieu naturel.

Tableau (1.3) : Les sources naturelles de zinc dans l'environnement

Sources naturelles de zinc	Quantité (tonnes /année)
Erosion des sols	915000
Particules du sol transportées par les vents	19000
Emission incendie	9600
Feux de forêt	7600
Emissions biogéniques	8100
Pulvérisation des sels marins	440
Poussière volcanique	35800

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc sphalérite (ZnS).Ce sulfure le plus répandu dans la lithosphère cristallise dans le système cubique. Il peut contenir des impuretés métalliques, telles que du fer. La marmatite, (Zn,Fe)S, contient jusqu'à 14% de fer (21).Dans la nature, la sphalérite est associée à d'autres sulfures, comme la galène (sulfure de plomb, PbS). La wurtzite a la même composition chimique mais cristallise dans le système hexagonal : c'est le polymorphe de haute température de ZnS (21).L'altération des sulfures par oxydation produit la libération de l'ion zincique.

Le cation libre Zn^{2+} prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au - dessous 8, tandis que l'espèce neutre $ZnCO_3$ (smithsonite) est abondant dans les eaux à pH supérieur à 8(22) . Sous l'ancien vocable de calamine, on trouve ce carbonate de zinc (smithsonite) et l'hémimorphite (silicate de zinc , $Zn_4Si_2O_7(OH)_2, H_2O$). Les deux minéraux peuvent être associés, et le premier était une des premières sources exploitées pour l'obtention de Zn . En outre , quand les eaux sont acides , Zn va être complexé avec les sulfates (SO_4^{2-}). Si les conditions environnementales sont extrêmes en acidité ou en évapotranspiration, elles peuvent provoquer la précipitation de sels sulfatés(23).

❖ Utilisations du zinc :

C'est un métal qui est beaucoup utilisé dans les revêtements anti corrosions connue sous le nom la galvanisation (fils, câbles, feuillard d'acier, la tuyauterie,.....). La galvanisation consomme 47% du zinc exploité dans le monde . L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc. Le laiton -alliage de cuivre et de zinc - et le bronze - alliage de cuivre et d'étain, auquel on ajoute parfois du zinc - consomment 19% du zinc. Les alliages de zinc, tel le zamac, pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles...) représentent 14% de sa consommation, les produits chimiques, 9% et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) ,11%.

Il est aussi utilisé dans les produits pharmaceutiques et produits cosmétiques. Il rentre aussi dans la fabrication des équipements médicaux, dans la pneumatique et tous les produits de base de caoutchouc.

Il est aussi utilisé en agriculture comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des

symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers. Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol ou par pulvérisation foliaire. Pour exemple, les besoins annuels pour le maïs se situent autour de 300 à 500 grammes de zinc par hectare (anonyme, 2007). On le trouve aussi dans la nourriture des animaux.

La concentration maximale admissible de zinc dans les eaux potables est de 5 mg/l (18). Au-delà de cette limite admissible, le zinc (II) est considéré comme toxique .

❖ L'impact du zinc sur la santé humaine.

Le zinc est élément essentiel pour la croissance et la survie du corps humains. Il est nécessaire pour des nombreux processus métaboliques structural et catalytique. En revanche des fortes concentrations en zinc affectent le métabolisme des lipoprotéines qui augmentent les risques cardiovasculaires des personnes(24), Il provoque aussi les maladies coronarienne, hématologique et respiratoire(25) . Il est aussi responsable de la dégradation de pancréas(26) .Son excès provoque des effets indésirables chez les enfants et les femmes enceintes(27).

Dans les poissons la dose létale est comprise entre 0,5 et 5 mg l⁻¹ en Zn(28). A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous le 6 mg, elle est létale(29). Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées. Enfin, Zn est soupçonné être cancérigène pour l'homme(29).

❖ L'impact du zinc sur l'environnement :

Des fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompe l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes

et de verres de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique(30). La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poisson, algue, champignon).

Comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn(31) .Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des concentrations importantes, certaines dépassant des normes internationales de qualité alimentaire.

II-1- Procédés de dépollution des eaux:

La dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Depuis que le problème de pollution est imposé, diverses techniques de dépollution sont en exécution dans tous les domaines de dépollutions atmosphériques, des sols et hydriques, par exemple pour le traitement des eaux usées ou industrielles, de nouveaux projets et techniques sont planifiés, d'après le rapport du comité Novembre 2001(32).

Sous l'action de processus réactionnels d'adsorption/désorption, de précipitation et de dissolution, les particules solides finement divisées deviennent de véritables pièges pour les métaux en solution(32),(33). En effet, de nombreux solides naturels (32) (ex. oxydes et silicates) ou synthétiques (résines) possèdent des groupes hydroxyles, carbonates ou sulfonates pouvant fixer les polluants et sont utilisés comme sorbants dans des procédés industriels(32).

Les oxydes de fer, en milieu aqueux, possèdent des surfaces hydratées dont les groupes OH de surface sont fortement réactifs(32). De même, pour les minéraux argileux, si l'interaction avec les éléments alcalins et alcalino-terreux dépend directement d'un processus d'échange ionique, l'adsorption des éléments métalliques est dominée par la formation de complexes monocoordinés avec des groupements hydroxyles de surface (silanols ou aluminols) (32), (33). Enfin les matières organiques naturelles, formées principalement par des groupements amines, carboxyles et phénols, ont des caractéristiques de ligands de surface capables de fixer des protons et des ions métalliques avec différentes constantes de distribution (VanDijk, 1971) (34).

Ainsi une biomasse en majorité composée de protéines, lipides et polysaccharides possèdent des groupes hydroxyles, carboxyliques, amines et phosphates peut constituer un matériel accumulateur efficace(35), (36).

A l'heure actuelle, avec le développement des technologies, surtout dans les pays riches, les méthodes de traitement de l'eau évoluent de plus en plus.

C'est en fait, un séquençage de procédés de traitement de plus en plus complexes à la recherche de l'obtention d'une eau de qualité optimum(37).

Dans toutes les technologies on distingue trois grands types ou classes de procédés :

- **Procédés de transfert liquide-solide.**
- **Procédés de transfert membranaire.**
- **Procédés biologiques(38).**

II-1-1- Procédés de transfert liquide-solide :

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse, chélation...) ou les retenir sur une matrice solide (adsorption, échange d'ion) (39).

II-1-1-1- Précipitation :

C'est la technique d'épuration la plus utilisée. Elle représente, en effet 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds(40). Le procédé consiste à la précipitation des métaux sous forme de carbonates, sulfates ou d'hydroxydes. Les substances ayant la plus forte probabilité de précipiter sous forme de carbonates sont : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Pour les cations qui précipitent sous forme de sulfates : Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . La formation des hydroxydes concerne essentiellement : Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (41).

La précipitation sous forme d'hydroxyde se fait par ajout de NaOH, CaCO_3 , Ca(OH)_2 et NaHCO_3 , cette technique est limitée par la présence des complexant cyanures, phosphates, ammoniacque, EDTA, citrate, qui inhibent la précipitation et devient inefficace pour les petites concentration de 1 à 100mg/l(42).

II-1-1-2- Chélation-complexation :

La chélation est la fixation d'une espèce par des ligands organiques de faible poids moléculaire, généralement les acides humiques et fulviques de la matière organique de l'adsorbant, formant ainsi des complexes organométalliques. La forte affinité des métaux lourds pour ces composés est liée à l'existence à leur surface, des groupes fonctionnels (carbonyle, carboxyle, hydroxyle...). Les complexes ainsi formés sont généralement stables dans une gamme de pH. De plus une augmentation de pH renforce cette stabilité. Selon le métal considéré, la stabilité sera différente.

Elle est croissante dans l'ordre suivant :

$\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (43), (44).

II-1-1-3- Echange d'ions :

L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions contenus dans une solution (cations métalliques) sont éliminés par adsorption sur un matériau solide pour être remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion de même charge émis par le solide(44).

Les échangeurs ioniques commerciaux courants sont aujourd'hui, des résines synthétiques possédant des groupements actifs capables d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions. Cependant, ce traitement est limité par la présence des impuretés dissoutes et les matières organiques ainsi que les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds(44),(45).

II-1-1-4- Electrolyse :

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux. L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes(44).

II-1-2- Procédés de transfert membranaire :

II-1-2-1- Osmose inverse :

C'est un procédé de séparation en phase liquide(45). Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée par application d'une pression supérieure à la pression osmotique(46) à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène(46).

Cette technique est utilisée pour(47) :

le dessalement des eaux de mer ;

le dessalement des eaux saumâtres ;

la production d'eau ultra pure ;

II-1-2-2- Electrolyse :

Le procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique) d'une solution à travers une membrane de dialyse. L'électrolyse est utilisée pour la récupération du Cuivre, Nickel et l'Argent dans des bains de traitement de surface(44).

II-1-3- procédés biologiques :

Les procédés biologiques exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes : bactéries, Algues, champignons et levures qui sont capables de fixer et d'accumuler les métaux lourds. Exemple des bactéries, le procédé se fait par deux voies biologiques ; la première est l'oxydation ou réduction microbienne ou oxydation bactérienne par les enzymes. La deuxième est la biodégradation des composés organométalliques(47).

D'une manière générale, les métaux peuvent être retenus par les bactéries soit par une adhérence à la paroi de leurs cellules, soit par pénétration puis accumulation à l'intérieur des cellules.

