

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand OULHADJ - BOUIRA
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



MÉMOIRE

Présenté par

LOUNIS Laïd

SAYAH Lamouri

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Option : Science et Génie de l'Environnement

Thème

Récupération des métaux lourds par le phénomène de cémentation.
Effet de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica L.*) sur la cinétique
de cémentation du cuivre par le zinc en milieu sulfate acide

Soutenu le : 28/09/2017

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme MANSOURI Lynda	MAA	Univ. de Bouira	Présidente
Mme EL HANAFI Nawel	MCB	Univ. de Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR Aida	MCB	Univ. de Bouira	Rapporteur

Année universitaire 2016/2017

« Dédicaces »

Je dédie ce travail :

A celle qui m'a donné la vie et l'envie de vivre, à celle qui m'a entouré de sa tendresse, à celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation, à ma très chère mère, et Merci pour avoir veillé sur moi.

Mon très cher père, conscient de tous les sacrifices, les efforts, et la gentillesse qu'il m'a toujours apporté.

A mes très chers frères

A mes sœurs

Ainsi qu'à toute la famille : SAYAH

A tous mes amis (e) : Abdo, Redouane et Djamel

A mon très cher binôme : Laïd et sa famille

A tous ceux, qui ont participé, de près ou de loin à la réalisation de ce Travail.

lamouri

« Dédicaces »

Je dédie ce travail :

A celle qui m'a donné la vie et l'envie de vivre, à celle qui m'a entouré de sa tendresse, à celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation, à ma très chère mère, et Merci pour avoir veillé sur moi.

Mon très cher père, conscient de tous les sacrifices, les efforts, et la gentillesse qu'il m'a toujours apporté.

Mes très chers frères et

A mes sœurs

Ainsi qu'à toute la famille : LOUNIS

A tous mes amis (e)

A mon très cher binôme : LAMOURI et sa famille

A tous ceux, qui ont participé, de près ou de loin à la réalisation de ce Travail.

LAIID

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donnés la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

Nous remercions vivement notre promotrice Mme ZAABAR, enseignante au département de Génie des Procédés pour vos précieux conseils qui nous ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Une pensée pleine de reconnaissance à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation pendant toute la durée de nos études,

Nombreuses sont les personnes qui nous ont apporté leur aide et leur soutien, nous tenons à citer nos camarades qui nous ont beaucoup aidé dans notre travail sans mentionner leurs noms, nous tenons à leurs présenter nos remerciements les plus sincères.

Nous remercions les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail

Enfin, nous remercions nos parents de nous avoir élevé, instruit, pour tous leurs sacrifices,... les mots s'épuisent sans doute, mais vous comprendrez que tout un univers de paroles ne pourrait suffire pour vous dire merci.

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre réussite
MERCI.*

LAMOURI et LAID

Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures	v
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Caractéristiques des métaux lourds	5
I.1.3. Origine des métaux lourds.....	5
I.1.4. Les sources d'émission	6
I.1.4.1. Sources d'origine naturelle.....	6
I.1.4.2. Sources d'origine anthropique.....	6
I.1.5. Normes et réglementations.....	6
I.1.6. Normes Algériennes.....	6
I.1.7. Omniprésence de quelques métaux lourds	7
I.1.7.1. L'arsenic	7
I.1.7.2. Le cadmium	8
I.1.7.3. Le chrome	8
I.1.7.4. Le mercure.....	9
I.1.7.5. Le plomb.....	9
I.1.7.6. Le zinc	10
I.1.7.6.1. Généralités et sources	10
I.1.7.6.2. L'impact de zinc sur la santé humaine	11
I.1.7.6.3. L'impact de zinc sur l'environnement	11
I.1.7.7. Cuivre	11
I.1.7.7.1. Généralités et sources	11
I.1.7.7.2. L'impact de cuivre sur la santé humaine	12
I.1.7.7.3. L'impact du cuivre sur l'environnement	12
I.2. Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds	13
I.2.1. Les procédés de transfert liquide-solide.....	13

I.2.1.1. La précipitation.....	13
I.2.1.2. L'échange d'ions	14
I.2.1.3. L'électrolyse	14
I.2.1.4. L'adsorption	15
I.2.1.5. La coagulation-floculation.....	15
I.2.1.6. La cémentation	16
I.2.1.6.1. Analyse de la littérature	16
a. Définition de la cémentation.....	16
b. Analyse thermodynamique des réactions de cémentation.....	17
c. Diagrammes potentiel-pH du Cuivre et du Zinc	19
d. Réactions parasites accompagnant la cémentation.....	21
e. Mécanismes des réactions de cémentation	21
f. Cinétique de cémentation.....	22
I.3. Méthodes d'extraction	23
I.3.1. Définition et rôle écologique.....	23
I.3.2. Méthodes et équipement d'extraction	23
I.3.2.1. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	23
I.3.2.2. Infusion.....	24
I.3.2.3. Décoction.....	24
I.3.2.4. Macération.....	25
I.3.2.5. Extraction à reflux	25
I.3.2.6. Extraction au Soxhlet	25
I.4. Ortie	26
I.4.1. Introduction	26
I.4.2. Classification et Caractéristiques	27
I.4.3. Propriétés.....	27
I.5. Conclusion.....	28

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

II.1. Méthodes électrochimiques	29
II.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie).....	29
II.1.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel	29
II.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	29

II.1.4. Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX).....	30
II.2. Conditions expérimentales	30
II.2.1. Milieu électrolytique.....	30
II.2.2. Préparation de l'extrait de la plante d'ortie.....	30
II.2.3. Préparation des surfaces	31
II.2.4. Cellule électrochimique	31
II.3. Dispositif expérimental.....	32

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	33
III.2. Polarisation potentiodynamique	33
III.2.1. Polarisation potentiodynamique de l'électrode de zinc.....	33
III.2.1.1. Domaine anodique	33
III.2.1.2. Domaine cathodique	34
III.2.2. Polarisation potentiodynamique de l'électrode de cuivre.....	35
III.3. Etude cinétique de la cémentation de cuivre	36
III.3.1. Influence de la concentration de l'extrait NE.....	37
III.3.1.1. Evolution temporelle de la tension mixte du système au cours de la cémentation	37
III.3.1.2. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en solution au cours de la cémentation	39
III.3.2. Effet de la température	42
III.3.3. Influence de la concentration initiale en ions cuivre	46
III.3.4. Effet du pH de la solution.....	48
III.4. Conclusion.....	49
Conclusion générale	50
Références bibliographiques	52

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Origines des métaux lourds	5
Tableau I.2. Les normes algériennes des rejets d'effluents liquides.....	7
Tableau III.1. Rendement de récupération du cuivre sur l'électrode tournante de zinc en fonction de la concentration de NE après 60 min de cémentation	41
Tableau III.2. Valeurs de la constante cinétique normalisée (K)	42
Tableau III.3. Rendement de récupération du cuivre sur l'électrode tournante de zinc en fonction de la température après 60 min de cémentation sans et avec NE	43
Tableau III.4. Valeurs de la constante cinétique normalisée (K) en fonction de la température	45
Tableau III.5. Rendement de récupération du cuivre sur l'électrode tournante de zinc en fonction de sa concentration initiale après 60 min de cémentation sans et avec NE	46
Tableau III.6. Rendement de récupération du cuivre sur l'électrode tournante de zinc en fonction du pH initial après 60 min de cémentation en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE	48

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Schéma d'une cellule électrolytique simple.....	14
Figure I.2. Modèle de cémentation du cuivre par le zinc et sa représentation comme un ensemble de micro-piles.....	17
Figure I.3. Diagrammes potentiel-pH (a) du Cuivre et (b) du Zinc.....	20
Figure I.4. Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation.....	22
Figure I.5. Montage d'hydrodistillation (entraînement à la vapeur).....	24
Figure I.6. Schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet.....	26
Figure I.7. Plante d'ortie (<i>Urtica dioica L.</i>).....	27
Figure II.1. Schéma du montage de chauffage à reflux	31
Figure II.2. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.....	32
Figure III.1. Courbes de polarisation anodiques du zinc dans la solution de $ZnSO_4$ $10^{-3}M$, Na_2SO_4 $0,1M$ et H_2SO_4 (pH=2) à différentes concentrations en inhibiteur. $v_b=1mV/s$	34
Figure III.2. Courbes de polarisations cathodiques du zinc dans la solution de $ZnSO_4$ $10^{-3}M$, Na_2SO_4 $0,1M$ et H_2SO_4 (pH=2) à différentes concentrations en inhibiteur. $v_b =1mV/s$	35
Figure III.3. Courbes de polarisation (a) cathodiques et (b) anodique de cuivre dans la solution de $ZnSO_4$ $10^{-3}M$, Na_2SO_4 $0,1M$ et H_2SO_4 (pH=2) à différentes concentrations en inhibiteur. $v_b =1mV/s$	36
Figure III.4. Evolution temporelle du potentiel mixte d'une électrode de zinc dans la solution aqueuse contenant $10^{-3}M$ de $CuSO_4$, $ZnSO_4$ $10^{-3}M$, Na_2SO_4 $0,1M$ et H_2SO_4 (pH=2) à différentes concentrations en inhibiteur NE.....	37
Figure III.5. (a) Photos MEB de la morphologie du substrat de zinc nu et du dépôt de cuivre obtenu par cémentation pendant 60 min sur le zinc dans la solution aqueuse contenant $10^{-3} M$ de $CuSO_4$, $ZnSO_4$ $10^{-3}M$, Na_2SO_4 $0,1M$ et H_2SO_4 (pH=2): (b) en absence et en présence de (c) $0,6g.L^{-1}$ et (d) $1,5g.L^{-1}$ de NE	38
Figure III.6. Solution aqueuse contenant $10^{-3} M$ de $CuSO_4$, $ZnSO_4$ $10^{-3}M$, Na_2SO_4 $0,1M$ et H_2SO_4 (pH=2) : (a) en absence et (b) en présence de $1,5 g.L^{-1}$ d'extrait vert	39

Figure III.7. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de la concentration de l'extrait d'ortie pendant la cémentation par le zinc dans la solution aqueuse contenant 10^{-3} M de CuSO_4 , ZnSO_4 10^{-3} M, Na_2SO_4 0,1M et H_2SO_4 (pH=2).....	40
Figure III.8. Variation de $\log \frac{C^0}{C}$ en fonction du temps à différentes concentrations de NE (résultats déduits de la figure III.7)	41
Figure III.9. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de la température : (a) en absence et (b) en présence de l'extrait d'ortie	43
Figure III.10. Photos MEB de la morphologie des dépôts de cuivre sur le zinc obtenus par cémentation pendant 60 min et à la température de 37 °C. (a) En absence et (b) en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE	44
Figure III.11. Courbes cinétiques donnant la variation de $\log C/C_0$ en fonction du temps. (a) en absence et (b) en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE	44
Figure III.12. Variation de $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour la réaction de cémentation de cuivre sur le zinc. Courbes déduites de la figure V.20. (a) sans et (b) avec $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE	45
Figure III.13. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de sa concentration initiale pendant la cémentation par le zinc dans la solution aqueuse contenant ZnSO_4 10^{-3} M, Na_2SO_4 0,1M et H_2SO_4 (pH=2) : (a) en absence et (b) en présence de l'extrait NE.....	46
Figure III.14. Photos MEB de la morphologie des dépôts de cuivre sur le zinc obtenus par cémentation pendant 60 min dans la solution aqueuse contenant ZnSO_4 10^{-3} M, Na_2SO_4 0,1M, H_2SO_4 (pH=2). (a) et (b) 10^{-4} M de CuSO_4 , (c) et (d) 10^{-3} M de CuSO_4 . (a) et (c) sans, (b) et (d) avec $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE.....	47
Figure III.15. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction du pH initial pendant la cémentation par le zinc dans la solution aqueuse contenant 10^{-3} M de CuSO_4 , ZnSO_4 10^{-3} M, Na_2SO_4 0,1M et H_2SO_4 , en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de l'extrait vert	48

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plus de cinquante ans, la pollution est l'un des plus graves problèmes auxquels est confronté notre monde moderne. On entend par pollution, la présence dans l'environnement des grandes quantités de produits chimiques dangereux, généralement créés par l'homme, dont les effets nuisibles peuvent se faire durant de longues périodes sur toute la planète. Cette pollution peut affecter l'eau, l'air et la terre. Elle peut être évidente (nappes d'hydrocarbures flottante sur la mer), comme elle peut être beaucoup moins visible (pesticides répandus sur les champs ou métaux lourds dissous dans les systèmes aquatiques). Le 20^{ème} siècle voit de plus en plus l'apparition des quantités de substances nouvelles totalement étrangères au milieu naturel dont la dégradation et l'assimilation par la faune et la flore sont inefficace. C'est ainsi que, les pollutions apparaissent actuellement d'origine et de nature de forme et d'actions multiples et se révèlent comme un problème majeur de notre temps.

La pollution par les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc et le fer ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus, ils sont continuellement rajoutés dans les sols et les eaux superficielles par diverses activités : en agriculture par l'application de pesticide ou dans l'industrie métallurgique ou par vois naturelle par ruissellement. Leurs concentrations ne cessent d'augmenter ; ce qui a incité l'OMS (organisation mondiale de la santé) a tiré la sonnette d'alarme concernant les rejets de telles espèces dans les effluents industriels [1,2].

L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la végétation et la santé des êtres humains et des animaux.

Nous considérons un métal lourd tout métal ayant une densité qui dépasse 5, ou tout métal ayant un numéro atomique élevé (supérieur à celui de sodium $Z = 11$).

Des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds. Certains de ces processus sont : la précipitation, la substitution dans le réseau cristallin, l'électrolyse, l'inclusion, l'adsorption, et la cémentation qui fait l'objectif de notre étude.

La cémentation est aussi appelée réaction de déplacement, ou encore réaction de réduction par contact, et consiste en la réduction d'un métal plus noble sur un métal moins noble sans imposition de courant. Ce mode de réduction dont le principe est extrêmement

simple et connu depuis des siècles [3]. En effet, il consiste à mettre en contact la solution d'un sel d'un métal noble (l'oxydant) avec un métal moins noble (le réducteur) pour que la réaction se produise. Il est principalement utilisé dans le domaine de l'hydrométallurgie pour l'extraction des métaux précieux (or, argent, platine) dans les minerais [4]. Toutefois, il est également employé dans certains procédés industriels de purification des bains électrolytiques [5], de traitement des effluents industriels afin de ramener les teneurs en ions métalliques lourds aux normes légales [6,7] et de plaquage métallique [8]. Dans ce contexte, ce mode de formation de dépôts métalliques continu à faire l'objet d'un nombre très important d'études [9-13]. En effet, les processus qui régissent ce type de réactions restent mal connus et mettent en jeu de nombreux paramètres comme les concentrations des espèces en solution, le pH, la qualité de la surface du métal moins noble, etc.