II-1-3-1- L'adsorption :

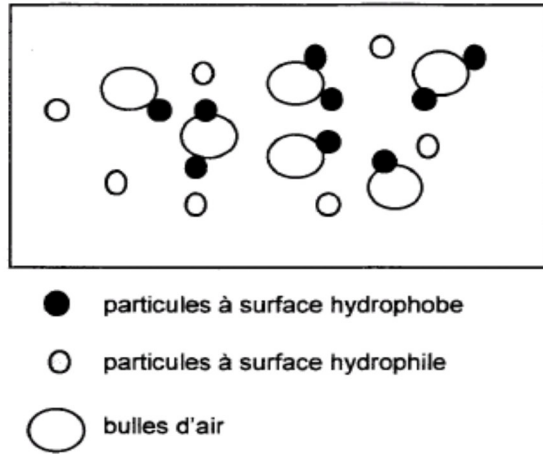
Le phénomène d'adsorption est la rétention des polluants par une matrice poreuse par différents types de liaisons. La plupart des phénomènes chimiques correspondent à des réactions acido-basiques (transfert de proton), d'oxydo-réduction (transfert d'électron), ou de complexation (transfert des particules autres que les électrons et les protons, ou leur combinaison). Les liaisons chimiques mises en cause permettent de différencier plusieurs types d'interaction et notamment plusieurs types d'adsorption.

III-1-introduction :

La flottation a eu ses débuts dans l'industrie des minerais. Elle a été utilisée pendant longtemps dans des opérations de séparation solide/solide, par le biais de moussants stables séparant sélectivement les minerais les uns par rapport aux autres.

III-2- Définition de la flottation(48) :

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(III-1)Schéma de fixation des particules à surface hydrophobe sur les bulles d'air(49).

L'élément clé de l'efficacité de la récupération des particules solides par le procédé de flottation est l'interaction entre les particules et les bulles d'air dans l'eau .Le phénomène de flottation commence par l'adhérence des particules colloïdales aux bulles de gaz, ensuite les agrégats formés sont entraînés à la surface de la cellule de flottation.

la formation d'un agrégat stable constitue l'étape principale qui contrôle le taux de flottation .Ce processus se produit en plusieurs étapes:

- Rapprochement de la particule de la bulle de gaz, ensuite la capture de la particule par la bulle.
- Glissement de la particule le long de la surface du film liquide qui sépare la particule et la bulle.
- Formation de trois phases de contact entre la bulle, la particule et le fluide.
- Formation d'agrégats stables qui sont ensuite transportés à la surface par flottation.

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

- la capacité plutôt limitée qu'a une bulle de soulever un poids.
- la possibilité des particules plus grosses de se détacher de la bulle à laquelle elles sont accrochées (49).

Le tableau ci-dessous 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 :

Tableau (III-1) Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de flottation (51)

Technique de flottation	Système de production de bulles	Diamètres des bulles (µm)
Electroflottation	Electrolyse des solutions diluées (bulles de H ₂ et O ₂)	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

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.

III-3-diverses techniques de flottation:

III-3-1-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(52), (53).

III-3-2- 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.

III-3-3-Flottation par colloïde adsorbant :

Dans cette méthode l'élimination de l'ion métallique se fait par adsorption sur un précipité (coagula) qui agit comme un porteur. Le porteur chargé est ensuite flotté. Il est souvent assisté par un collecteur approprié (l'oléate de sodium, le sulfate lauryl etc.). Les principaux porteurs utilisés sont l'hydroxyde ferrique et l'hydroxyde d'aluminium.

III-3-4-Flottation sorptive (ou flottation par particule adsorptive) :

Cette méthode consiste en une extraction ou un « scavenging » préliminaire des ions métalliques en utilisant des sorbants tels que les zéolithes synthétiques ou naturelles. Après la sorption, vient l'étape de flottation où les particules sorbantes chargées de métal sont séparées de la solution traitée.

Trois types de processus sont principalement identifiés pour les phénomènes de sorption :

- Adsorption de surface, mettant en jeu de nombreux mécanismes tels que l'échange ionique ou la complexation de surface ;
- Adsorption ou diffusion à l'intérieur du solide ;
- Précipitation ou coprécipitation .

III-3-5- Flottation par mousse :

Cette méthode est similaire à la flottation ionique, mais emploie un excès de surfactant ou un moussant approprié pour produire une mousse stable. Les substances à éliminer doivent s'attacher sélectivement sur les interfaces air-liquide (des mousses ou des bulles).

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.

III-3-5-1- 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 (54) 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(55). 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 être classés selon leur caractère ionique ou non- ionique. Les collecteurs polaires non-ioniques sont souvent très peu solubles dans l'eau et sont très peu utilisés contrairement aux collecteurs ioniques qui possèdent un très grand domaine d'application en flottation(55). 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(54).

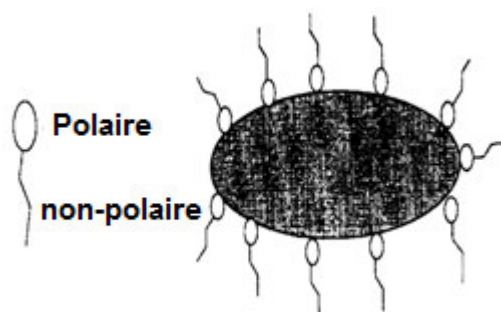


Figure III.2. Mode d'action d'un collecteur

III-3-5-2- 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 (55),(57).

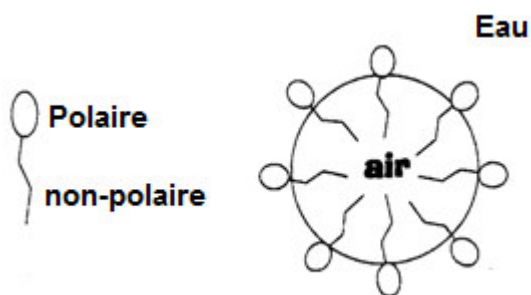


Figure III.3 Mode d'action d'un moussant

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.

III-4- 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 ; Huang regroupe habilement une série importante de paramètres affectant la flottation en général(58)tels que :

III-4-1- Le pH de la solution :

Le pH du milieu est, de loin, le paramètre le plus important. En effet, il peut affecter la nature des espèces présentes en solution et le type de flottation. Pour la flottation ionique le pH peut modifier le signe et le nombre des charges du complexe « ion à flotter-collecteur ». La stabilité des collecteurs est sensible aux variations de pH. Pour la flottation de précipité, le pH influe sur le potentiel zêta (ζ), la variation de ce dernier peut favoriser ou inhiber le rendement de flottation (56). En outre la mouillabilité des particules, l'angle de contact et ainsi que la solidité des agrégats flottants sont sensibles au pH.

III-4-2- Force ionique :

En flottation ionique la force ionique peut modifier la charge des complexes que forme l'ion à séparer en solution. Dans le cas de la flottation de précipité, une augmentation de la force ionique peut ralentir la cinétique de la réaction de précipitation. Elle peut aussi modifier l'état de surface du précipité formé(56).

III-4-3- Taille et nature des particules :

L'expérience montre que les particules grossières montent plus vite que les fines. La flottation des particules fines dont le diamètre est de l'ordre de 10 à 20 μm présente plusieurs problèmes. Si la grosseur est inférieure à 5 μm , seulement une faible fraction passe en écume. En raison de la finesse des particules, la probabilité de la collision avec les bulles est faible. En plus, la quantité de mouvement de ces particules est faible et ne leur permet pas de vaincre facilement la résistance des films d'eau au voisinage de la bulle. Pour rendre flottable de très fines particules, on peut envisager, soit de se servir d'autres mécanismes pour utiliser l'hydrophobicité de surface, ou les amener à s'agréger entre elles et à se flocculer.

III-4-4- Diamètre des bulles :

Les bulles d'air dans la pulpe peuvent avoir des dimensions très différentes (de quelques μm à quelques mm). Le diamètre idéal doit être le plus faible possible.

III-4-5- Température :

La flottation fait intervenir des processus physico-chimiques dont la vitesse dépend de la température du milieu. Ainsi la température agit sur l'adsorption, la solubilité et les réactions chimiques.

III-4-6- 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.

III-4-7 La concentration des surfactants :

III-4-7-1- 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.

III-4-7-2- Collecteurs :

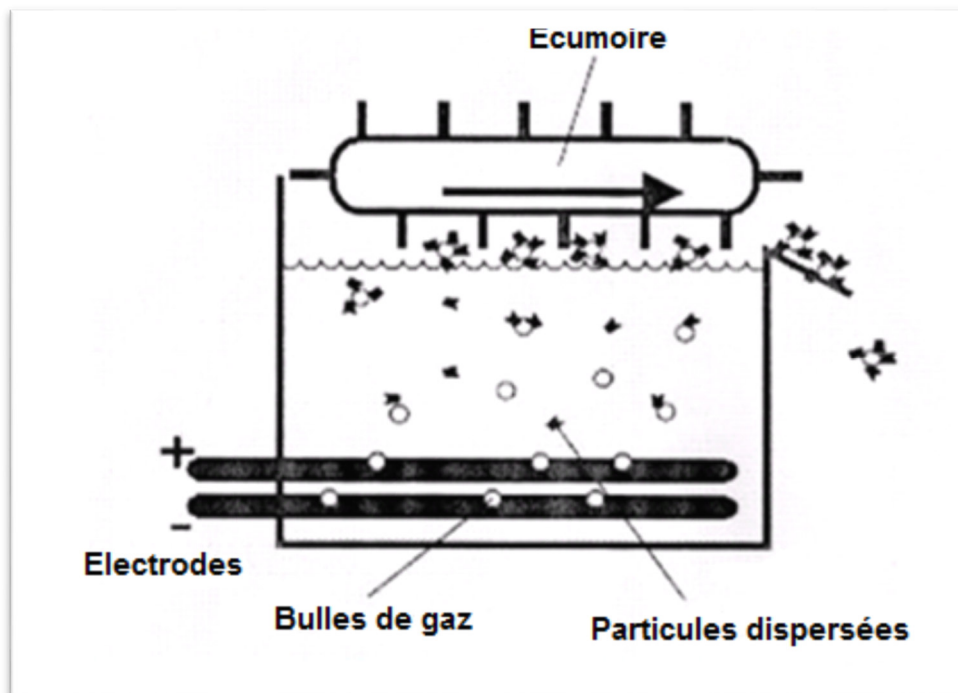
Du côté des collecteurs, plus on augmente la concentration moins efficace est la flottation en effet, une trop grande concentration provoque l'apparition d'une seconde couche sur le minéral. De cette façon, le minéral rendu hydrophobe redeviendra hydrophile et aura de la difficulté à flotter. Idéalement il nous faut ajouter une quantité légèrement supérieure au minimum requis pour la formation d'une seule couche de collecteur autour des particules visées

III-5- Electroflottation EF :

C'est Elmore qui a proposé le premier l'EF en 1904, pour la flottation des minéraux de valeurs à partir des minerais. Ce procédé diffère de la flottation à air dissous (FAD), ou encore l'aéroflottation, essentiellement par le mécanisme de production des bulles.

III-5-1-Principe d'EF :

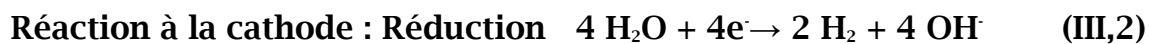
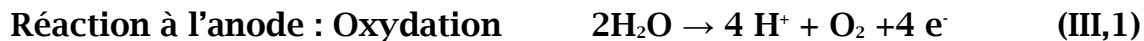
L'électroflottation est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau.



Figure(III-4)Schéma représentant un dispositif d'électroflottation(48)

En effet le passage du courant permet l'électrolyse de l'eau, donc la génération de microbulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène ; ces gaz ainsi formés aux électrodes progressent vers la surface du liquide sous forme de bulles qui se fixent aux particules solides, entraînant celles-ci vers le haut. Ces particules peuvent ainsi former une écume à la surface, soutenue par les bulles de gaz, sous la quelle reste le liquide clair(48).

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 μm 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.

III-5-2- Mécanismes de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène

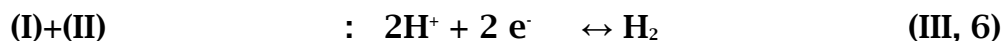
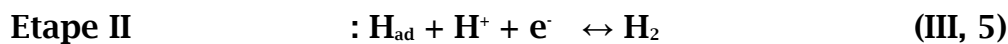
III-5-2-1- Dégagement de l'hydrogène

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 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 (59).

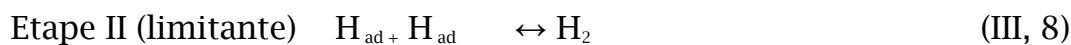
❖ Mécanisme de Volmer-Heyrovsky

La formation d'une molécule d'hydrogène nécessite deux étapes électrochimiques consécutives :



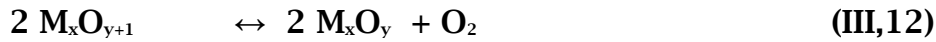
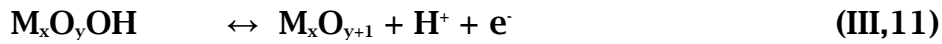
❖ Mécanisme de Volmer-Tafel

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



III-5-2-2- 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.



III-5-3- Facteurs influençant l'électroflottation :

Les paramètres qui influent sur l'électroflottation sont la taille des bulles formées, matériaux d'électrode et la conductivité aussi bien que les conditions essentielles de fonctionnement telles que la densité de courant, et le pH.

III-5-3-1-le pH :

La variation de la taille des bulles dépend aussi bien du pH que de la nature de l'électrode (tableau III-2). Les bulles d'hydrogène sont plus fines aux pH neutres, alors que pour les bulles d'oxygène, la taille augmente avec le pH. Dans le cas de la récupération de sphalérite(60). En utilisant une solution tampon, Glembotski et al ont montré que le pH optimal se situe entre 3 et 4. Dans cette gamme ; les bulles d'hydrogène sont plus fines et de l'ordre 16µm. L'augmentation ou la diminution du pH en dehors de cette plage conduit à une augmentation de la taille des bulles d'hydrogène. A pH 6, la moyenne de la taille des bulles est de 27µm, alors qu'elle est de 25 µm à pH 2.

Tableau (III-2) La gamme des bulles de gaz à différents pH et différentes Electrodes(60).

pH	Hydrogène (µm)			Oxygène (µm)
	Pt	Fe	C	Pt
2	45-90	20-80	18-60	15-30
7	5-30	5-45	5-80	17-50
12	17-45	17-60	17-60	30-70

III-5-3-2- 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 (III-3) Diamètres moyens des bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène produites par diverses électrodes et sous diverses densités de courant à pH 9 (60).

Electrode	Densité de courant (A/m ²)				
	125	200	250	300	375
Diamètre des bulles d'hydrogène (µm)					
-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
Diamètre des bulles d'oxygène (µm)-					
Plaque en platine	48	46		42	
Toile en platine 200	50	45		38	

Ketkar *et al.* (60), en étudiant l'électroflottation des particules fines de minerai de quartz, ont remarqué une amélioration de la récupération avec l'augmentation de la densité de courant. Pour une taille donnée de particule, cette amélioration peut être attribuée au flux de gaz croissant et aux diamètres des bulles obtenus à des densités de courant élevées. En effet l'élévation de la densité de 125 A/m² à 375A/m² conduit à une diminution

du diamètre d'une quantité de $12\mu\text{m}$ (Tableau III.3). Le flux des bulles augmente cinq fois.

Khelifa *et al.* (61) ont étudié l'effet de la densité de courant sur l'élimination du nickel dans les bains de galvanoplastie. Qu'une amélioration du taux d'élimination, est constatée lorsque la densité de courant augmente. A des valeurs suffisamment élevées, le phénomène de coalescence rend le procédé moins efficace. La grossièreté des bulles obtenues crée un phénomène de turbulence, au sein de la solution, défavorable à l'élimination.

III-5-3-3- Nature des électrodes :

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 essentiel sur l'efficacité 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 et de donner des bulles dont la taille varie de 15 à $45\mu\text{m}$ (62) .Elles ont été utilisées avec beaucoup de succès dans l'élimination des métaux lourds par EF(63).**

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(64).

III-5-4-Réacteurs d'électroflottation

En industrie L'unité d'électroflottation est composée d'un bac contenant la solution à traiter et de deux électrodes placées verticalement ou horizontalement 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.

Pour que les réactifs chimiques soient bien mélangés avec les polluants avant la flottation, l'emploi de milieux fluidisés peut être envisagé (figure III-5)(65). Ce dimensionnement permet le contact intensif de la phase solide avec les coagulants pour former des agglomérats de particules en suspension, et en même temps éviter de briser les flocs formés. Les deux étapes de l'électroflottation assurent l'élimination 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 III-6)(66).

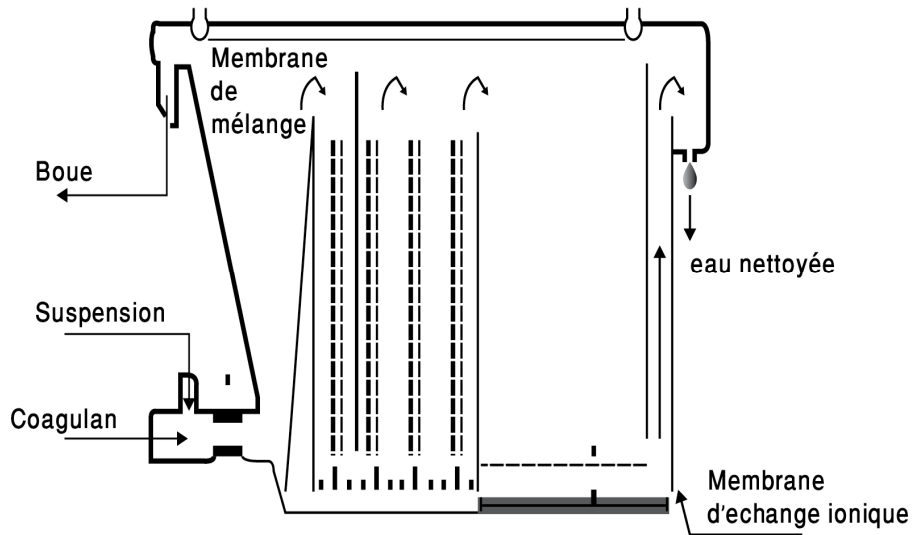


Figure III.5. Electroflottation avec un système fluidisé

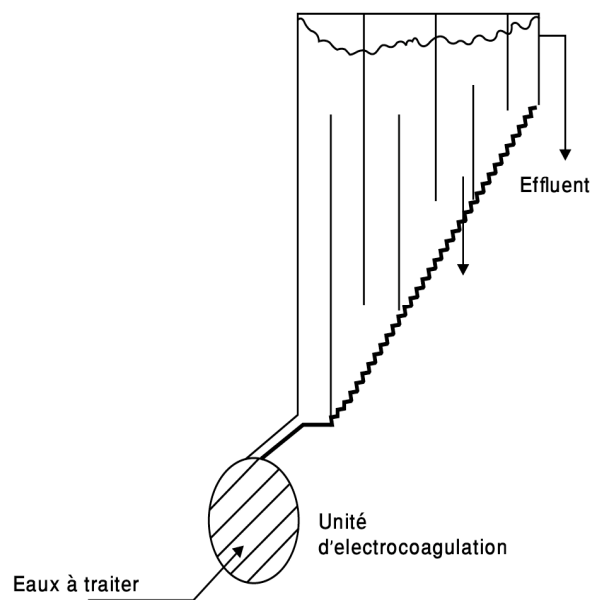


Figure III.6. Electroflottation avec des cloisons intrinsèques

III-5-5- Avantages de l'électroflottation

En général, l'EF a trois avantages principaux qui la distinguent 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 des 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'électrode appropriée permet d'obtenir des résultats optimaux.