Dans l'électrométallurgie du zinc, la présence des impuretés métalliques plus nobles que le zinc est un souci important pour le processus d'électrocristallisation. En effet, la présence de Ni, Co, Cu, Cd dans les solutions de $ZnSO_4$, destinées à l'électrolyse du zinc, a pour conséquence néfaste d'abaisser la surtension de dégagement d'hydrogène sur le zinc ce qui provoque sa redissolution. Ainsi, la purification préalable de la solution d'électrolyse est nécessaire et elle est réalisée par cémentation sur le substrat de zinc [14-18].

Dans le présent travail, nous nous intéressons à la récupération du cuivre par la cémentation sur une plaque de zinc, en milieu acide. Le choix du système (Cu^{2+}/Zn) pour l'étude de la réaction de cémentation a été dicté sur la base de l'intérêt industriel. Etant donné que le coût du cuivre, en tant que matière première, ne cesse d'augmenter et comme il est considéré comme un métal précieux et noble, il ressort qu'il est intéressant de le récupérer et de le valoriser afin de le recycler. Cependant, comme la cémentation a lieu dans des milieux aqueux acides, la réaction de réduction du métal étudié est souvent accompagnée par des réactions parasites de corrosion liées à la présence des ions H^+ et à celle de l'oxygène dissous. Ces réactions entraînent une surconsommation de zinc métallique et causent aussi des redissolutions du dépôt de cuivre formé conduisant à une diminution des performances du procédé.

C'est dans cette optique que nous avons entrepris une étude de cémentation du cuivre par le zinc en présence d'extraits de plantes en vue de minimiser les réactions parasites. L'avantage de ces composés est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement [19]. Ce mémoire s'inscrit dans un tel objectif. Ainsi, l'inhibiteur testé est un extrait brut de la plante d'ortie, du nom scientifique «*Urtica Dioica L.*»

qui pousse abondamment dans la région de Bejaïa. Cette plante présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage, tamisage, etc.), l'extrait de la plante d'ortie est obtenu par la méthode à reflux en mettant la poudre sèche dans de l'eau distillée et chauffée jusqu'à l'ébullition pendant une heure. Nous avons choisi la méthode à reflux dans l'eau pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

Cet extrait aqueux (noté NE) sera initialement utilisé comme inhibiteur de corrosion de zinc et du cuivre dans un milieu aqueux acidifié (H_2SO_4 à $pH=2$) dans le but d'évaluer son effet sur la réaction de réduction du proton et celle de l'oxygène dissous. En effet, les dépôts obtenus sont relativement sensibles à la corrosion. Nous avons donc pensé à étudier l'influence de l'extrait de la plante d'ortie sur la cinétique de cémentation, sur la croissance et sur la morphologie des dépôts obtenus.

Dans ce cadre, ce mémoire s'articule autour de trois chapitres:

Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique relative aux travaux de la littérature se rapportant aux métaux lourds, à la cémentation et au transfert de matière liquide-solide. Les différentes méthodes d'extraction sont également traitées dans ce chapitre.

Le chapitre deux a pour but de décrire les méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude (chronopotentiométrie et voltampérométrie), la caractérisation de surface (MEB) couplée à l'EDX et la préparation de la plante.

L'ensemble des résultats obtenus sous l'influence de l'inhibiteur vert et des différents paramètres opératoires sur la cinétique de la réaction de cémentation est exposé et discuté dans le troisième chapitre.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives de l'étude.

I.1. Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent.

I.1.1. Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère un métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité, etc.) au métal étudié. En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb^{2+}), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire

combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes (exemple : le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélates (exemple : complexe de plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la spéciation des métaux lourds.

Nous exposerons successivement les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement, ainsi que les impacts observés ou supposés chez l'homme [20].

I.1.2. Caractéristiques des métaux lourds

Il y a certain caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps,
- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance,

Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [21].

I.1.3. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère de sous-sol [22]. Mais la quantité la plus importante introduite dans l'environnement est liée à l'activité humaine. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion des fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité agricole et les déchets liquides et solides. Dans le tableau I.1, nous avons récapitulé l'origine de certains d'entre eux [23].

Tableau I.1. Origines des métaux lourds

Métaux	Origine de leur présence dans certaines boues urbaines et industrielles
Cadmium (Cd)	Introduction de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation, etc.
Cuivre (Cu)	Canalisation d'eau, fabrication des fils électriques, radiateur d'automobile, industrie de galvanoplastique, etc.

Zinc (Zn)	Produit pharmaceutique ou domestique, conduites d'eau, fabrication des piles, galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie), etc.
Mercure (Hg)	Produit pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareilles électriques, production électrolytiques du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle, etc.
Chrome (Cr)	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industrie de traitement de surface, etc.
Plomb (Pb)	Canalisation d'eau, fabrication de bacs de batteries, traitement de surface, etc.
Nickel (Ni)	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surface métalliques par électrolyse, fabrication de peinture, etc.

I.1.4. Les sources d'émission

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales [24] :

I.1.4.1. Sources d'origine naturelle

Poser la question de conséquences des métaux lourds sur l'environnement peut paraître à certains égards incongrus dans la mesure où les métaux lourds sont des éléments naturels présents dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols.

I.1.4.2. Sources d'origine anthropique

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au Cd, batteries au Pb, cuivre et zinc des pesticides, etc.), les principales sources d'émission sont les secteurs industriels [25].

I.1.5. Normes et réglementations

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites.

Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émission atmosphériques, rejet dans l'eau, règle sur l'épandage de boues ou la mise en décharge [26].

I.1.6. Normes Algériennes

Le décret de dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels [27] fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser à l'émission de métaux lourds dans l'environnement.

Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5.

Tableau I.2. Les normes algériennes des rejets d'effluents liquides

Eléments	Valeurs maximales en (mg/L)
CN	0,1
Al	5
Cd	0,2
Cr ³⁺	3
Cr ⁶⁺	0,1
Fe	5
Mn	1
Hg	0,01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5
Phénol	0,5

I.1.7. Omniprésence de quelques métaux lourds

- Pourquoi l'homme utilise-t-il des métaux lourds ?

La problématique même des métaux et des métaux lourds en particulier repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se retrouvent à de nombreux niveaux : métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, etc. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer [20].

I.1.7.1. L'arsenic

L'arsenic a été largement utilisé en agriculture et dans l'industrie pour éliminer une multitude d'organismes ou en réduire le nombre. Les traitements fongicides pour les semences et l'application d'insecticides sur les cultures sont des exemples d'utilisations passées, dont certaines ont été abandonnées. Aujourd'hui, l'arsenic et ses dérivés sont employés dans les applications suivantes : traitement du bois sous pression, fabrication d'émail et de céramique en verrerie, durcissement des alliages de cuivre et de plomb en métallurgie. Parmi les applications secondaires de l'arsenic, on peut citer les feux d'artifice, les micro-puces et les éléments «photoélectriques» dans l'industrie de l'électronique où l'arséniure de gallium représente un nouveau semi-conducteur très prometteur [20].



I.1.7.2. Le cadmium

Le cadmium est récupéré lors de l'élaboration du zinc, du plomb et du cuivre. Appliqué en couche mince, il protège l'acier contre la corrosion. Il constitue les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium. Le cadmium entre dans la composition d'alliages dont il abaisse le point de fusion et d'alliages antifriction. Absorbant fortement les neutrons lents, le cadmium est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesure. Les sels de cadmium sont employés dans la photographie, la fabrication des feux d'artifice, les caoutchoucs, la porcelaine, etc.

Les oxydes de cadmium sont utilisés dans l'industrie chimique, pour la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, comme stabilisants pour matières plastiques et pigment pour émaux [20].



I.1.7.3. Le chrome

Le chrome, est utilisé sous forme de chromite (FeOCrO_2) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encore pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique [20].

I.1.7.4. Le mercure

On obtient le mercure par grillage du cinabre (sulfure de mercure). Il se combine avec d'autres métaux pour former des alliages, appelés amalgames. Il permet d'extraire l'or et l'argent avec lesquels il se combine. On l'emploie dans la fabrication de thermomètres, baromètres, pompes à vides, lampes et redresseurs à vapeurs de mercure. Il sert à l'étamage des glaces, à la fabrication de colorants, il entre dans la composition des cosmétiques (mascara), des adhésifs, des filtres des systèmes à air conditionné, etc. Employé en thérapeutique depuis l'Antiquité, le mercure a perdu de son intérêt au profit d'autres médicaments plus actifs et moins toxiques. Sont parfois employés le bichlorure (sublimé) comme antiseptique, le protochlorure (calomel) comme purgatif, les oxydes jaunes et rouges en pommades dermatologique et ophtalmologique [20].



I.1.7.5. Le plomb

La fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb (environ 50% de la consommation totale). Les caractères d'imprimerie, les gaines de câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz constituaient des marchés importants qui ont considérablement diminué. D'autres comme les bandes et les tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment, le plomb de chasse, les capsules de bouteilles et les métaux d'apport pour soudures se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion (industrie chimique) et dans la protection contre les rayonnements (installations utilisant les rayons X ou énergie nucléaire). Le plomb entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion et d'alliages antifriction (avec de l'étain ou du cuivre). Les composés chimiques du plomb sont importants pour leurs applications industrielles : matière active des accumulateurs, cristallerie, verrerie technique (tubes de télévision), fabrication des pigments, de peintures anticorrosion, de stabilisants pour les plastiques, de glaçures pour les céramiques et les poteries, etc. Les additifs à base de plomb (plomb tétra éthyle) ont joué un rôle important dans

l'industrie des carburants grâce à leurs propriétés antidétonantes, mais sont de moins en moins employés à cause de la pollution atmosphérique qu'ils engendrent [20].



I.1.7.6. Le zinc

I.1.7.6.1. Généralités et sources

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique. Sa structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Il se trouve à l'état abondant dans la croûte terrestre. Le zinc possède 5 isotopes : ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn . Sa masse molaire est de $65,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, il fond vers $420 \text{ }^\circ\text{C}$ et il bout vers $907 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa densité est de $7,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [28].

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%) et la végétation [29-31]. Cependant, Nriagu [32] a montré 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 émissions du Zn dans le milieu naturel.

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, etc.). 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 (utilisé pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles, etc.)) représentent 14 % de sa consommation, les produits chimiques, 9%, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture), 11% [33-35].

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 [36].

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 [37]. On le trouve aussi dans la nourriture des animaux.

I.1.7.6.2. L'impact de zinc sur la santé humaine

Le zinc est un 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 [38]. Il provoque aussi les maladies coronarienne, hématologique et respiratoire [39]. Il est aussi responsable de la dégradation de pancréas [40]. Son excès provoque des effets indésirables chez les enfants et les femmes enceintes [41].

I.1.7.6.3. L'impact de 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 [42-44].

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 [45-47]. 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 [48].

I.1.7.7. Cuivre

I.1.7.7.1. Généralités et sources

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu de numéro atomique 29. Sa masse molaire est de 63,546 g.mol⁻¹, il fond vers 1080 °C et il bout vers 2565 °C et sa densité est de

8,9 à 20 °C. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif [49]. C'est un métal beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs. On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques [50].

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. On trouve des seuils critiques de concentration en cuivre dans nos aliments, dans les eaux potables et dans l'air que nous respirons [51].

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, étant donné que des pièces datant de 8700 avant J.-C. ont été trouvées. En 2004, la production mondiale de cuivre est de 16,015 millions de tonnes [52,53].

I.1.7.7.2. L'impact de cuivre sur la santé humaine

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie [54,55]. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, les limules, dont le sang est bleu.

Chez l'homme et les mammifères, régulés par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydant, son manque cause le syndrome de Menke [56]. Des études menées par des scientifiques montrent que des enfants exposés à long terme à des fortes concentrations du cuivre deviennent moins intelligents. Elles provoquent aussi la maladie de Wilson [57,58]. Cette maladie se manifeste quand l'organisme humain reçoit des quantités importantes de cuivre et que le foie devient incapable de stocker son excès qui s'accumule en suite dans le cerveau et dans la cornée de l'œil.

I.1.7.7.3. L'impact du cuivre sur l'environnement

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en

chaudronnerie. Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes [59].

I.2. Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en métaux lourds sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation-floculation, l'échange d'ions, les procédés membranaires, l'extraction liquide – liquide, l'adsorption, la cémentation, etc.

I.2.1. Les procédés de transfert liquide-solide

Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation, flottation et filtration [60]. D'une façon générale, ces procédés de transfert liquide-solide sont relativement mal adaptés à un recyclage continu des métaux, mais ils ont, par contre, l'avantage d'être assez simple à conduire. Les travaux actuels visent à étendre leurs possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faibles possible de façon à satisfaire les spécifications d'épuration des eaux usées de plus en plus exigeantes.

I.2.1.1. La précipitation

La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide [60] tels que la filtration, la sédimentation ou encore la flottation. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous

forme d'hydroxydes, de carbonates, de sulfates ou de phosphates. Ce qui nécessite, l'ajout d'un réactif de précipitation afin de réaliser la transformation chimique souhaitée.

I.2.1.2. L'échange d'ions

Ce procédé est essentiellement utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface, tel que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium ; ou originaires des industries électroniques et photographiques chargées en or ou en argent. Un échangeur d'ion est une résine ou matrice comportant à sa surface des ions déplaçables de même charge que l'ion que l'on désire éliminer [61,62].

I.2.1.3. L'électrolyse

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si on applique aux bornes de cet ensemble une différence de potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique sous l'influence du champ électrique, les anions migrent vers l'anode tandis que les cations métalliques se dirigent vers la cathode [63, 64].