Les autres avantages de l'EF incluent des coûts compétitifs d'installation et d'opération, de faibles temps de résidence, une simplicité d'installation, un moindre encombrement et possibilité d'une automatisation poussée etc.

III-5-6-Inconvénients:

Pour certaines installations, l'arrangement des électrodes ne peut pas assurer la dispersion rapide de l'oxygène produit à l'anode inférieure, cela affecte l'efficacité de flottation.

IV-3- Mode opératoire :

Après avoir préparé 3l de solution de sulfate de zinc ($Zn SO_4, 5H_2O$) de concentration (100mg/L), on introduit cette solution dans le réacteur. Le système est aussitôt alimenté en courant électrique continu avec enclenchement immédiat du chronomètre. L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nous essais est caractérisée par un pH variant entre 5.5 et 6.8, l'électrolyte utilisé est le chlorure de sodium NaCl à une concentration de 6g/L , le temps d'électroflottation est le temps où on atteint l' élimination totale de zinc .

Au cours de l'électrolyte et dès le branchement, on assiste à un dégagement d'un volume considérable d'oxygène au niveau de l'anode et d'hydrogène au niveau de la cathode, ce volume de gaz provoque la flottation d'une couche de $Zn(OH)_2$ sous forme d'une mousse riche en zinc qui peut être récupérer à la fin du processus.

Le zinc peut être ainsi recyclé de la solution concentrée et l'eau dépolluée peut à son tour être réutilisée à d'autres fins.

On fait des prélèvements chaque (10min) et on les analyse.

On refait ce travail pour les concentrations : (300.500.700.1000) mg/L et pour toutes les autres conditions.

IV -4- Méthode d'analyse :

La détermination de la concentration du zinc a été réalisée par une méthode de dosage volumétrique selon les étapes suivantes :

-Prélever à l'aide d'une seringue un volume égale à 10mL de la solution (sulfate de zinc), transvaser dans un bécher de 20mL.

-Ajouter quelques gouttes de solution tampon à pH=5.2.

-Ajouter une pointe de spatule d'indicateur coloré l'orange d'xylénol jusqu'à avoir une coloration violette.

-Doser par une solution D'EDTA de concentration 0.01mol/L, l'équivalence est repérée par le virage violet-jaune.

IV-5- Nature et disposition des électrodes :

La cathode est une plaque en aluminium de longueur $L=10$ cm et de largeur $l=4$ cm, notre choix s'est porté sur l'aluminium pour sa disponibilité et son prix.

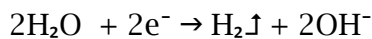
L'anode est une plaque en titane ruthénié a une longueur $L=10$ cm et une largeur $l=4$ cm, dotée d'une activité électrocatalytique remarquable (substrat en titane recouvert d'une couche d'oxyde de ruthénium, Ti/RuO_2), elle est placée parallèlement en dessous, distante de 1 cm, un tel arrangement permettrait une dispersion plus ou moins uniforme des bulles au sein de la solution.

IV-6- Quelques phénomènes aux électrodes :

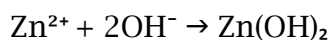
a) Sur la cathode :

Un dégagement de bulles de gaz (H_2) qui montent à la surface du réacteur et servent d'un support pour la couche qui se forme au fur et à mesure que le processus continue. Cette mousse est due au complexe $Zn(OH)_2$ qui flotte à la surface et qui se forme selon la réaction chimique suivante :

(1) Dégagement d' H_2 et formation des ions hydroxyde OH^-

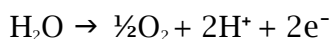


(2) Formation du complexe $Zn(OH)_2$



b) Sur l'anode :

On remarque aussi un dégagement des bulles de gaz (O_2) à la surface de l'anode selon la réaction chimique suivante :



IV-7- Détermination quantitative :

L'efficacité du traitement est évaluée par le taux d'élimination du zinc selon l'équation (IV-1) :

$$\eta = [(C_0 - C_r) / C_0] \cdot 100 \quad (\text{en } \%) \quad \dots \text{Eq (IV-1)}$$

Avec :

C_0 : concentration initiale.

C_r : concentration résiduelle.

La concentration finale est déterminée par le dosage volumétrique.

IV-8- Paramètres influençant l'électroflottation :

IV-8-1- Influence de la concentration initiale en zinc sur l'EF :

Sachant que la teneur en zinc dans les eaux résiduaires de la galvanoplastie est importante, il faut connaître l'évolution de l'élimination par le procédé d'électroflottation en fonction de cette concentration.

Nous nous sommes limités à l'étude de cinq concentrations différentes en zinc (sous forme d'ion Zn^{2+}), préparées à partir du sulfate de zinc ($ZnSO_4$) : 100 ; 300 ; 500 ; 700 et 1000 mg/L.

IV-8-2- Influence de la conductivité de la solution sur l'EF:

Pour augmenter la conductivité de notre solution, on a pensé à étudier l'influence de certaines substances qu'on appelle «l'électrolyte support» possédant la propriété de la conductibilité électrique élevée, parmi ces composés on peut citer les acides, les bases et les sels.

Les acides sont déconseillés, étant donné que les anodes se corrodent facilement en leur présence, de plus les bases telles que NaOH ou KOH sont plus

performantes du point de vue écologique, mais elles coutent cher par rapport aux sels et aux acides.

Le choix d'un électrolyte support doit vérifier les conditions suivantes :

- Non toxicité.
- Un coût bas et bonne commercialisation.
- Bonne conductivité.

Dans nos essais, nous avons étudié l'effet de trois électrolytes : KCl, NaCl et Na₂SO₄.

IV-8-3- Influence de l'intensité de courant :

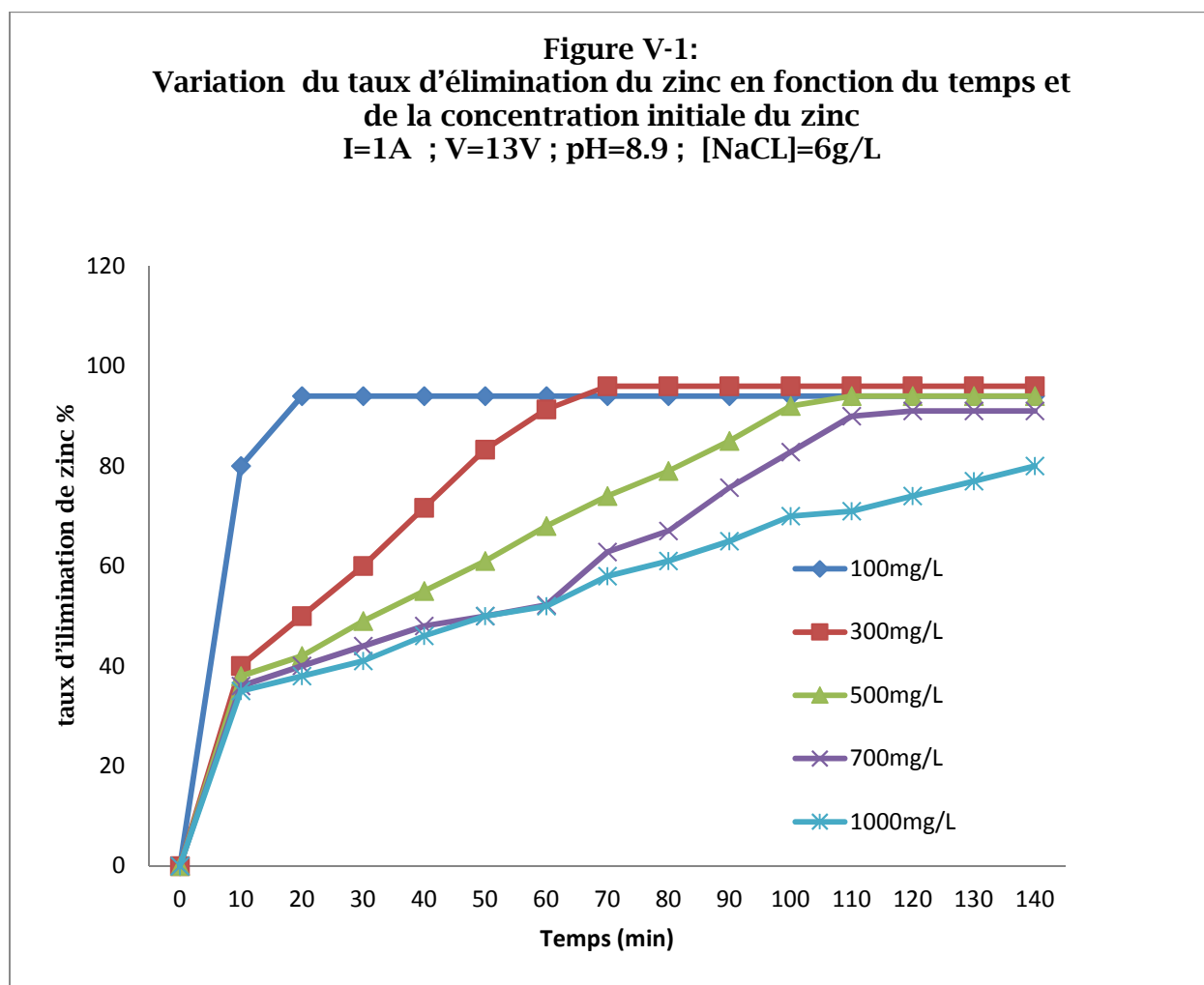
L'intensité de courant est un facteur très important dans le processus d'électroflottation, par ailleurs dans l'intervalle des grandes valeurs de l'intensité de courant, le rendement d'élimination reste quand même assez bas a cause de la gazéification de la solution à traiter, c'est à dire, le refoulement de la couche de mousse vers le bas, en provoquant une distribution de cette dernière par conséquent, la concentration en zinc diminue avec le temps.