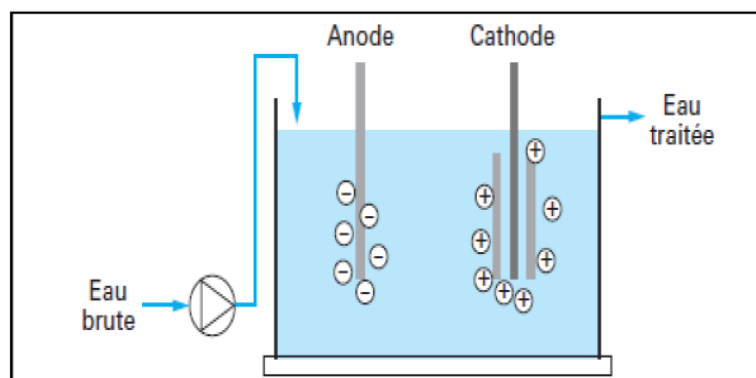


Figure I.1. Schéma d'une cellule électrolytique simple [64].

Une fois arrivés en cathodes, les cations métalliques sont réduits en gagnant des électrons, et forment ainsi des dépôts métalliques solides suivant la réaction [56]:



Souvent la solution métallique à traiter contient des impuretés sous forme d'électrolytes, causant ainsi une séparation moins efficace et donc un mauvais rendement du procédé simple [65]. Pour surmonter ce problème, on associe parfois à la cellule d'électrolyse une membrane permselective ne permettant le passage que des ions métalliques désirés [66].

Enfin, Il est important de signaler que cette technique ne permet pas d'atteindre les normes de rejets imposés par la réglementation ; mais elle reste un complément pour des techniques plus efficaces [67].

I.2.1.4. L'adsorption

L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requière la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat ; au bout d'un certain temps de contact, l'adsorbant retient à sa surface les ions métalliques ; la rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ioniques, complexation ou encore précipitation à la surface [68].

Les adsorbants utilisés industriellement pour l'adsorption des métaux lourds sont : le charbon actif, les oxydes et hydroxydes métalliques (alumine activée, oxyde de fer, hydroxydes d'aluminium, etc.), ainsi que certaines zéolites [69].

I.2.1.5. La coagulation-floculation

Selon Crini et al. [70], dans des eaux turbides, les colloïdes et particules forment entre elles et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes du système le rendant, ainsi instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floccs facilement et rapidement décantables.

Le procédé de coagulation-floculation est inspiré du phénomène décrit ci-dessus. Il est utilisé à fin de piéger les matières en suspension (colloïdales ou particulaires) d'une eau pour qu'elles puissent y être séparées mécaniquement par une simple décantation.

Les coagulants généralement utilisés sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium, qui permettent de neutraliser les charges de surface des matières en suspension, et donc de déstabiliser le système. Parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaines argiles, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. Sont aussi utilisé des polymères organiques, poly-ioniques ou neutres comme floculant à l'exemple de l'amidon ou du chitosane [71].

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liés aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides flocculés [72].

I.2.1.6. La cémentation

Les réactions de réduction d'un métal plus noble sur un métal moins noble sans imposition de courant sont couramment appelées des réactions de cémentation. Ce mode de réduction dont le principe est extrêmement simple est connu depuis des siècles [73]. En effet, il consiste à mettre en contact la solution d'un sel d'un métal noble (l'oxydant) avec un métal moins noble (le réducteur) pour que la réaction se produise. Il est principalement utilisé dans le domaine de l'hydrométallurgie pour l'extraction des métaux précieux (or, argent et platine) et dans les minerais [74]. Toutefois, il est également employé dans certains procédés industriels de purification des bains électrolytiques [75] et de plaquage métallique [76].

La cémentation trouve aussi son application dans la dépollution d'effluents industriels. Cette méthode est préférée aux autres méthodes possibles de dépollution lorsque les effluents sont à teneurs faibles et qu'il est possible de rejeter les ions d'un métal cémentant non polluant, bon marché et facilement éliminable. La cémentation a été également citée dans des applications en chimie analytique pour la séparation d'impuretés métalliques [77-81] et fait l'objectif de notre étude.

Dans ce contexte, ce mode de formation de dépôts métalliques continu à faire l'objet d'un nombre très important d'études [82-85]. En effet, les processus qui régissent ce type de réactions restent mal connus et mettent en jeu de nombreux paramètres comme les concentrations des espèces en solution, le pH, la température, l'état de surface du métal moins noble, etc.

I.2.1.6.1. Analyse de la littérature

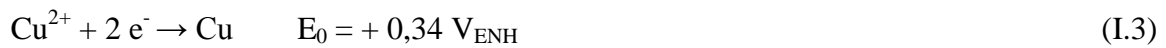
a. Définition de la cémentation

Les réactions de cémentation sont des réactions d'oxydoréduction qui se produisent lors de la mise en contact d'un métal M (le substrat du dépôt) avec une solution d'un sel métallique N^{n+} . L'équation bilan de ce type de processus est de la forme :



Le résultat de la réaction est la formation du dépôt du métal noble N au détriment du métal M qui joue ainsi le rôle du métal sacrificiel [81, 86].

Dans ce chapitre, Nous allons étudier la cémentation du cuivre à partir des solutions aqueuses de CuSO_4 par le zinc. Les potentiels standards par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) en solution aqueuse à 25 °C des différentes réactions sont les suivants [87] :



Le résultat de la réaction global (I.5) est la formation d'un dépôt du métal noble (cuivre) sur les plages cathodiques au détriment de la dissolution du métal sacrificiel (zinc) sur les plages anodiques (figure I.2) ; ce qui constitue un système de micro-piles [86, 88].

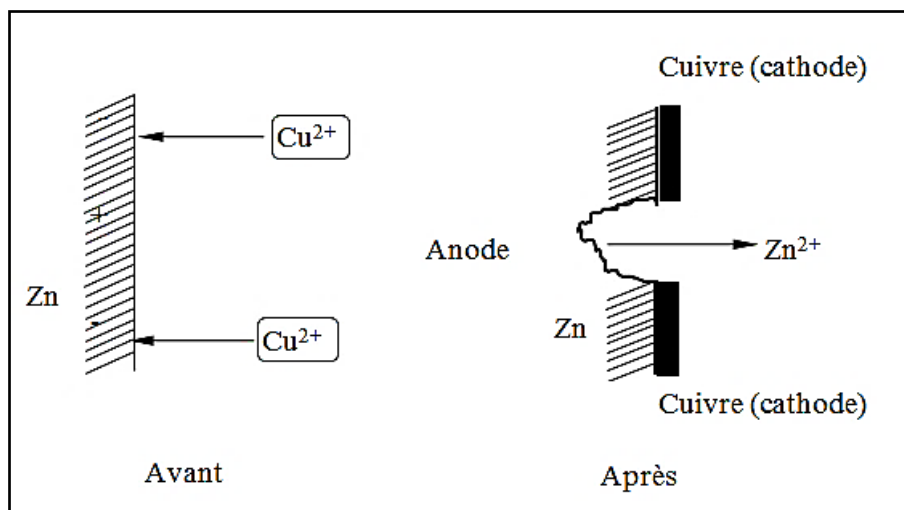
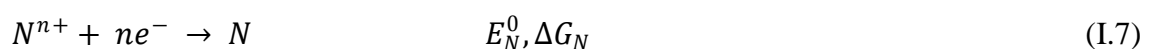


Figure I.2. Modèle de cémentation du cuivre par le zinc et sa représentation comme un ensemble de micro-piles.

b. Analyse thermodynamique des réactions de cémentation

La nature électrochimique de la cémentation est mise en évidence si l'on considère les deux demi-réactions de réduction des cations N^{n+} et M^{m+}



Ainsi, l'enthalpie libre électrochimique ΔG de la réaction (I.2) s'écrit :

$$\Delta G = m\Delta G_N - n\Delta G_M \quad (\text{I.8})$$

Pour que la réaction (I.2) soit spontanée, il faut que ΔG soit négatif. Or, les enthalpies libres des demi-réactions (I.6) et (I.7) sont liées aux potentiels rédox à l'équilibre des couples mis en jeu dans celles-ci par les relations :

$$E_N = - \frac{\Delta G_N}{nF} \quad (\text{I.9})$$

$$E_M = - \frac{\Delta G_M}{mF} \quad (\text{I.10})$$

Ainsi, l'équation (I.8) se réécrit :

$$\Delta G = -nmF(E_N - E_M) \quad (\text{I.11})$$

On constate alors que si le système est choisi tel que les potentiels d'équilibre en solution des couples M^{m+}/M et N^{n+}/N respectent l'inégalité $E_M < E_N$, la réaction globale (I.2) aura lieu dans le sens de la réduction de N^{n+} et de l'oxydation de M . Cependant, si la solution électrolytique ne contient pas initialement d'ions M^{m+} , le potentiel d'équilibre E_M est d'après l'équation de Nernst indéterminé. On peut, toutefois, écrire d'après les équations (I.9), (I.10) et (I.11) que la réaction aura lieu si l'inégalité suivante est respectée :

$$\frac{[M^{m+}]^n}{[N^{n+}]^m} < \exp \left(- \frac{nmF}{RT} (E_M^0 - E_N^0) \right) \quad (\text{I.12})$$

Ainsi, on considère généralement que si les métaux M et N sont choisis de tel que les potentiels standards des couples M^{m+}/M et N^{n+}/N respectent l'inégalité $E_M^0 < E_N^0$, la réaction de cémentation sera spontanée.

En raison de l'écart important qui existe entre le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu et celui du couple Zn^{2+}/Zn , nous pouvons en déduire que les réactions de cémentation de cuivre sur le zinc sont favorables d'un point de vue thermodynamique. Toutefois, la présence d'un solvant aqueux peut modifier les réactions d'oxydoréduction mises en jeu et donc fausser les prévisions thermodynamiques.

En effet, le fait de mettre un élément en contact avec une solution contenant de l'eau implique qu'il peut exister un certain nombre de composés susceptibles de se former par oxydation ou réduction de cet élément en présence d'eau. Les équilibres qui existent entre ces différentes espèces peuvent être de deux types :

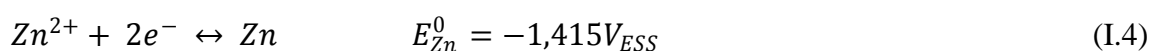
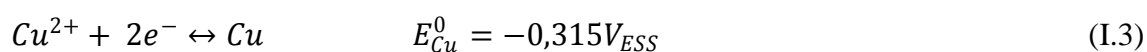
- Equilibres acide-base, dépendants du pH mais indépendants de la tension.

- Equilibres rédox, dépendants de la tension et pouvant dépendre également du pH.

Le diagramme représentant l'ensemble de ces équilibres en utilisant comme variables indépendantes la tension et le pH est appelé diagramme potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix [89]. Il permet de connaître les zones de prédominance des différentes formes d'un élément en solution aqueuse.

c. Diagrammes potentiel-pH du Cuivre et du Zinc [89]

La figure (I.3) représente le diagramme potentiel-pH à 25°C d'une électrode de cuivre et de zinc. Cette représentation a été obtenue en considérant les équilibres acide-base :



La zone entre les lignes (a) et (b) sur la figure (I.3) représente le domaine où, d'un point de vue thermodynamique, l'eau est stable à pression ambiante. En considérant que la prédominance d'une forme du cuivre sur un autre est quasi-totale ou rapidement importante dès que l'on s'écarte de la droite d'équilibre les séparant, le diagramme de la figure (I.3) met en évidence différentes zones. Elles peuvent être groupées en trois catégories :

- Le domaine de stabilité du cuivre dans l'eau qui correspond au bas du diagramme. Dans cette zone, le cuivre en présence d'eau ne se dissout pas. On l'appelle généralement domaine d'immunité ou de protection cathodique du métal.
- Les domaines où se forment des composés solubles. Ce sont les domaines de corrosion du métal.
- Les domaines où se forment des composés solides à la surface du métal qui peuvent empêcher ou ralentir fortement la corrosion. Ils sont appelés domaines de passivation.

L'étude du diagramme de la figure (I.3a) nous a permis de penser que le cuivre est un métal relativement noble. En effet, son domaine d'immunité est présent entre les lignes (a) et (b), ce qui indique que ce métal ne sera que faiblement corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants. Le cuivre se corrodera par libération des ions Cu^{2+} si la solution est acide, ou par formation de CuO_2^{2-} si la solution est très alcaline. Par ailleurs, les solutions oxydantes neutres ou légèrement basiques passiveront le métal par formation d'une pellicule d'oxyde à sa surface.

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé le diagramme potentiel-pH à 25 °C d'une électrode de zinc

De l'observation de la figure (I.3b), on constate que le zinc est thermodynamiquement instable en présence d'eau. Il va spontanément se dissoudre en produisant un dégagement d'hydrogène quel que soit le pH de la solution. Toutefois, cette réaction est souvent très lente en raison de la valeur élevée de la surtension d'hydrogène sur le zinc [89].

Par contre, cette forme de corrosion peut devenir très importante lorsque le zinc est en contact avec un métal ayant une faible surtension d'hydrogène comme le platine. Dans le cas d'une réaction de cémentation de cuivre sur le zinc on risque, dans une certaine mesure, de favoriser également le dégagement d'hydrogène à la surface de cuivre déposé car la surtension d'hydrogène sur le cuivre est plus faible que sur le zinc. Ce phénomène peut devenir prépondérant par rapport à la réaction de réduction du métal et donc diminuer son rendement. Enfin, il aura lieu de façon d'autant plus importante que la solution sera acide. Par contre, pour les solutions modérément basiques ($8,5 < \text{pH} < 10,5$) le zinc peut se recouvrir d'un film d'hydroxyde ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Celui-ci risque d'inhiber la réaction de cémentation en empêchant le contact entre le zinc métallique et la solution.

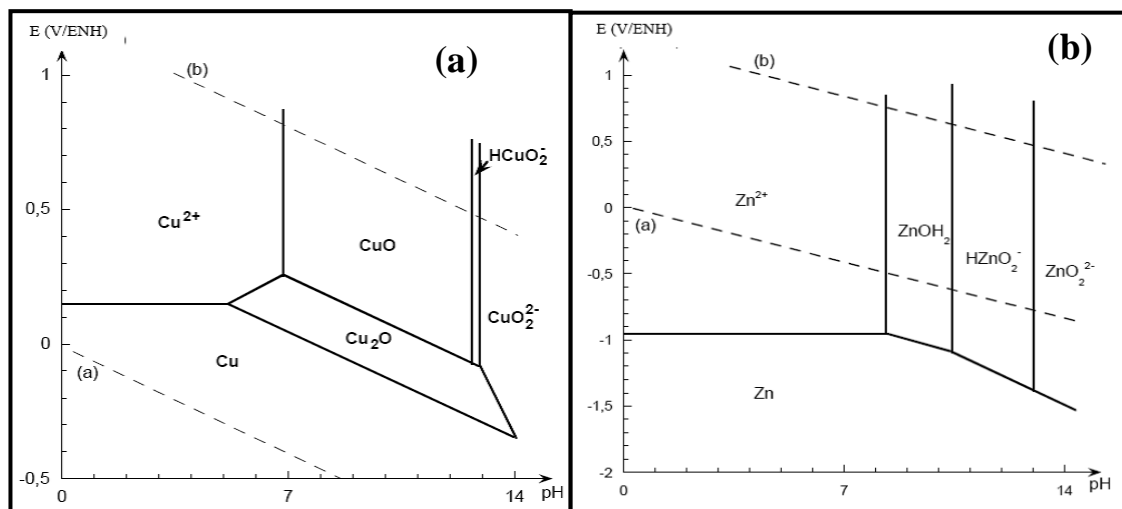


Figure I.3. Diagrammes potentiel-pH (a) du Cuivre et (b) du Zinc.

L'étude de ces diagrammes nous a permis d'estimer les réactions d'oxydoréduction qui se produiront lors de la mise en contact d'une électrode de cuivre ou de zinc avec une solution aqueuse. Par contre, il faut remarquer que les paramètres thermodynamiques pris en compte pour la détermination de ces réactions ne nous donnent aucune information quant à la cinétique du processus de cémentation.

d. Réactions parasites accompagnant la cémentation

La variation des aires cathodiques et anodiques au cours de la réaction, conséquence de la déposition du métal cémenté et de la dissolution du métal sacrificiel, complique les études cinétiques. Cependant, les réactions de cémentations sont souvent accompagnées par des réactions parasites de corrosion liées à la présence des ions H^+ et à celle de l'oxygène dissous.

Le zinc peut réduire H^+ en hydrogène dissous (corrosion acide du zinc).



L'oxygène de l'air peut oxyder Zn en Zn^{2+} selon la réaction :



En conséquence, ces réactions entraînent une surconsommation du zinc métallique et peuvent devenir prépondérantes par rapport à la réaction de réduction du métal et donc diminuer son efficacité.

e. Mécanismes des réactions de cémentation

Le mécanisme de cémentation généralement admis est celui des piles galvaniques en court-circuit. Ce modèle implique différentes étapes illustrées sur la figure I.4, les unes mettant en jeu des phénomènes de surfaces et les autres des phénomènes de transfert de charge et de matière [90, 91].

- Aux sites cathodiques :

1. Transport des ions N^{n+} du cœur de la solution, à travers la couche limite de diffusion, vers la surface du solide et adsorption ;
2. Conduction de l'électrode issue de la dissolution du métal sacrificiel à travers la phase métallique (substrat + dépôt) et transfert de charge ;
3. Incorporation de l'adatom N dans le réseau cristallin.

- Aux sites anodiques :

4. Sortie de N de son réseau cristallin pour former un adatom ;
5. Diffusion des ions M^{m+} à travers la couche de dépôt vers l'interface métal-solution ;
6. Désorption et transfert des ions M^{m+} vers le cœur de la solution à travers la couche limite de diffusion.

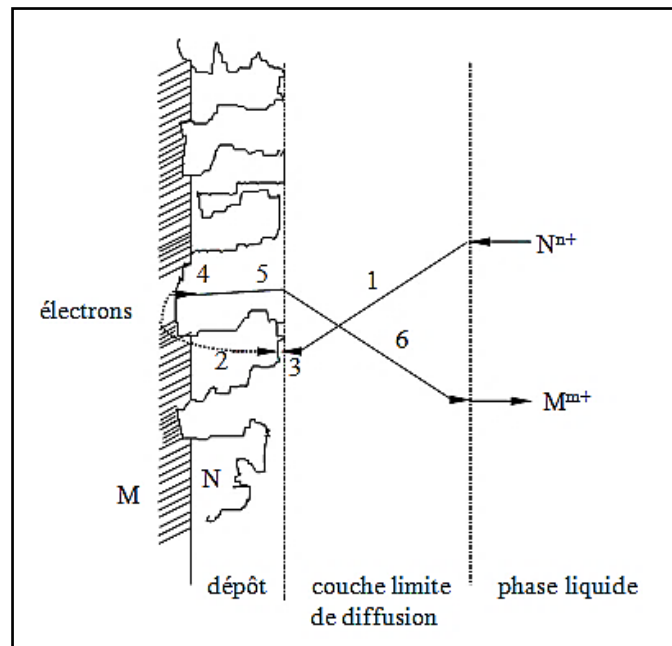


Figure I.4. Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation.

Fréquemment, une étape est intrinsèquement lente et constitue, de ce fait, l'étape limitante de tout le processus. Il en ressort, que la seule manière d'accélérer la vitesse globale consiste en l'augmentation de la vitesse de l'étape la plus lente en changeant les variables physiques telles que la température et l'hydrodynamique du système [92].

f. Cinétique de cémentation

Dans la plupart des études rencontrées dans la littérature [93], les réactions de cémentation sont contrôlées par la diffusion et leurs cinétiques sont du premier ordre par rapport aux ions métallique N^{n+} présents en solution [94]. Des cas de réaction de cémentation dont la cinétique globale est régie par un autre processus, autre que la diffusion (processus chimique) ont été rapportés aussi dans la littérature [92, 95] qui restent cependant rares. Les études cinétiques au laboratoire ont été menées pour la plupart sur un agent cémentant utilisé sous forme massive : disques ou cylindres statiques ou tournants. Les auteurs justifient l'utilisation des disques tournants par l'avantage que présentent ces systèmes d'avoir une hydrodynamique connue et reproductible [96].

I.3. Méthodes d'extraction

I.3.1. Définition et rôle écologique

Dans la plante, les composés extraits ainsi que les huiles essentielles peuvent être stockées dans divers organes : fleurs, feuilles, écorces, bois, racines, rhizomes, fruits ou graines. Parmi ces composants majoritaires extraits, nous trouvons les terpénoïdes qui possèdent un rôle écologique lors des interactions végétales, comme agents allélopathiques, c'est-à-dire inhibiteur de la germination, mais aussi lors des interactions végétal-animal, comme agent de protection contre les prédateurs tels que les insectes. Ils interviennent également, par leurs odeurs caractéristiques, dans l'attraction de pollinisateurs [97, 98].

Par ailleurs, les plantes, ont fait l'objet de diverses recherches en particulier dans le domaine de la parfumerie.

I.3.2. Méthodes et équipement d'extraction

Les technologies d'extraction des substances aromatiques naturelles ont fait des avancées inattendues par la mise en œuvre de procédés basés sur de nouveaux solvants, de nouveaux transferts de technologie ou de pures innovations.

Avant l'extraction proprement dite, il existe une préparation de la matière, s'il s'agit de végétaux, la qualité de l'extraction peut être très variable en fonction de la récolte et plus particulièrement la précision temporelle de celle-ci dans l'année ainsi que dans la journée (selon le degré d'ensoleillement, d'humidité, de température, etc.). Certains facteurs influençant l'extraction et sont aussi prépondérants :

- la nature du végétal,
- la partie du végétal utilisée (bourgeons, fleurs, bois.),
- l'action choisie : mécanique (hachage, broyage, etc.) ou chimique (dessiccation, macération, etc.) [99].

I.3.2.1. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Dans ce système d'extraction, la matière végétale est soumise à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés volatils sont condensées puis décantées. L'injection de vapeur se fait à la base de l'alambic.

Actuellement la technique la plus utilisée ressemble beaucoup à la précédente. Elle consiste à introduire la vapeur d'eau générée par une chaudière en deçà de la matière végétale contenue dans un alambic. A son passage, la vapeur d'eau entraîne l'huile essentielle des

plantes pour être condensée et séparée dans un séparateur des phases. Au laboratoire, la vapeur est générée dans un premier ballon et acheminée verticalement entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et éviter donc la formation de certains artefacts [100].

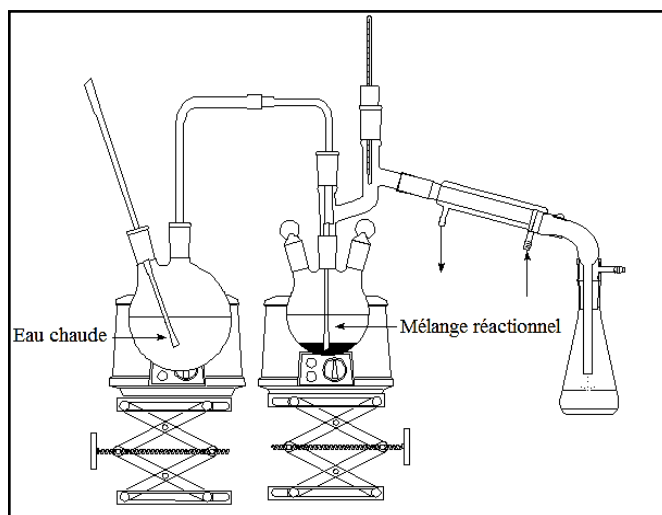


Figure I.5. Montage d'hydrodistillation (entraînement à la vapeur).

I.3.2.2. Infusion

Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur les plantes (ou encore à jeter les plantes dans le récipient contenant de l'eau bouillante) au moment précis où l'eau entre en ébullition. On couvre le récipient et on le laisse infuser pendant le temps nécessaire. Le temps d'infusion est variable suivant la nature de la plante (racines, tiges, etc.) : de dix minutes à une heure. C'est par l'infusion que sont traitées les plantes médicinales les plus couramment utilisées : camomille, menthe, thé, tilleul, verveine, etc. [101].

I.3.2.3. Décoction

Cette méthode s'opère en faisant bouillir les plantes, le plus souvent dans l'eau, parfois dans l'alcool. Elle convient surtout aux écorces, aux racines, tiges et fruits.

On laisse bouillir pendant un temps plus ou moins long selon les espèces, en général de 10 à 30 minutes. Pour extraire le plus possible de principes actifs, il faut avoir soin de couper les plantes en menus morceaux.

La différence entre la décoction et l'infusion est la température à laquelle les substances sont extraites d'une matrice naturelle (feuille, fleur, écorce, etc.). Pendant la décoction, l'ébullition est maintenue et la température est donc maximale alors que l'infusion est réalisée

à partir d'une eau, éventuellement très chaude, dans laquelle on plonge la plante. On ne maintient pas le chauffage pendant l'infusion. On extrait moins de substances lors d'une infusion, et on risque moins de décomposer les substances extraites si elles sont thermiquement peu stables, comme le sont de nombreux produits naturels [102].

I.3.2.4. Macération

Très simple, cette préparation s'obtient en mettant les plantes en contact, à froid, avec un liquide quelconque. Ce liquide peut être du vin, de l'alcool ou de l'huile. Le temps de contact est parfois très long. Les macérations à l'eau, plus rarement employées, car elles ont l'inconvénient de fermenter facilement, ne doivent pas, de toute manière, excéder une dizaine d'heures [103].

I.3.2.5. Extraction à reflux

Cette méthode consiste à mettre la poudre des plantes dans de l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition.

Ce dernier empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans le vase à réaction (souvent un ballon), du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois, les gaz refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase à réaction.

I.3.2.6. Extraction au Soxhlet

Une des méthodes d'extraction les plus utilisées est l'extraction au Soxhlet. Elle est particulièrement adaptée pour les échantillons qui présentent de faibles rendements d'extraction car elle permet d'extraire de grandes quantités d'échantillon. L'échantillon est introduit dans une cartouche en papier et le tout est placé dans le réservoir du Soxhlet (figure I.5). Le solvant est placé dans le ballon sous-jacent et chauffé jusqu'à sa température d'ébullition. Après évaporation, le solvant se condense sur le réfrigérant en verre et tombe dans le réservoir. Lorsque ce dernier est plein, le solvant se déverse dans le ballon, et un nouveau cycle recommence. Les durées d'extraction varient de 1 à 24 heures, la quantité d'échantillon est de 1 g à 50 g, le volume du solvant varient de 150 à 300 mL. Les solvants les plus utilisés sont : le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, l'hexane, le mélange hexane/acétone ou le méthanol [104].

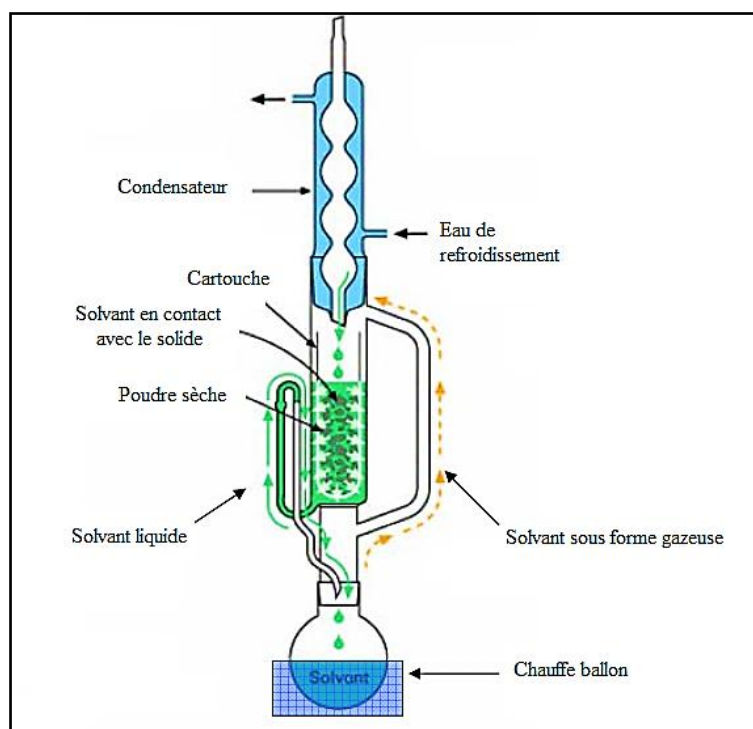


Figure I.6. Schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet.