Dans nos essais, nous avons étudié l'influence des intensités suivantes : 1, 0.8, 0.6, 0.4 et 0.2 A sur l'électroflottation.

Résultats et discussion

V-1- Influence de la concentration en zinc sur l'EF :

La figure ci-dessous nous donne la variation du taux d'élimination en fonction du temps et de la concentration initiale du zinc :



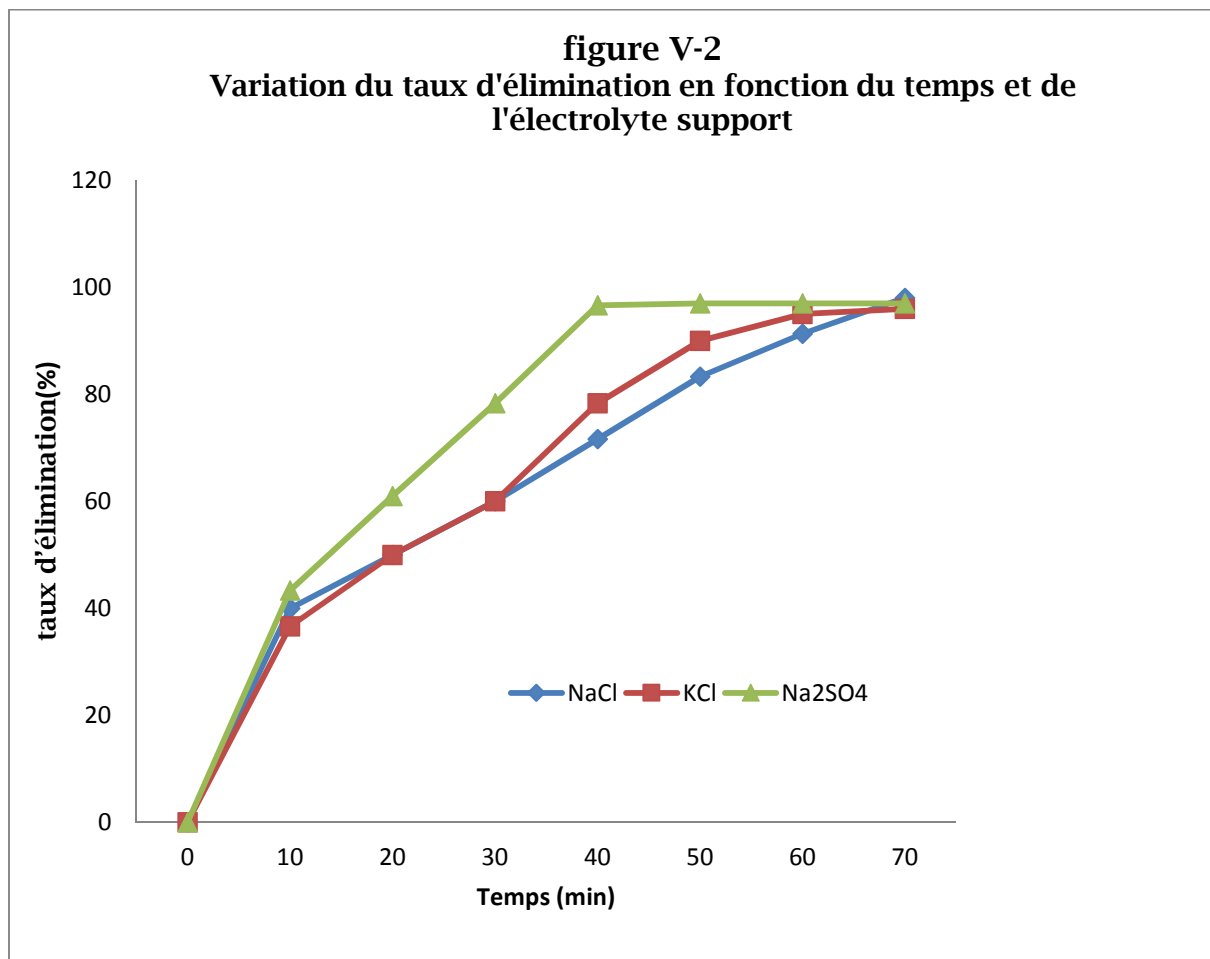
Il ressort de la figure ci-dessus que l'électroflottation est importante et rapide pendant les dix premières minutes quelque soit la concentration initiale du zinc, au delà, l'élimination augmentera moins rapidement, on constate que la durée d'élimination dépend de la concentration initiale du zinc, c'est à dire, si la concentration initiale de (Zn^{2+}) est importante, la durée d'élimination est aussi importante, ceci est expliqué par le fait que la solution est chargée en (Zn^{2+}) donc on a besoin de beaucoup d'ions (OH^-) qui se forment durant l'électrolyse de l'eau, où la durée d'électrolyse devient importante pour

Résultats et discussion

former plus de (OH^-) qui se combinent ensuite avec les ions (Zn^{+2}) formant $Zn(OH)_2$.

V-2- Influence de la conductivité de la solution sur l'EF :

L'effet du type et de la concentration de l'électrolyte sur l'efficacité du procédé EF a été largement étudié .Nous avons examiné trois types d'électrolytes : NaCl, KCl et Na_2SO_4 . Les expériences ont été effectuées dans les conditions suivants : l'intensité de courant et le pH, (1000 mA et pH = 5.76) et pour des concentrations massiques en Zn^{2+} de 0.3g/L et en électrolytes de 6g/L. Les rendements d'élimination des différents paramètres, avec l'utilisation de différents électrolytes sont représentés sur la figure (V.2).



Résultats et discussion

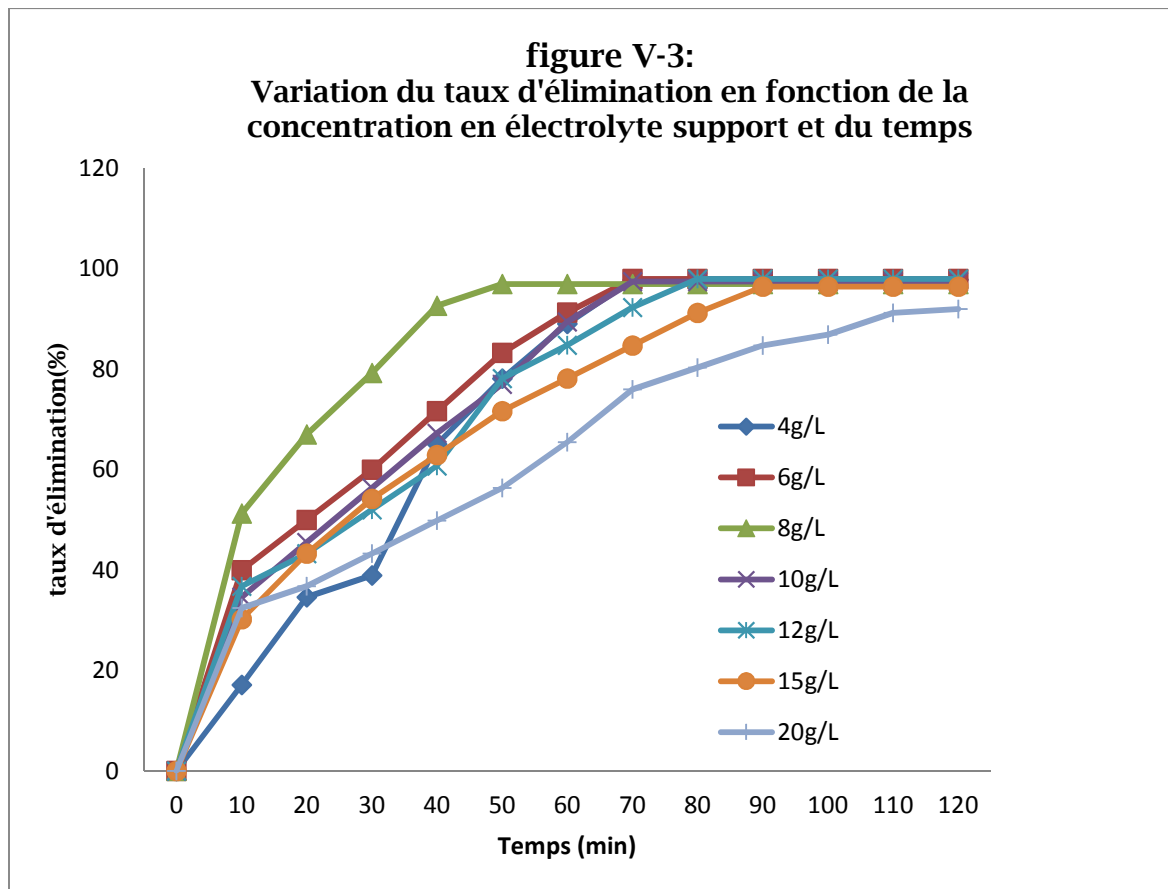
la figure (V-2) montre l'effet du type de sel sur le taux d'élimination du zinc, d'après les résultats obtenus, on note que les meilleurs taux de réduction sont obtenus pour Na_2SO_4 au bout de 50min, puis de KCl et NaCl au bout de 60 et 70 min respectivement ;donc l'ajout d'électrolytes supports et surtout Na_2SO_4 augmente la conductivité de la solution qui favorise l'élimination du zinc et à cet effet, on peut minimiser le temps de séjours .