I.4. Ortie [105]

I.4.1. Introduction

L'ortie (*Urtica dioica L.*) est une plante vivace qui peut mesurer jusqu'à 1,50 m de haut (figure I.6). Les feuilles sont opposées, pointues avec des dentures triangulaires sur les bords. Les fleurs apparaissent dès le mois de juin et jusqu'en octobre. Elles sont de couleur verte et très petite. L'ortie est constituée de flavonoïdes, d'histamine, de lignâmes, de vitamine A, C, E, B2, B5, D et K, de chlorophylle (10 à 60 %), de tanin, de potassium, de calcium, de l'acide siccique, fer, soufre, manganèse, silice, phosphore et de carotène.

En effet, l'ortie présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.



Figure I.7. Plante d'ortie (Urtica dioica L.).

I.4.2. Classification et Caractéristiques

L'ortie fait partie de la famille des Urticacées. Comptant près d'une cinquantaine de genres et 700 espèces, la famille des Urticacées est présente partout dans le monde, mais la grande ortie ou ortie dioïque (*Urtica dioica L.*) est la plus commune de toutes. La petite ortie ou ortie brûlante (*Urtica urens L.*) se trouve également dans toute l'Europe bien qu'elle soit un peu plus localisée. Ces orties sont toutes piquantes et sont dénommées les orties vraies et elle possède sept fois plus de vitamines C que l'orange. Ce sont des plantes herbacées à feuilles opposées de forme elliptiques, dentées, qui poussent sur les sols riches. Toute la plante est recouverte de poils urticants.

Les fleurs mâles et femelles sont séparées, soit sur le même pied (plantes monoïques) soit sur des pieds différents (plantes dioïques). Les fleurs femelles sont verdâtres et pendantes, réunies en inflorescences plus ou moins serrées. Les fleurs mâles sont jaunâtres et ont un port plus horizontal et étalé en épi.

I.4.3. Propriétés

Antianémique, antidiabétique, astringent, dépuratif, diurétique, galactagogue, hémostatique, révulsif, diététique, hépatoprotecteur, tonique, astringent, arrête les hémorragies, antiallergique, réduit l'hypertrophie de la prostate (racine), anti-inflammatoire et les feuilles servent à l'obtention industrielle de la chlorophylle.

I.5. Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Les techniques employées pour récupérer les métaux lourds en solution sont diverses, car toutes les techniques ne conviennent pas à tous les métaux et ne satisferont pas toutes les obligations des règlements.

Malgré ces différences entre les performances des techniques et pour s'assurer de son applicabilité à l'échelle industrielle, celle-ci doit satisfaire, en plus des exigences techniques, des exigences économiques assurant le traitement avec des coûts minimes.

La cémentation est généralement employée afin d'épurer des bains d'électrolyse et de récupérer certains métaux dans les effluents industriels. Cependant, le rendement de récupération de ces métaux par cémentation n'est pas total, car elle est souvent accompagnée par des réactions parasites de corrosion liées à la présence dans l'électrolyte des ions H^+ et à l'oxygène dissous.

Notre attention a été portée sur l'utilisation de l'extrait brut de la plante d'ortie, obtenu par la méthode à reflux dans l'eau, afin d'atténuer l'effet néfaste de ces réactions parasites, qui perturbent fortement les dépôts métalliques.

II.1. Méthodes électrochimiques

Un processus électrochimique peut être mis en évidence en soumettant le système à toutes sortes de contraintes en courant ou en potentiel. La réponse de celui-ci sera plus ou moins aisément exploitable et dépendra fortement de la contrainte imposée.

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de notre étude.

II.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie)

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel avec le temps à un courant nul. Cette variation de potentiel est liée au changement de la concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode.

Si une substance est ajoutée en faible quantité dans un milieu, et si cette substance fait diminuer uniquement la vitesse de réaction cathodique, elle est appelée inhibiteur cathodique. Elle se caractérise par un déplacement de potentiel vers des valeurs plus négatives. Au contraire, si un composé ajouté à une faible quantité ralentit uniquement le processus anodique, c'est un inhibiteur anodique. Le potentiel mixte se déplace vers des valeurs plus positives. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel. Aussi, cette méthode, basée uniquement sur la variation de potentiel ne permet pas une analyse infaillible de son effet.

II.1.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires anodique et cathodique de l'électrode de travail.

C'est une méthode qui consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel (E_{imp}) variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale (la valeur initiale, dans nos expériences, est le potentiel d'abandon de notre système) et à enregistrer la réponse en courant. Les courbes de polarisation $I = f(E)$ (ou courbe intensité-potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu.

II.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or. Le spectromètre utilisé est de marque FEI Quanta 200.

II.1.4. Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX)

Le spectromètre EDX est généralement couplé avec le MEB. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Les analyses sont possibles sur des échantillons petits ou grands à conditions qu'ils puissent entrer dans l'enceinte du MEB. Ils peuvent être massifs ou minces qui supportent le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique. Le faisceau pénètre environ 1 μm de profondeur.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Milieu électrolytique

Les solutions électrolytiques utilisées sont à base de sulfate de zinc, préparées à partir de produits purs (Merck). L'électrolyte de base est composé de ZnSO_4 de concentration 10^{-3}M issu de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Du sulfate de sodium est également ajouté comme électrolyte support ; conducteur de courant et le pH de la solution est ajusté par ajout de H_2SO_4 à une valeur de 2. La valeur de pH est fixée conformément aux normes industrielles [106, 107].

A cet électrolyte de base, nous avons ajouté le cuivre qui est introduit en faibles quantités sous forme de sel de sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ; et ceci pour étudier sa cémentation par une plaque de zinc. La composition de cet électrolyte est proche de celles rencontrées dans les solutions de ZnSO_4 destinées à l'électrolyse du zinc.

II.2.2. Préparation de l'extrait de la plante d'ortie

La plante d'ortie récoltée est aussitôt mise à sécher dans une étuve ne dépassant pas 45°C durant deux jours afin d'éliminer toute trace d'eau. Après séchage, celle-ci est finement broyée afin d'obtenir une poudre homogène.

L'inhibiteur vert est extrait par la méthode à reflux dans l'eau, en mélangeant 10 g de la poudre sèche avec 100 ml d'eau distillée puis chauffé pendant une heure (figure II.1). Par la suite, le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations.

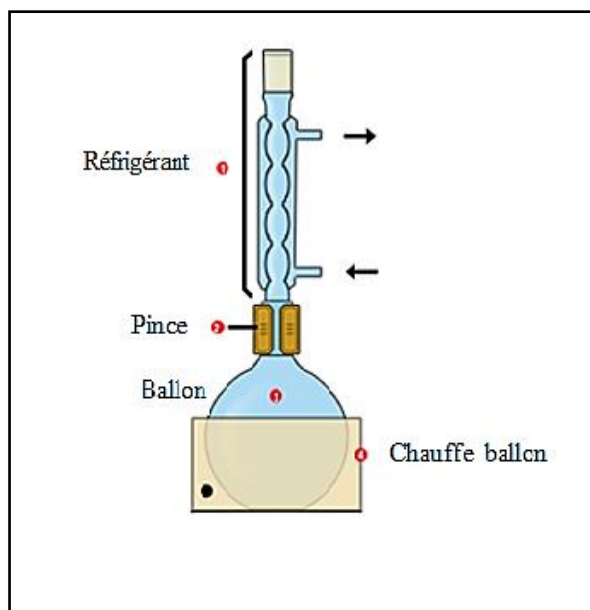


Figure II.1. Schéma du montage de chauffage à reflux.

La concentration de l'extrait est déterminée en portant 10 ml du filtrat à évaporation et le résidu obtenu est pesé [108, 109]. Avant chaque expérience approprié de l'extrait est ajouté à un volume de l'électrolyte de base afin d'obtenir une solution de concentration donnée de l'extrait. Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentrations comprises entre $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ et 3 g.L^{-1} , en vue de déterminer la concentration optimale.

II.2.3. Préparation des surfaces

La plaque de zinc destinée la cémentation du cuivre a subi, avant chaque expérience, un polissage avec du papier abrasif de carbure de silicium (SiC), de granulométries décroissantes (de 120 jusqu'à 1200), ensuite, la surface de l'échantillon a été nettoyée avec de l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourrait éventuellement rester à la surface.

II.2.4. Cellule électrochimique

La cellule de cémentation est en Pyrex, d'une capacité de 100 ml est munie d'une double enveloppe permettant la régulation, si nécessaire, de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. Elle est surmontée d'un couvercle en verre qui permet d'adapter : une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESS), schématisée par la chaîne électrochimique: $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturée. Son potentiel normal est de $+ 0,658 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et une contre-électrode, constituée d'une

grille de platine et une électrode de travail, constituée d'une plaque de zinc à 99,995 % (surface géométrique de 2,8 cm²).

II.3. Dispositif expérimental

Les courbes potentiodynamiques et chronpotentiométriques ont été déterminées au moyen d'un potentiostat/galvanostatde type Tacussel PGP 201 muni d'un pilote Voltmaster. Cet appareil est relié à un PC fonctionnant avec le logiciel Voltmaster, permettant le pilotage du potentiostat, l'acquisition et le traitement des données (figure II.2).

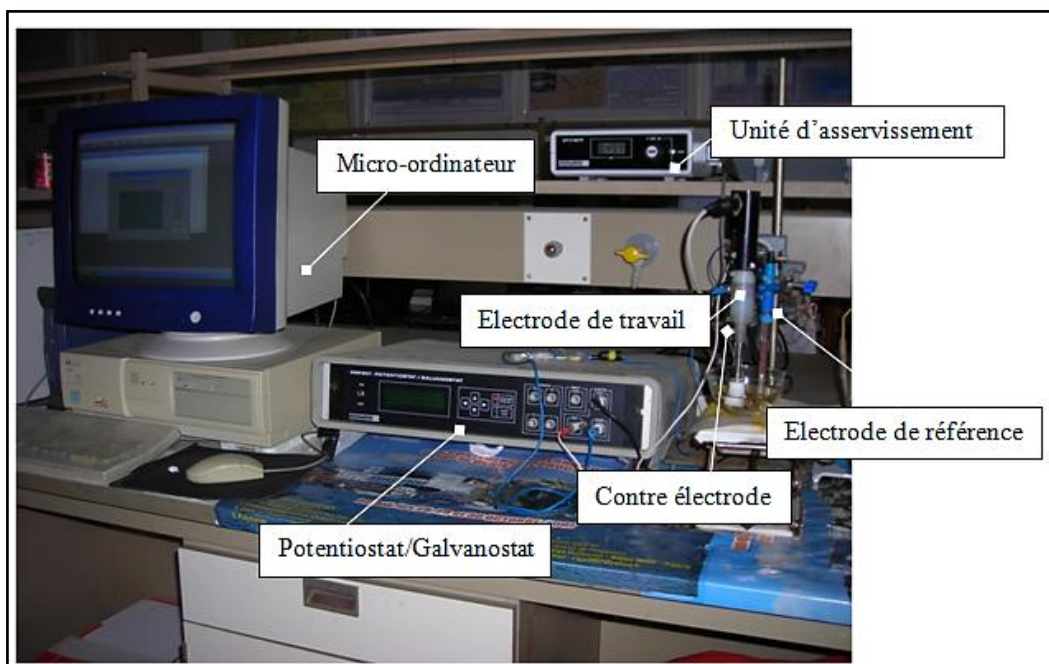


Figure II.2. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons apporter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de cémentation du cuivre par le zinc (étude d'intérêt industriel de purification des bains d'électrolyse et de récupération de certains métaux dans les effluents) [110,111] en présence de l'extrait aqueux de la plante d'ortie (noté NE), en vue d'abaisser la surtension de dégagement d'hydrogène sur le zinc. L'avantage de ces composés est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement [112-114]. Dans ce cadre, nous avons étudié l'effet inhibiteur de l'extrait NE vis-à-vis des réactions cathodiques qui causent la surconsommation du zinc utilisé, en vérifiant aussi qu'il ne bloque pas la réaction anodique de dissolution du zinc nécessaire au fonctionnement du processus de cémentation. Pour cela, nous avons analysé l'effet de quelques paramètres opératoires (concentration en inhibiteur vert, concentration initiale en ion cuivre, pH de la solution et la température) sur la cinétique de cémentation du cuivre.

III.2. Polarisation potentiodynamique

Avant d'étudier la réaction de cémentation du cuivre par le zinc, il est nécessaire de bien connaître l'effet de l'extrait NE sur les comportements cathodique et anodique du zinc et du cuivre dans les milieux de $ZnSO_4$ acidifiés ($pH = 2$), exemptes d'ions Cu^{2+} .

Les courbes de polarisation $i - E$ sont tracées avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en partant du potentiel d'abandon et en se déplaçant vers des potentiels de plus en plus positifs ($200 \text{ mV}_{\text{ESS}}$) concernant les tracés anodiques ou de plus en plus négatifs ($- 1510 \text{ mV}_{\text{ESS}}$) pour les tracés cathodiques. Cette dernière valeur de potentiel a été choisie afin d'éviter la réduction des ions zinc. Donc, seule la réduction de protons peut être produite (le potentiel d'équilibre théorique de la réduction du proton dans notre milieu à $pH = 2$, est égal à $- 778 \text{ mV}_{\text{ESS}}$. Le potentiel de réduction du zinc est d'environ $- 1511 \text{ mV}_{\text{ESS}}$, de sorte que les ions de zinc ne soient pas réduits dans ce domaine de potentiel exploré).

III.2.1. Polarisation potentiodynamique de l'électrode de zinc

III.2.1.1. Domaine anodique

La figure III.1 présente les courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de différentes concentrations en NE (allant de $0,6$ à $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). L'évolution des courbes $i - E$ en fonction de la concentration de l'extrait NE est sensiblement identique, malgré l'augmentation progressive de la concentration de l'inhibiteur, aucune

variation de la densité de courant n'a été observée, d'où, l'oxydation du zinc est dominante. Ce résultat montre clairement que l'extrait NE n'a pas accéléré l'oxydation du zinc ni ne l'a passivé. Nous pouvons conclure que l'effet de NE sur l'oxydation du zinc est très intéressant, car dans notre cas (cémentation du cuivre par le zinc suivant l'équation : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$), le substrat zinc, sacrificiel, doit être oxydé pour réaliser le processus de cémentation, d'autre part, il ne doit pas être passivé (dans ce cas, le procédé de cémentation va s'arrêter).

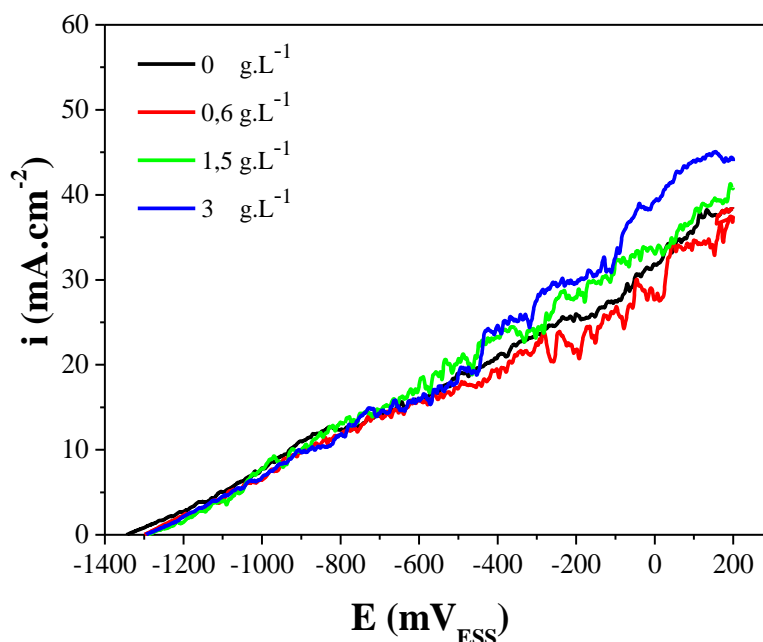


Figure III.1. Courbes de polarisation anodiques du zinc dans la solution de ZnSO_4 10^{-3}M , Na_2SO_4 0.1M et H_2SO_4 ($\text{pH}=2$) à différentes concentrations en inhibiteur. $v_b=1\text{mV/s}$.

III.2.1.2. Domaine cathodique

Les courbes de polarisation cathodique dans le milieu d'étude, en absence et en présence de NE, sont présentées sur la figure III.2. Dans ce domaine, les résultats sont notablement différents. L'évolution de la densité de courant de réduction des protons montre clairement que l'ajout de NE diminue la cinétique de dégagement d'hydrogène. Cette diminution devient plus importante à des concentrations élevées d'inhibiteur, comparée à l'électrolyte sans inhibiteur, jusqu'à une limite observée à $1,5\text{ g.L}^{-1}$. Au-delà de cette limite, la densité de courant reste presque inchangée. Ainsi, l'inhibiteur étudié peut être considéré comme un inhibiteur cathodique. En effet, les précédents essais ont révélé que la présence de NE ne perturbe pas la réaction anodique (dissolution du zinc), et diminue de façon importante la densité de courant cathodique. Cette action inhibitrice peut être attribuée à l'adsorption des

molécules de cet inhibiteur sur les zones cathodiques, sièges des réactions parasites de réduction du proton et de l'oxygène dissous tout en minimisant la surconsommation du zinc pendant le processus de cémentation [115]. A la lumière de ces résultats, l'extrait de la plante d'ortie est préconisé pour améliorer les rendements du processus de cémentation.

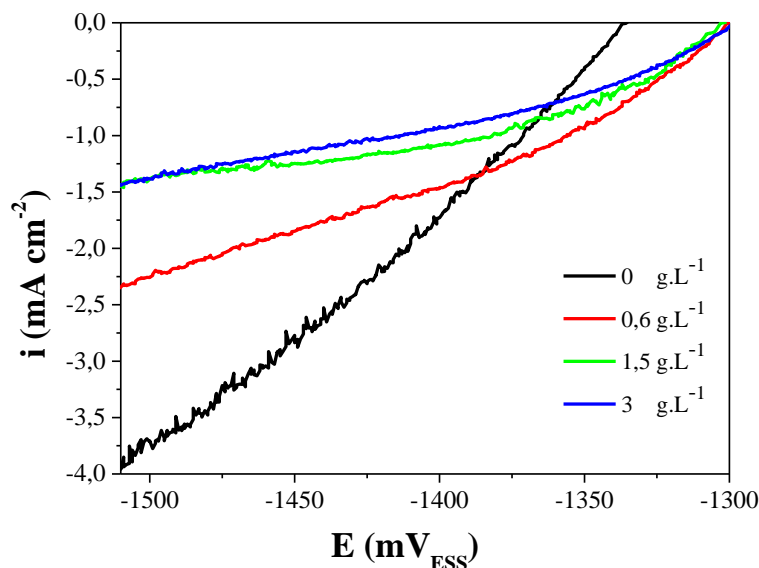


Figure III.2. Courbes de polarisations cathodiques du zinc dans la solution de $ZnSO_4$ $10^{-3}M$, Na_2SO_4 $0.1M$ et H_2SO_4 ($pH=2$) à différentes concentrations en inhibiteur. $v_b=1mV/s$.

III.2.2. Polarisation potentiodynamique de l'électrode de cuivre

Afin de vérifier le mode d'action de NE sur le cuivre déposé par cémentation par le zinc, nous avons procédé à l'étude du comportement potentiodynamique d'une électrode plane de cuivre dans les mêmes conditions utilisées précédemment pour l'électrode de zinc (§III.2.1). Les résultats de polarisations cathodique et anodique obtenus sont illustrés respectivement sur les figures III.3 (a) et (b).

L'analyse de la courbe de polarisation cathodique de l'électrode de cuivre dans le milieu d'étude (figure III.3a) montre qu'en absence de NE, l'existence d'un palier de réduction des protons : $H^+ + e^- \rightarrow H_2$. Cependant, l'ajout de l'extrait NE induit une diminution importante du courant cathodique et l'étendu du palier de dégagement d'hydrogène est d'autant plus petit que la concentration en inhibiteur est élevée.

Dans le domaine anodique (figure III.3b), l'ajout de NE provoque une diminution moins importante du courant anodique que dans le domaine cathodique. Ainsi, l'action de cet inhibiteur vis-à-vis de la protection de la corrosion de cuivre peut être considérée comme un inhibiteur mixte avec une prédominance cathodique. Pour les différentes concentrations en

inhibiteur utilisées, la concentration optimale de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, trouvée précédemment, semble agir de manière efficace.

Ces expériences préliminaires démontrent que la présence de l'extrait d'ortie peut contribuer à favoriser la croissance du dépôt de cuivre par cémentation sur la surface du zinc. Nous nous attacherons dans la suite de ce chapitre, à dresser une étude cinétique du processus de cémentation de cuivre par le zinc pour confirmer les résultats constatés précédemment.

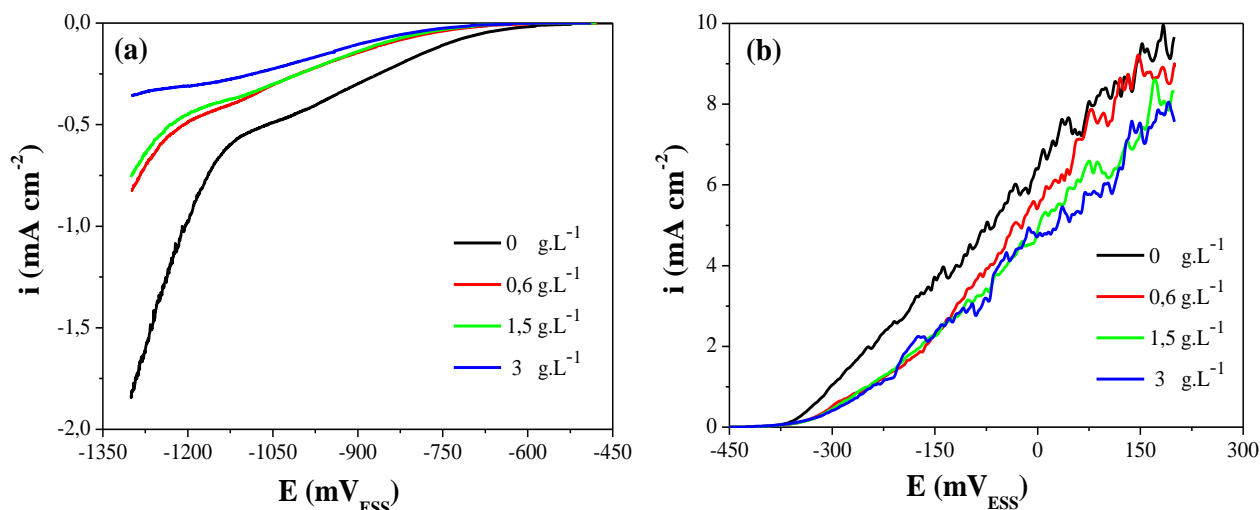
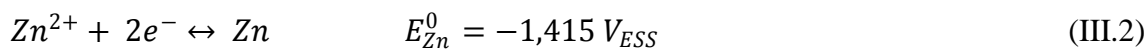
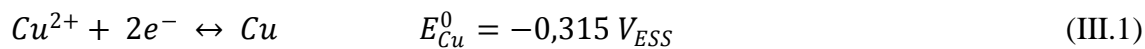


Figure III.3. Courbes de polarisation (a) cathodiques et (b) anodique de cuivre dans la solution de $\text{ZnSO}_4 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{pH}=2)$ à différentes concentrations en inhibiteur. $v_b=1 \text{ mV/s}$.

III.3. Etude cinétique de la cémentation de cuivre

Nous avons effectué la récupération du cuivre par le zinc en utilisant le processus de cémentation à partir de solutions aqueuses de CuSO_4 . Les potentiels standards par rapport à l'électrode de référence ESS en solution aqueuse à 25°C des différentes réactions sont les suivantes [116]:



En raison de l'écart important qui existe entre le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu et celui de Zn^{2+}/Zn , nous pouvons en déduire que les réactions de cémentation du cuivre sur le zinc est favorable d'un point de vue thermodynamique et la formation de dépôts de cuivre suivra l'équation bilan suivante :



III.3.1. Influence de la concentration de l'extrait NE

III.3.1.1. Evolution temporelle de la tension mixte du système au cours de la cémentation

Nous avons rapporté sur la figure III.4, l'évolution temporelle des potentiels mixtes de l'électrode de zinc en contact avec la solution aqueuse en CuSO_4 10^{-3} M contenant ZnSO_4 de concentration 10^{-3} M, en absence et en présence de différentes concentrations en NE. Dès l'immersion, le potentiel mixte est égal à celui du zinc, il augmente rapidement pour se rapprocher de celui du cuivre sans l'atteindre toutefois. Cette évolution confirme l'enrichissement de la surface de l'électrode de zinc en cuivre au cours du temps de cémentation.

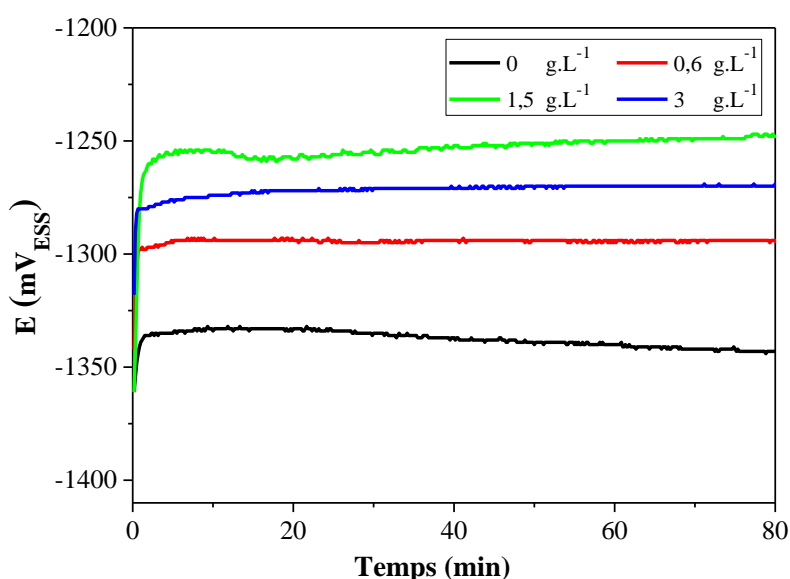


Figure III.4. Evolution temporelle du potentiel mixte d'une électrode de zinc dans la solution aqueuse contenant 10^{-3} M de CuSO_4 , ZnSO_4 10^{-3} M, Na_2SO_4 0.1 M et H_2SO_4 ($\text{pH}=2$) à différentes concentrations en inhibiteur NE.

L'examen de la figure montre qu'aux premiers instants de cémentation, le potentiel mixte pris par l'électrode de zinc dans la solution exempte de NE est en dessous de celui enregistré en sa présence à différentes concentrations. Ce phénomène semble confirmer que l'extrait NE accélère la cinétique de cémentation du cuivre sur le zinc.

En absence de NE, le potentiel reste relativement constant et atteint une valeur moyenne de l'ordre de -1335 mV_{ESS} pendant toute la durée de l'expérience. Cette valeur très négative du potentiel mixte suggère que lors de la cémentation du cuivre par le zinc, il se produit également la réaction de réduction des protons, ceci est déjà confirmé par les résultats voltampérométriques présentés précédemment (§III.2.1 et §III.2.2). En effet, l'analyse MEB

de l'état de surface de cette électrode obtenue après 60 min de cémentation (figure III.5 (b)), en comparaison avec le substrat de zinc nu (figure III.5 (a)), montre un dépôt spongieux de cuivre sur le zinc avec formation de dendrites infiniment ramifiées, généralement ces dépôt sont fragiles et très peu adhérents [117].

Par ailleurs, lorsque les essais sont conduits en présence de NE, nous observons un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que les concentrations en extrait NE augmentent. Ce résultat confirme que le dégagement d'hydrogène est ralenti. Un tel comportement est associé à la croissance progressive d'un dépôt uniforme de faible rugosité, homogène et compact recouvrant totalement la surface du zinc avec l'augmentation de la concentration de NE. Ce résultat est bien confirmé par l'analyse MEB de l'état de surface des dépôts de cuivre sur le zinc obtenus pour des concentrations de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, pendant 60 min de cémentation (figures III.5 (c) et (d)).