Sachant que le voltage dans le cas de Na_2SO_4 atteint 24V, par contre dans le cas de NaCl et KCl atteint 13et 17V respectivement. Nous avons donc choisi les chlorures de sodium.

V-3- Influence de la concentration de l'électrolyte sur l'EF:

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale en électrolyte support (NaCl) sur l'élimination du zinc, nous avons utilisé les concentrations massiques suivantes : 4, 6, 8, 10, 12, 15 et 20g dans les conditions initiales suivantes : $[\text{Zn}^{+2}]=0.5\text{g /L}$ et $I=0.6\text{A}$, nous avons obtenu les résultats présentés dans la figure (V-3).

Résultats et discussion



L'additif est un moyen de valeur qui permet le meilleur passage de courant et augmente donc la conductivité électrique de la solution polluée, dans notre cas le sulfate de zinc($ZnSO_4$).

D'après la figure ci- dessus, on remarque que la meilleure élimination correspond à une valeur de concentration de NaCl égale à 8g/L au bout de 40 min.

Malgré qu'on a augmenté la concentration de l'additif (NaCl) jusqu'à 20g/L, la vitesse d'élimination n'a pas diminué, par contre elle a augmenté aussi et donc on a conclu que l'augmentation élevée de la quantité d'additif n'explique pas automatiquement l'accroissement de la vitesse d'élimination.

Du point de vue économique, les meilleurs résultats sont obtenus à une concentration de NaCl égale à 6g, parce qu'à cette valeur de concentration on

Résultats et discussion

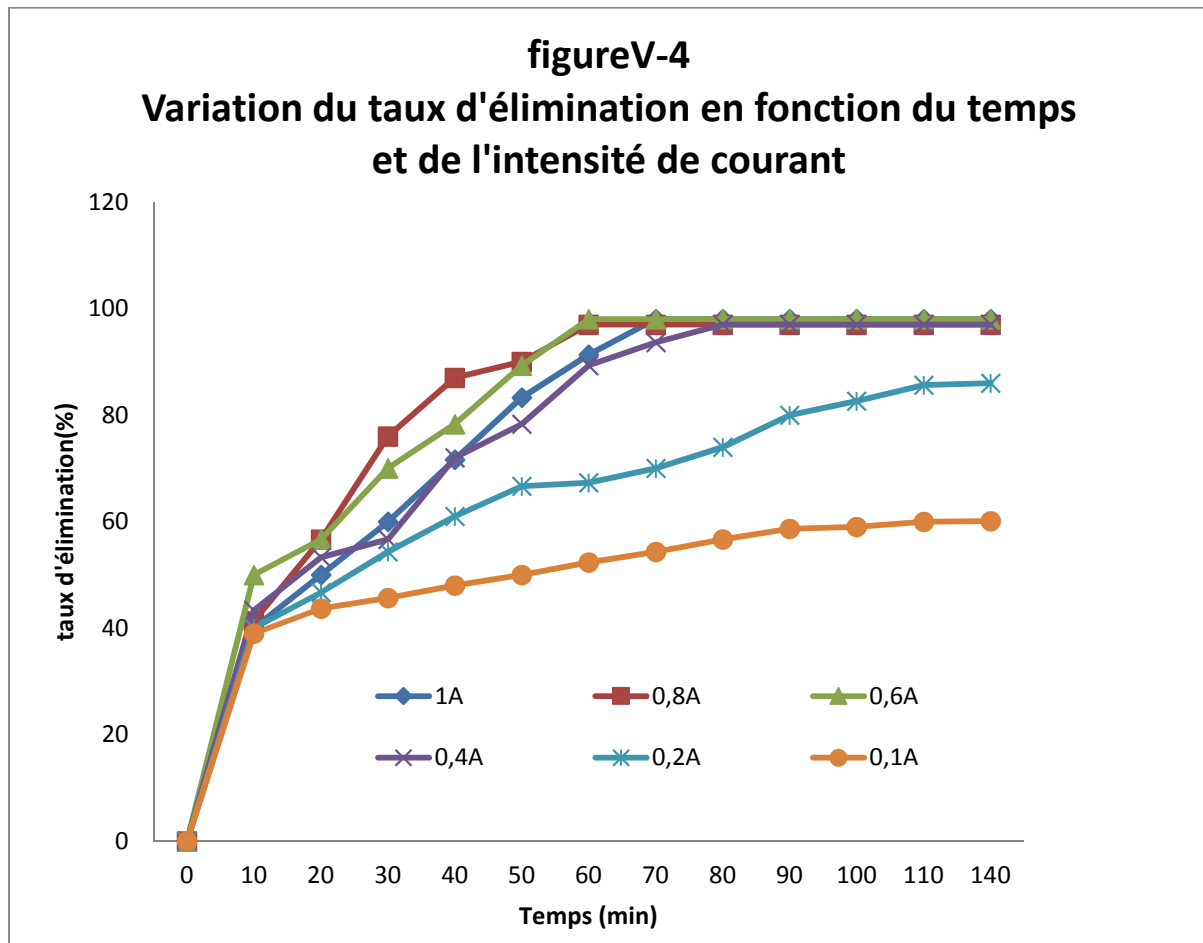
Consommé moins d'énergie et peu d'additif. Donc cette concentration a été choisie pour la suite de nos essais.

V-4- Influence de l'intensité de courant sur l'EF:

La densité de courant est un facteur critique dans l'électroflottation, car c'est le seul paramètre opérationnel qui peut être contrôlé directement.

La densité de courant détermine directement la quantité du coagulant et les bulles de gaz générées aux électrodes, elle influence fortement le mélange de la solution et le transfert de masse aux électrodes (67).

Nous avons étudié l'influence de l'intensité de courant sur l'élimination du zinc avec les conditions optimales obtenues précédemment où la concentration en polluant (Zn^{2+}) est de 300 mg/L et la concentration d'électrolyte support NaCl est de 6g/L, on varie donc l'intensité de courant de 0.1 à 1A comme le montre dans la figure (V-4).



La figure V-4 montre qu'à la plus faible intensité de courant (0.1A), seulement 60 % de la solution sulfate de zinc sont éliminés, contrairement aux intensités de courant élevées (1, 0.8, 0.6 et 0.4 A), 98% de solution sont éliminés au bout de (70, 60, 60 et 90 min) respectivement, cet écart peut être expliqué par l'emploi de la loi de FARADAY qui relie la quantité du coagulant et l'intensité de courant délivrée (Equation V-1), ainsi l'effet de la flottation créé par les bulles de gaz

$$C_{EC} = \frac{v I t_{EC}}{n F} \dots Eq (V - 1)$$

- ν : Coefficient stochiométrique de la réaction de dissolution de l'Al.
- F : Constante de FARADAY (96500 C).
- I : Densité du courant en A.
- t_{EC} : Temps d'EC en S. - n : Nombre d'électron mis en jeu.

Comme les paramètres ν, t_{EC}, n et F sont constants, l'équation (V-1) est fonction de la densité de courant, quand la densité de courant augmente la production des ions OH augmente, cela entraîne une forte production de floccs dans la solution, par conséquent, une amélioration de l'efficacité d'élimination. L'électroflottation joue un rôle essentiel, elle est plus efficace lorsqu'on produit des bulles de gaz de diamètre aussi petit que possible, il est démontré que la taille des bulles est inversement proportionnelle à l'intensité de courant et par conséquent lorsqu'on augmente l'intensité de courant, la taille des bulles diminue [17], d'autre part, une augmentation de l'intensité de courant entraîne une augmentation de l'intensité des bulles de gaz produites au niveau des électrodes, par conséquent, une bonne flottabilité des floccs formés.

Les meilleurs rendements que nous avons obtenus correspondent aux intensités (1, 0.8, 0.6 et 0.4 A) durant les périodes (70, 60, 60 et 90min) respectivement ; en comparant ces résultats, on trouve qu'une intensité de courant de 0.8A est la meilleure valeur pour réduire la consommation d'énergie ; donc on l'a choisie comme une valeur optimale.

V-5- Influence du pH de la solution sur l'EF :

Le pH de la solution d'électrolyse exerce une grande influence sur la performance de l'EF (68) et de la formation des hydroxydes.

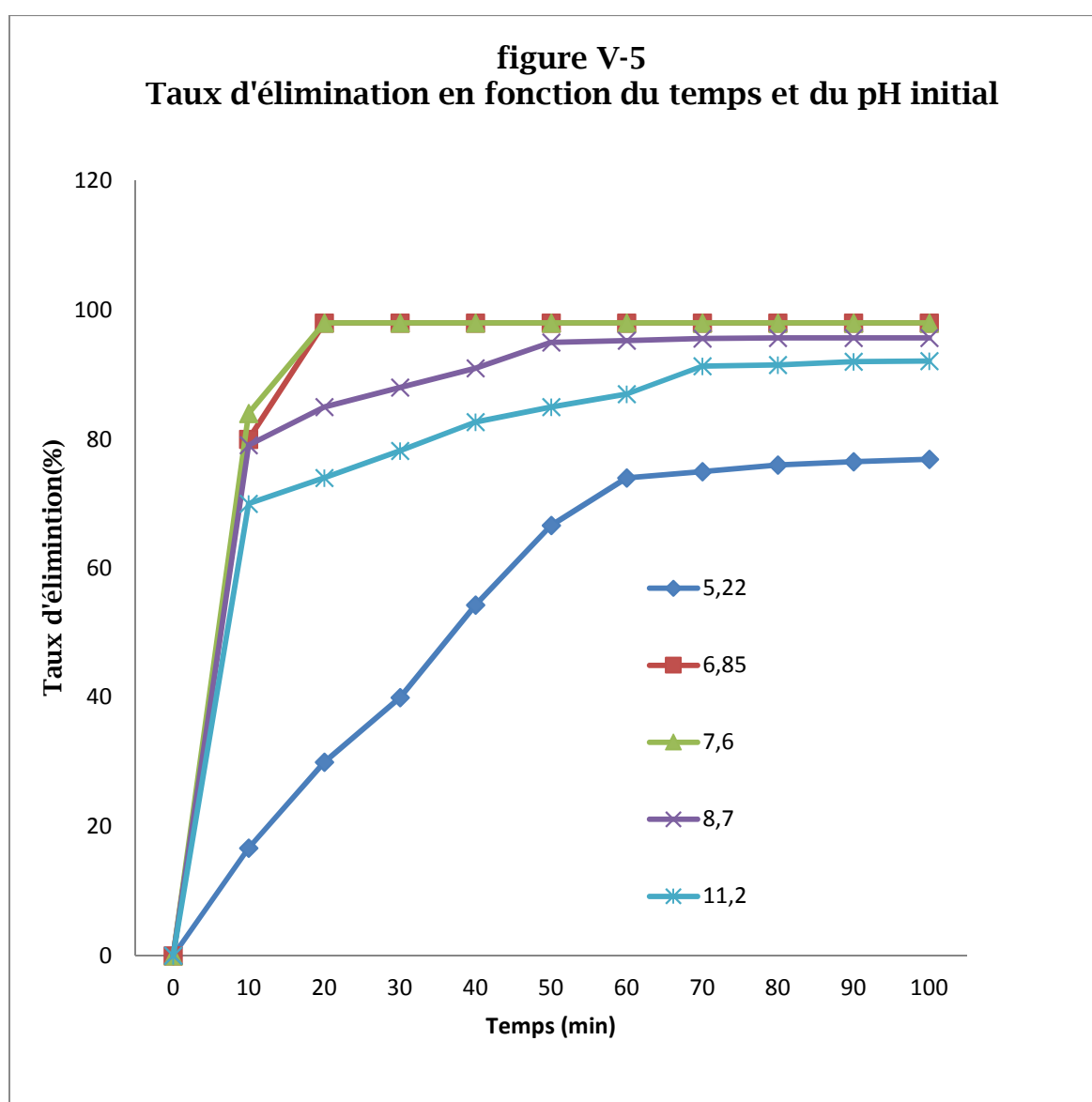
Dans le but d'évaluer l'effet du pH initial de la solution sur l'élimination des métaux lourds (Zinc), une série d'essais a été réalisée en ajustant le pH initial dans

Résultats et discussion

l'intervalle (5 - 1) par addition d'acide chlorhydrique [HCl]=1M et l'addition de la soude [NaOH] =1M.

Les conditions initiales sont : $[Zn^{2+}] = 300\text{mg/L}$, $I = 0.8\text{A}$, $[NaCl] = 6\text{g/L}$.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V-5.



Résultats et discussion

A partir de la figure (V-5), on peut constater que pour les valeurs de pH (6.85 ; 7.6) le taux d'élimination atteint la valeur (98%) au bout de (20min), par contre aux pH (5.22 et 11.2)le taux d'élimination atteint les valeurs (76,9 - 92,1)% respectivement pour une longue durée d'élimination (100min).

L'EF est efficace dans l'intervalle [6,85-7,6] due à la quantité importante des ions OH^- , ce qui favorise la formation du complexe $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et donc l'élimination des ions Zn^{2+} sous forme de mousse. Toutefois, aux fortes valeurs de pH, la solution devient très corrosive et rend ce processus inefficace.

Il est donc plus plausible de travailler avec des valeurs de pH proches du neutre, comme il est démontré par d'autres études.

L'électrocoagulation s'est avérée la plus efficace à pH (6.5 à 7.5) et elle est moins efficace aussi bien aux pH élevés >9 qu'aux pH bas <5 (69).

La performance du traitement dépend de la nature des polluants, avec la meilleure efficacité d'élimination près du pH neutre (68).

Dans les milieux neutres, à côté de la cathode, l'hydroxyde de zinc peut subir une attaque par le proton H^+ en formant la particule $[\text{Zn}(\text{OH})^+]$ $(n+1) \text{H}_2\text{O}$ chargée positivement ; cette dernière réagit avec un anion, dans notre cas l'ion sulfate $(\text{SO}_4)^{2-}$, pour compenser sa charge positive ou bien attirée par la surface de la cathode, ce qui conduit à une précipitation de l'hydroxyde de zinc.

CONCLUSION

Le but de ce travail était essentiellement l'étude de l'amélioration du processus d'électroflottation du zinc contenu dans les eaux polluées.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail, nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- ❖ Pour différentes concentrations du zinc, le taux d'élimination a atteint le maximum (98%) à un temps de séjours de (140 min).
- ❖ L'électroflottation ne favorise pas l'élimination du zinc à des concentrations élevées (supérieures ou égales à 1000mg/L).
- ❖ La présence de chlorure de sodium comme électrolyte support (pour augmenter la conductivité de la solution), a augmenté l'accélération du processus en minimisant le temps de l'élimination.
- ❖ De faibles concentrations d'additif (NaCl) (6 - 8) g/L favorisent l'efficacité du processus d'EF.
- ❖ L'augmentation de l'intensité de courant favorise la formation du complexe $Zn(OH)_2$ dont l'élimination du zinc sous forme des ions Zn^{2+} .
- ❖ Le pH à côté du neutre favorise l'élimination du zinc pour les faibles concentrations en zinc (300mg/L).
- ❖ Avec la concentration optimale, déduite des résultats précédents (300 mg/L de Zn^{2+} et 6g/L de NaCl) le taux d'élimination atteint la valeur 98% au bout de 20min, pour une intensité de courant de 0.8 A.

Ainsi, ce procédé permet donc la dépollution des solutions de rejets industriels en permettant à la fois, la récupération du métal et le traitement de l'eau usée .

Néanmoins, il serait sans doute possible de poursuivre notre étude en améliorant les résultats obtenus :

Conclusion

- D'utiliser d'autres additifs pour augmenter la flottabilité de la pulpe, à des concentrations plus élevées que celles de nos essais (0.3 mg/L).
- L'étude de l'effet d'autres électrodes.
- Traiter de grandes quantités d'effluents.
- Etendre l'étude pour d'autres métaux lourds et /ou d'autres espèces polluantes.

ANNEXE

Tableau 1 : Variation de taux d'élimination du zinc en fonction du temps et de la concentration initiale du zinc.

T (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
C(mg/L)															
100	0	80	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
300	0	40	50	60	71.66	83.3	91.33	96	96	96	96	96	96	96	96
500	0	36	42	49	55	61	68	74	79	85	92	94	94	94	94
700	0	35.7	40	44	48	50	52.8	62.8	67	75.7	82.8	90	91	91	91
1000	0	35	38	41	46	50	52	58	61	65	70	71	74	77	80

Tableau 2 : Variation de taux d'élimination en fonction du temps et de l'électrolyte support

T(min)	0	10	20	30	40	50	60	70
l'électrolyte								
NaCl	0	40	50	60	71.66	83.3	91.33	98
KCl	0	36.66	50	60	78.33	90	95	96
Na ₂ SO ₄	0	43.33	61	78.33	96.66	97	97	97

Tableau3 : Variation de taux d'élimination en fonction de la concentration en électrolyte support et du temps.

T(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
[NaCl] g/l													
4	0	17.48	34.62	38.97	65.13	78.2	89.10	97.82	97,9	97,9	97,9	97,9	97,9
6	0	40	50	60	71.66	83.3	91.33	98	98	98	98	98	98
8	0	51.3	67	79.3	92.66	97	97	97	97	97	97	97	97
10	0	34.62	45.51	56.41	67.31	77.05	89.5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5
12	0	36.79	43.33	52.02	60.77	78.20	84.84	92.33	98	98	98	98	98
15	0	30.26	43.33	54.23	62.95	71.66	78.20	84.74	91.28	96,5	96,5	96,5	96,5
20	0	32.44	36.79	43.33	49.87	56.41	65.48	76.02	80.38	84.74	86.92	91.28	92

Tableau4 : Variation de taux d'élimination en fonction du temps et de l'intensité de courant

T (min) I(A)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	140
1	0	40	50	60	71.66	83.3	91.33	98	98	98	98	98
0.8	0	41.33	56.66	76	87	90	97	97	97	97	97	97
0.6	0	50	56.66	70	78.33	89.33	98	98	98	98	98	98
0.4	0	43.33	53.33	56.66	63.33	72	78.33	89.33	93.66	97	97	97
0.2	0	40	46.66	54.33	61	66.66	67.33	70	74	80	82.66	95.66
0.1	0	39	43.66	45.66	48	50	52.33	54.33	56.66	58.66	59	60

Tableau 5 : Variation de taux d'élimination (%) en fonction du temps et de pH initiale.