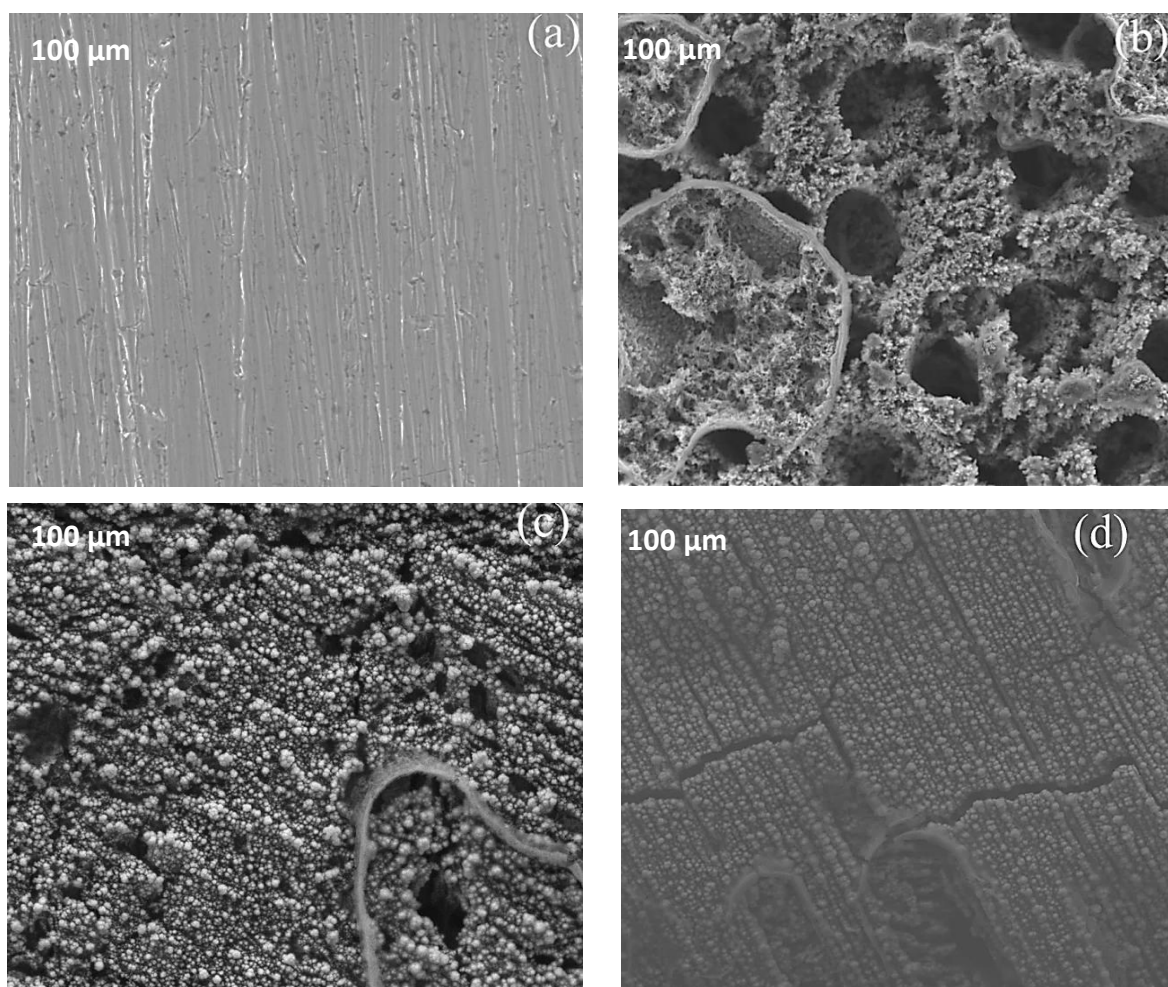


Figure III.5. (a) Photos MEB de la morphologie du substrat de zinc nu et du dépôt de cuivre obtenu par cémentation pendant 60 min sur le zinc dans la solution aqueuse contenant 10^{-3} M de CuSO_4 , $\text{ZnSO}_4 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ M}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{pH}=2)$: (b) en absence et en présence de (c) $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ et (d) $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE.

Les dépôts de cuivre obtenus en absence et en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE sont également analysés par la technique EDX (figure III.6). Cette dernière confirme la présence plus abondante du cuivre lorsque la cémentation est effectuée en présence de NE. Le spectre met aussi en évidence certains composés tels que le zinc, le soufre et le sodium qui appartiennent au substrat et à la solution d'étude. Ces résultats confirment de plus que la concentration limite de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE est la plus efficace comparativement aux autres

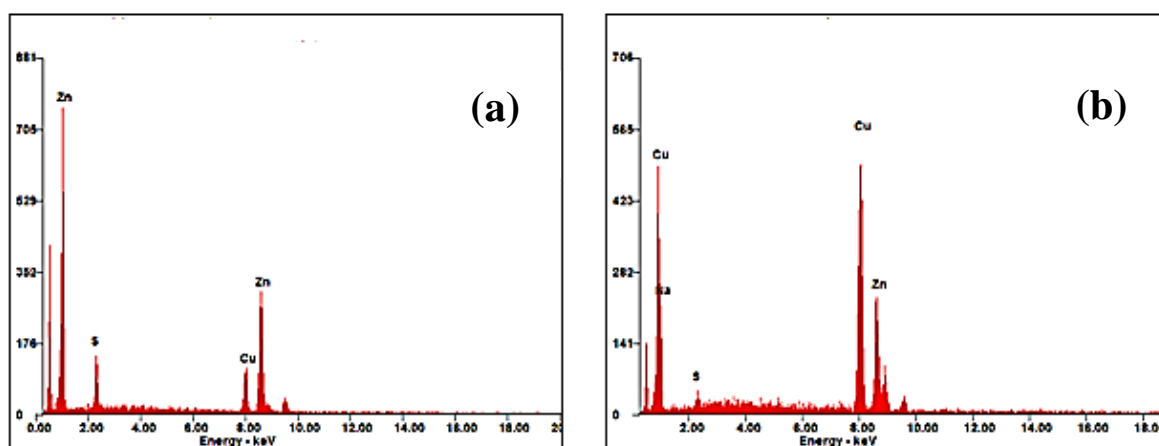


Figure III.6. Spectres EDX du dépôt de cuivre obtenu par cémentation pendant 60 min dans la solution aqueuse contenant 10^{-3} M de CuSO_4 , ZnSO_4 10^{-3} M , Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ et H_2SO_4 ($\text{pH}=2$) : (a) en absence et (b) en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ d'extrait vert.

III.3.1.2. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en solution au cours de la cémentation

La variation de la concentration en ions cuivre en fonction du temps de cémentation pour les différentes concentrations de l'extrait NE est représentée sur la figure III.7.

Les résultats obtenus révèlent une diminution brusque de la concentration aux temps courts de la cémentation, suivie par des étapes ralenties aux temps plus longs, et ce en présence de l'extrait vert qu'en son absence. Ce ralentissement dans la cinétique de cémentation est dû à la formation d'un dépôt solide de cuivre métallique à la surface du zinc, ce qui provoque le recouvrement presque total du substrat de zinc et conduit à l'inhibition de la vitesse de sa dissolution [118-123]. Ce résultat est nettement mis en évidence par l'analyse de surface de ces dépôts au microscope électronique à balayage (MEB) (figure III.5).

Nous remarquons aussi que l'augmentation de la concentration de l'extrait NE entraîne l'appauvrissement de la solution en ions cuivre. Ce résultat amène à déduire que la

présence de cet extrait dans la solution de cémentation inhibe la réaction parasite de dégagement d'hydrogène et favorise le processus de cémentation de cuivre par le zinc. Ceci est également observé lors de l'étude voltampérométrique et le suivi de la tension mixte précédemment présentés.

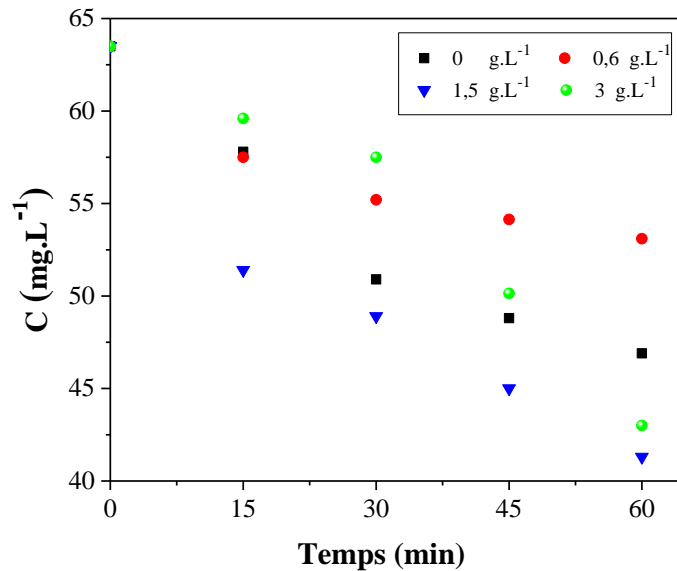


Figure III.7. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de la concentration de l'extrait d'ortie pendant la cémentation par le zinc dans la solution aqueuse contenant 10^{-3} M de CuSO_4 , ZnSO_4 10^{-3} M, Na_2SO_4 0,1M et H_2SO_4 (pH=2).

L'estimation des rendements ($\eta(\%)$) de récupération du cuivre (équation III.1) présentés dans le tableau III.1 confirme les résultats de la figure III.7. En effet, cette variation du rendement met clairement en évidence que la cinétique de cémentation du cuivre est favorisée pour des concentrations en extrait élevées. Avec la concentration de NE de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, un rendement de récupération maximal de 35,1% est atteint après 60 min de cémentation. Ceci est en parfait accord avec les résultats présentés ci-dessus. Cette concentration optimale sera retenue, dans la suite de ce travail, pour l'analyse de l'influence de certains paramètres opératoires sur la cinétique de cémentation de cuivre.

$$\text{Rendement} = \frac{C_{\text{Cu}}^0 - C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}^0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

où C_{Cu}^0 est la concentration initiale en ions cuivre dans la solution.

C_{Cu} est la concentration à l'instant t en ions cuivre dans la solution.

Tableau III.1. Rendement de récupération du cuivre sur l'électrode tournante de zinc en fonction de la concentration de NE après 60 min de cémentation (résultats déduits de la figure III.7).

Concentration de NE (g.L ⁻¹)	Rendement (%)
0	26,1
0,6	16,4
1,5	35,1
3	32,3

La variation de $\log \frac{C^0}{C}$ en fonction du temps de cémentation à différentes concentrations de NE dans la solution est représentée sur la figure III.8. C^0 et C désignent, respectivement, la concentration initiale et la concentration au temps t d'ion Cu^{2+} .

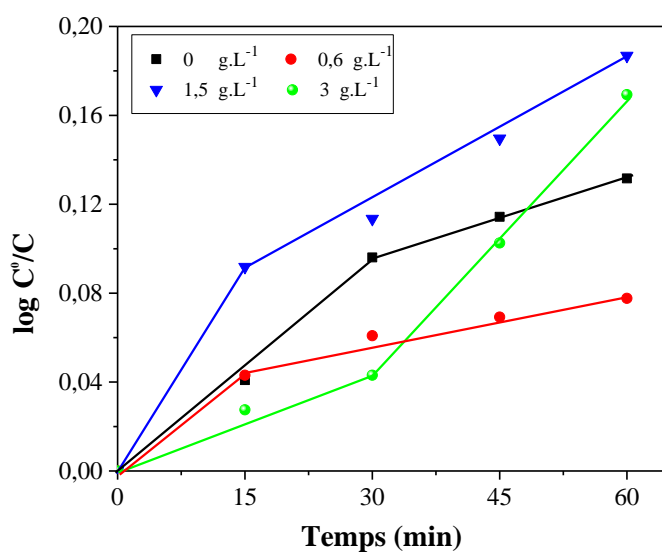


Figure III.8. Variation de $\log \frac{C^0}{C}$ en fonction du temps à différentes concentrations de NE (résultats déduits de la figure III.7).

Nous constatons que les courbes $\log \frac{C^0}{C} = f(t)$ sont représentées par deux segments linéaires. Ceci met en évidence une étape de vitesse initiale rapide, suivie d'une étape lente. Ainsi, la cinétique de cémentation est apparemment du premier ordre. $\log \frac{C^0}{C}$ semble être proportionnel au temps de cémentation (t). D'où, $\log \frac{C^0}{C}$ peut s'écrire [118-127] :

$$2,3 \times \log \frac{c^0}{c} = kt \quad (\text{III.2})$$

où k est la constante de vitesse pour la cémentation des ions Cu^{2+} (en s^{-1}). Compte tenu de la surface de l'électrode (A) et du volume de l'électrolyte (V), la constante cinétique normalisée (K) est obtenue à partir de l'équation (III.3) [128-130].

$$K = \frac{kV}{A} \quad (\text{en cm.s}^{-1}) \quad (\text{III.3})$$

A partir des pentes des courbes de la figure III.8, nous avons déduit les valeurs de la constante de vitesse de la réaction (k) et de la constante cinétique normalisée (K) en utilisant les équations précédemment citées. Ces valeurs sont données dans le tableau III.2. Il apparaît que le taux de cémentation atteint la valeur la plus élevée lorsque la concentration de NE dans la solution est de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$. Ces résultats indiquent clairement que la cémentation du cuivre peut être réalisée lorsque l'extrait d'ortie est présent dans la solution. Comme nous l'avons mentionné auparavant, la concentration de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE est la concentration optimale de l'inhibition de la réaction de dégagement d'hydrogène ; c'est aussi la meilleure valeur pour obtenir la plus grande valeur de la constante cinétique normalisée (K).

Tableau III.2. Valeurs de la constante cinétique normalisée (K) (résultats déduits de la figure III.8).

Concentration de NE (g.L^{-1})	K correspond au premier segment (cm.s^{-1})	K correspond au second segment (cm.s^{-1})
0	$1,93.10^{-3}$	$7,10.10^{-4}$
0,6	$1,73.10^{-3}$	$4,49.10^{-4}$
1,5	$3,69.10^{-3}$	$1,27.10^{-3}$
3	$8,69.10^{-4}$	$2,53.10^{-3}$

III.3.2. Effet de la température

Il a été trouvé dans de nombreuses études publiées précédemment [131-134] que la température a un effet significatif sur les réactions de cémentation, nous avons présenté sur la figure III.9 l'évolution temporelle de la concentration en ions cuivre pendant le processus de cémentation en fonction de la température sans et avec $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE.