T (min) \ PH	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
5.22	0	16.66	30	40	54.33	66.66	74	75	76	76,5	76,9
6.85	0	80	98	98	98	98	98	98	98	98	98
7.6	0	84	98	98	98	98	98	98	98	98	98
8.7	0	79,1	85	88	91	95	95,3	95,6	95,7	95,7	95,7
11.2	0	70	74	78.2	82.66	85	87	91.33	91,5	92	92,1

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **Rodier J.**; L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer ; Ed. DUNOD © Bordas, 1978, Paris
- (2) L'homme et l'eau ; POPULATION & SOCIÉTÉS ; N° 298, Bulletin Mensuel d'Information de l'Institut National d'Études Démographiques, (Février 1995).
- (3) CNES- Avant projet de rapport. L'eau en Algérie. Le grand défi de demain.
- (4) MATE- Plan national d'actions pour l'environnement et le développement durable. Juin 2002, p 41.
- (5) **M. Chotard** (cieau) (1999)
- (6) **J. O. Nriagu, J. M. Pacyna** ; Nature, Vol. 333, p. 134, (1988)
- (7) **H. F. Schröder** ; J. Chromatogr., Vol. 634, p. 143, (1993)
- (8) **Meinck F., Stoff H., Kohl Schutter** - Les eaux résiduaires industrielles.-2 édition traduction par André GASSER institut de recherches hydrologiques Nancy.- Préface de René Calas- MASSON Paris New York Barcelone Milan 1977.
- (9) **Benzinia. C. 2003** -Mémoire de fin d'études, Tiaret.
- (10) UNEP. Environmental aspects of metal finishing industry : a technical guide, United Nations Environment Programme, Industry and Environment Office, Paris. 1989. p. 19–39.
- (11) **Volesky B., Holan ZR.** Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog. 1995;11:235–50.
- (12) **Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang.**- No. 250 Wu-Hsing Street, Taipei. - Revue sur Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern Taiwan, 2002.
- (13) **S. Ricordel, S. Taha, I. Cisse, G. Dorange**- Revue sur Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling, 35700 Rennes, France b *Department Génie Ci-2001*
- (14) **E. Nieboer, D. H. S. Richardson**, Environ. Pollut., (série B), 1, 3-26, (1980)
- (15) **M'hamed KAID** –Thèse de Magister option catalyse de l'environnement Tlemcen le 2001
- (16) Décret exécutif N°93-160 Du 10juillet 1993 réglementant les rejets effluents liquides industriels.
- (17) **Grine, M.** Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau. 561, 3-19,1993.
- (18) **Mahan ,B. H.**,1987.Quimica,curso universitario.FondoEducativo inteamericano S.A.
- (19) **Lantzy,R.j.,Mc Kenzie ,F.T.**,1979.Atmospheric trace metals :global cycles assessment or man's impact.Geochemica et cosmochemica Acta,43,511-523.
- (20) **Nriagu,j.o.**,1996.A History of Global metal pollution .Science ,272 (April):223-224.
- (21) **Hulbut j r., c .s. et Klein ,c.**, 1982.Manual de Mineralogia de Dana .Editorial Reverté,Barcelona,564pp.

- (22) Stumm,W et Morgan,j.j.**,1996.Aquatic chemistry :chemical equilibria and rates in natural waters.Wiley interscience,Newyork.
- (23) Nordstrom,D.K.,Alpers,C.N.,Ptacek,c.j** et Blowes,D.W.,2000.Negative PHand extremely acidic mine waters from Iron Mountain,California.Environmental Science and Technology,34(2):254-258.
- (24) Foster,M.,Petocz,P.,Samman,S.**,2010.Effects of Zinc on phasma lipoprotein cholesterol concentrations in humans:A meta_analysis of randomised controlled trials . Atherosclerosis210,344-352.
- (25) Gilmour.P.S,Abraham Nyska .,Mette c.Schladweila,john K.McGee,j.Grace wallenborn,judy H.Richards,Urmila P.Kodavanti:**2006.Cardiovascular and blood coagulative effects of pulmonary zinc exposure.Toxicology and applied pharmacology 211,41-52.
- (26) Perez-quintanilla,D.,Sanchez,A.,del hierro, I.,Fajardo , M,Sierra,I,**2007.Preparation,characterization ,and Zn(2+)adsorption behavior of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole.j colloid interface Sa:313(2),551-562.
- (27) Johnson .F.O.,Gilbreath,E.T.,Ogden,L.,Graham,T.C.,Gorham,S.**,2011.Reproductive and developmental toxicities of zinc supplemented rats, reproductive toxicology 31,134-143.
- (28) Moore,j.w.et ramamoortly,S.**,1984.Metals in water,Sediment and Soil Systems.Springer-verlag, New York,125.
- (29) Emsly,j.**,1991.The elements ,oxford university press_clarendon press,Newyork264pp.
- (30) Olugbenga j.Owojori,Adriaan j. Reinecke,Andrei B .Rozanov** 2008.Effects of salinity on partitioning,uptake and toxicity of zinc in the earth worn Esenia Fetida.soil biology et biochemistry 40,2385-2393.
- (31) Giordano,P.M.,Mortvedt,j.j et Mays,D.A.**,1975.Effects of municipal wastes on cropyields and uptake of heavy metals .journal of environmental quality.4(3):394-399.
- (32) Kittrick, J.A.** 1966. Forces involved in ion fixation by Vermiculito. Soil Science Society American Proceedings 30, 801-803.
- (33) Manceau A., Charlet L., Boisset M.C., Didier B., Spadini L.,** 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides from microscopic to macroscopic. Proceedings of symposium B.On Clays 201-223.
- (34) Vandijk M.,** 1971. Cation binding in humic acids. Geoderma 5, 53-67.
- (35) Brady J.M.,** 1995. Binding of hard and soft metals ions to Rhizopus arrhinus biomass. Enzymology and microbiology technology 17.791-796.
- (36) Ross, I. S. Townsley, C.C.** The uptake of heavy metals by filamentous fungi. Immobilisation of ions by biosorption H. Eccles and S.Hunt (Eds) 49-58, 1986.
- (37) Mostapha Bouziani ;** L'eau de la pénurie aux maladies ; Ed. Ibn Khaldoun, Septembre 2000 p 147
- (38) Diard, P.** Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.
- (39) Pitt, R. Clark, S. Parmer, K.** Potential groundwater contamination from intentional and nonintentional stromwater infiltration –springfiel (USA) : US. Environnemental protection agency.1994, 187p.

- (40) **Boudien, N.** Mémoire de Magistère ENP Alger, Algérie.1997.
- (41) **Yaron, B. Calvet, R. Prost, R.** soil pollution. Processes and dynamic. New York : springer.1996.313p.
- (42) **Babiche, H et Stotosky, G.** Heavy metal toxicity to microbe mediate ecology processes: a review and potential application to regulatory polices. Environ. Res,36, 111-137, 1985.
- (43) **Colandini, V.** Thèse de Doctorat Pau. Université de Pau et de pays de l'Adour.1997. 161p.
- (44) **Alloway, B. J. Singh, B. Boucherau.** The use of adsorptive minerals, to minise the Uptake of cadium by food corps on contaminated land. Compte rendu du 16^{ième} congrès mondial de science du sol. Montpellier. Août 1998.2p.
- (45) **B. Trémillon** « les séparations par les résines échangeuses d'ions ». Paris
- (46) Techniques de l'ingénieur : articles relatifs à l'ultrafiltration et à l'osmose inverse.
- (47) **TAzzoug, S.** Thèse de magistère U.S.T.H.B Alger, 1995.
- (48) **C.P.C.Poon**,«Electroflotation for groundwater decontamination», J Hazard Mater ,55 (1997)159-170.
- (49) **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.
- (50) **H.J.Schulze**, «Physico-chemical elementary processes in flotation»,Ed.Elsevier, Amsterdam,1984.
- (51) **S.E. Burns,S. Yiacoumi, C. Tsouris**, «Microbubble generation for enviromentaland industrial separations», Sep PurifTchnol, 11 (1997) 221-232.
- (52) **A.MGaudin**, Flotation, Ed.McGraw-Hill, NewYork, 1957.
- (53) **F.Sebba**, «Concentration by ion flotation», Nature, 184 (1959) 1062.
- (54) **T.A.Pinfold**, «Adsorptive bubble separation techniques». Ed.Academic Press Inc, New York ,1972.
- (55) **A.MMarabini**,«New Reagents in sulphidemineral flotation», Int J Mineral Process , 33 (1991) 33.
- (56) **V.I.Klassen. V.A.Mokrousov**,«An introduction to the Theory of Flotation».Ed. Butterworths, London, 1963.
- (57) **B.A. Wills**, «Mineral Processing Technology», 5^{ème}Ed.PergamonPress, 1992.
- (58) **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.

- (59) V.A. Glembotski, A.A. Mamakov, A.M. Ramanov , V.E. Nenno , «Proceedings of the 11th International Mineral Processing Congress», Cagliari, 1975.
- (60) D.R.Ketkar, R. Mallikarjunan, S. Venkatachalam , «Electroflotation of quartz fines» , Int J Miner Process , 31 (1991) 127-138.
- (61) A. Khelifa , S. Moulay , A.W. Naceur,«Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique», desalination, 181 (2005) 27-33.
- (62) H.Wendt,G. Kreysa, «Génie électrochimique : Principes et procédés» , Ed. Dunod, Paris, 2001.
- (63) X.Chen, G.Chen, P.L.Yue, «Novel electrodes system for electroflotation of water», Environ SciTechnol, 36 (2002) 778-783.
- (64) R.Mraz, J.Krysa,«Long service life IrO₂/ Ta₂O₅ electrodes for electroflotation» , J ApplElectrochem, 24 (1994) 1262-1266.
- (65) 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.
- (66). Y .Fukui,S.Yuu, «Removal of colloidal particules in electroflotation», Aiche J, 31(2) (1985) 201-208
- (67) PHUTDHAWONG.W, et *al.* (2000) « Electrocoagulation and Subsequent Recovery of Phenol Compounds ». *The Japan Society for Analytical Chemistry, VOL.16.*
- (68) IMAI. A, MATSUSHIGE. K, NAGAI. T (2003)« Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake ». *Water Research 37, 4284–4294*
- (69) BOUSHABA (1993) « Réduction des Acides Humiques par filtration de contact ». *Mémoire de Fin d'Etude, Département de Génie des Procédés, Université SAAD DAHLAB BLIDA.*