L'examen des courbes montre que l'augmentation de la température favorise la cinétique de cémentation du cuivre, du moins pour des températures allant de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

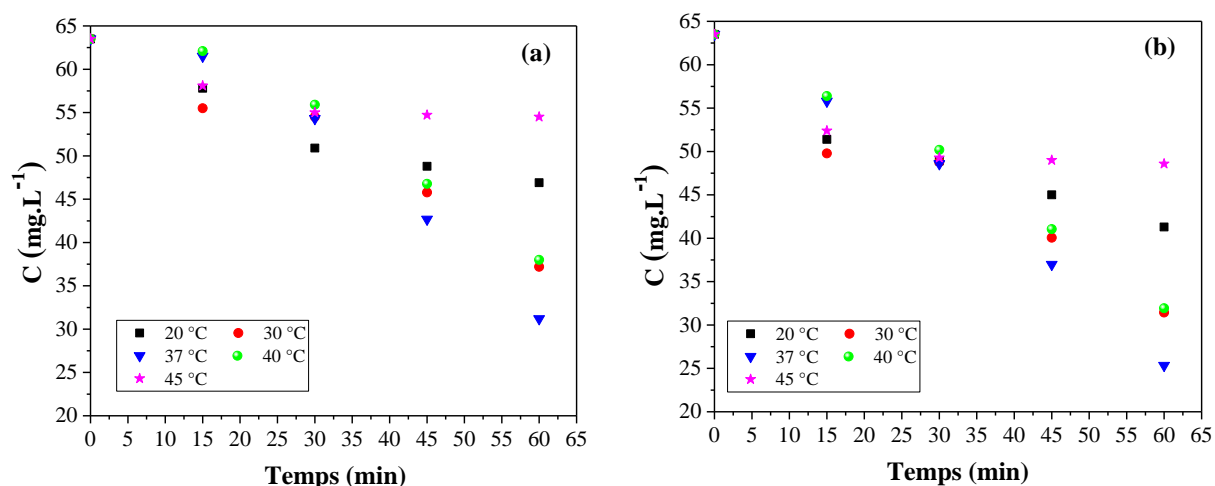


Figure III.9. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de la température :
(a) en absence et (b) en présence de l'extrait d'ortie.

L'évaluation du rendement de récupération du cuivre en fonction de la température pendant 60 min de cémentation est illustrée dans le tableau III.3. L'analyse des résultats montre clairement que le taux de récupération de cuivre le plus élevé est enregistré à la température de 37 °C. En effet, cette température augmente la cinétique de cémentation de cuivre et permet l'obtention de dépôts plus importants à la surface de l'électrode de zinc, comme le montre l'analyse MEB de l'état de surface de ces électrodes représentée sur la figure III.10. Par ailleurs, la présence de NE est toujours nécessaire à la formation d'un dépôt plus compact et moins rugueux (figure III.10b) à la surface de l'électrode de zinc comparativement à celui obtenu en son absence (figure III.10a).

Tableau III.3. Rendement de récupération du cuivre sur l'électrode tournante de zinc en fonction de la température après 60 min de cémentation sans et avec NE (résultats déduits de la figure III.9).

Température (°C)	Rendement (%)	
	Sans NE	Avec NE
20	26,1	35,1
30	41,4	50,5
37	50,9	60,1
40	40,2	49,7
45	14,2	23,5

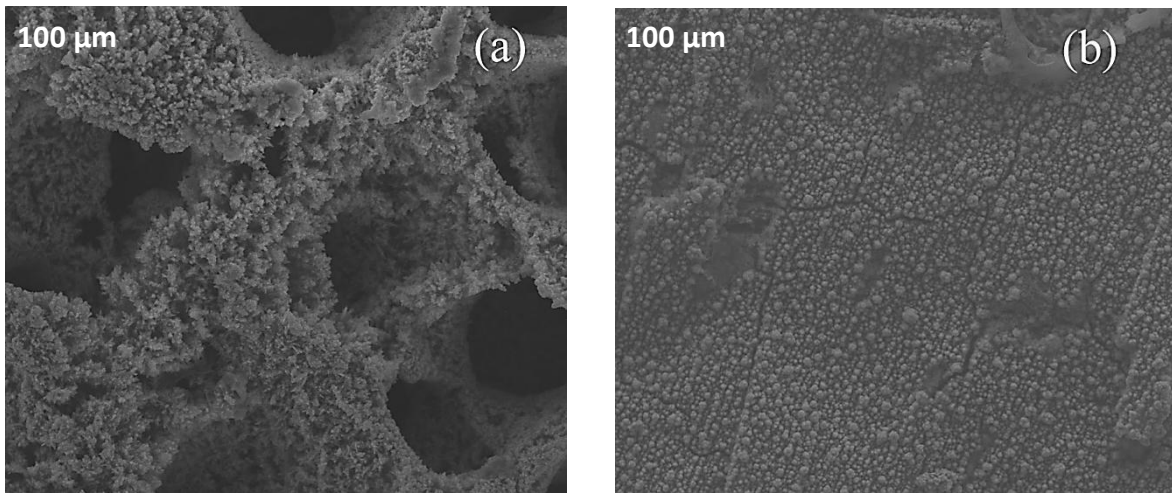


Figure III.10. Photos MEB de la morphologie des dépôts de cuivre sur le zinc obtenus par cémentation pendant 60 min et à la température de 37 °C. (a) En absence et (b) en présence de 1,5 g.L⁻¹ de NE.

L'influence de la température est souvent étudiée en cinétiques, car il permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation (E_a) qui peut nous renseigner sur la nature du processus limitant la cinétique du dépôt de cuivre et de confirmer ainsi notre précédente hypothèse.

La variation temporelle de $\log \frac{C^0}{C}$ pendant le processus de cémentation en fonction de la température est illustrée sur la figure III.11. Ces variations sont des droites linéaires pour des temps de cémentation n'accédant pas 15 minutes, apparemment la cinétique globale est du premier ordre conformément aux données de la littérature. Nous constatons également que l'augmentation de la température favorise la cinétique de la réaction de cémentation de cuivre du moins pour $T \leq 37$ °C.

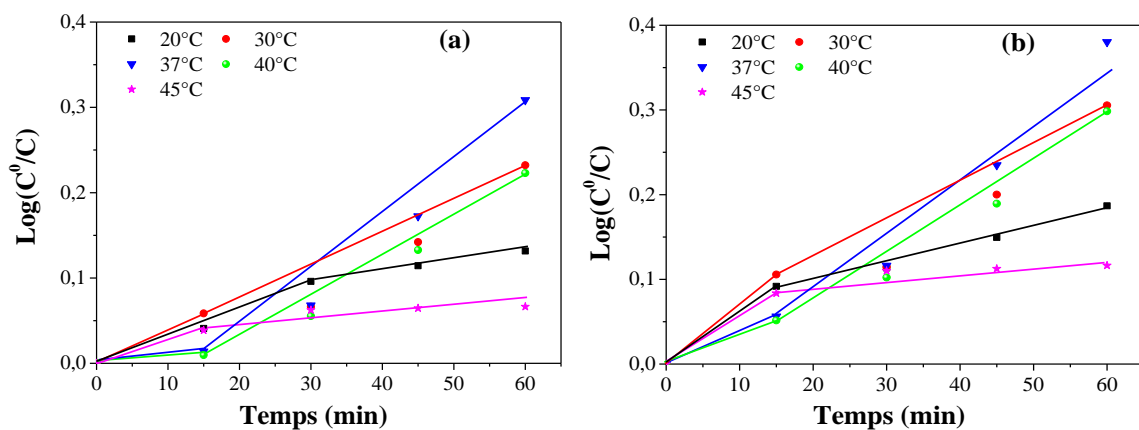


Figure III.11. Courbes cinétiques donnant la variation de $\log \frac{C^0}{C}$ en fonction du temps. (a) en absence et (b) en présence de 1,5 g.L⁻¹ de NE.

Les valeurs de la constante cinétique normalisée (K), calculée à partir des pentes des courbes de la figure III.11, sont données dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Valeurs de la constante cinétique normalisée (K) en fonction de la température.

Température (°C)	K correspond au premier segment (cm.s ⁻¹)		K correspond au second segment (cm.s ⁻¹)	
	Sans NE	Avec NE	Sans NE	Avec NE
20	1,93.10 ⁻³	3,69.10 ⁻³	7,10.10 ⁻⁴	1,27.10 ⁻³
30	2,32.10 ⁻³	2,37.10 ⁻³	4,19.10 ⁻³	2,71.10 ⁻³
37	5,52.10 ⁻⁴	3,92.10 ⁻³	2,23.10 ⁻³	4,33.10 ⁻³
40	3,54.10 ⁻⁴	2,85.10 ⁻³	2,05.10 ⁻³	3,29.10 ⁻³
45	3,92.10 ⁻³	3,40.10 ⁻⁴	3,32.10 ⁻³	4,01.10 ⁻⁴

A partir des résultats du tableau ci-dessus et pour les valeurs de K correspondantes aux temps courts de cémentation, nous avons tracé $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (figure III.12). La pente de ces droites nous a permis de déduire l'énergie d'activation (E_a) en utilisant la loi d'Arrhénius :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III.4})$$

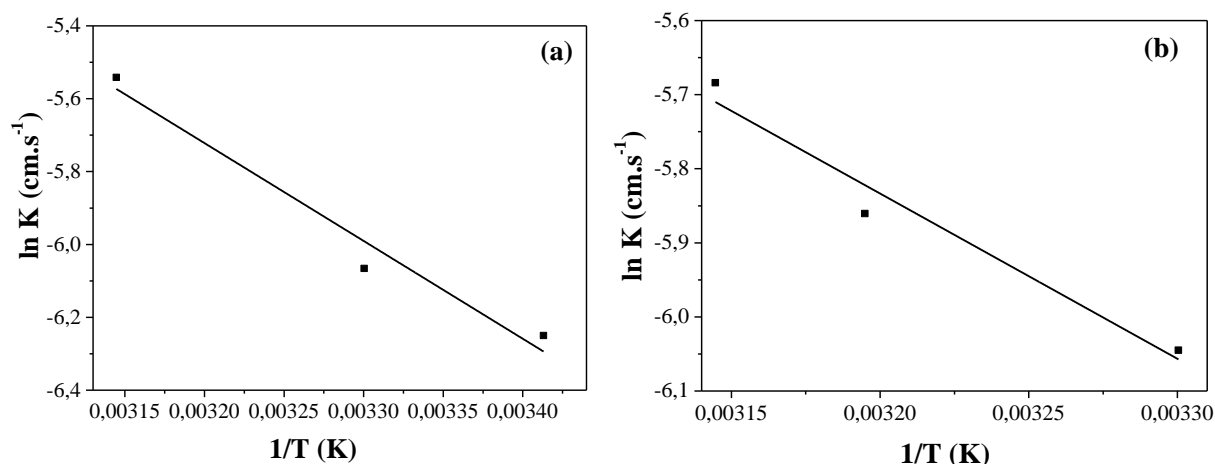


Figure III.12. Variation de $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour la réaction de cémentation de cuivre sur le zinc. Courbes déduites de la figure V.20. (a) sans et (b) avec 1,5 g.L⁻¹ de NE.

Les valeurs des énergies d'activation sont estimées à 22,32 kJ.mol⁻¹ et 18,54 kJ.mol⁻¹, respectivement, en absence et en présence de NE. Ces valeurs inférieures à 25 kJ.mol⁻¹

signifient, selon la littérature [135-141], que le processus de cémentation obéit à une loi du premier ordre apparent contrôlée par la diffusion des ions Cu^{2+} en solution.

III.3.3. Influence de la concentration initiale en ions cuivre

Les figures III.13 (a) et (b) présentent l'évolution de la concentration en ions cuivre au cours du temps de cémentation pour différentes concentrations initiales en ions cuivre, en absence et en présence de l'additif vert dans l'électrolyte.

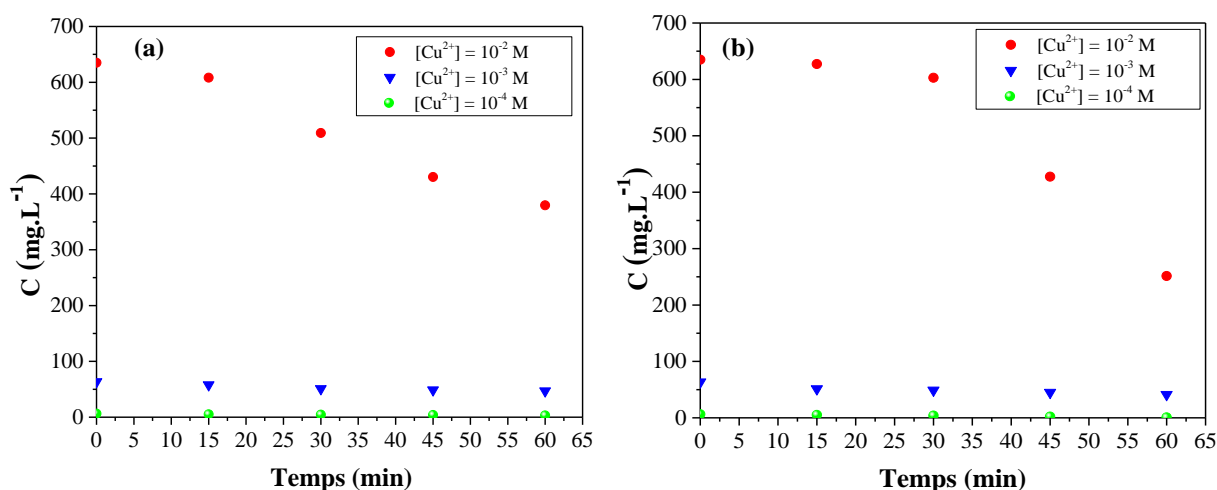


Figure III.13. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de sa concentration initiale pendant la cémentation par le zinc dans la solution aqueuse contenant $\text{ZnSO}_4 10^{-3}\text{M}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1\text{M}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{pH}=2)$: (a) en absence et (b) en présence de l'extrait NE.

L'estimation des rendements en cuivre en fonction de sa concentration initiale est illustrée dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Rendement de récupération du cuivre sur l'électrode tournante de zinc en fonction de sa concentration initiale après 60 min de cémentation sans et avec NE.

C^0 (M)	Rendement (%)	
	Sans NE	Avec NE
10^{-4}	50,4	87,4
10^{-3}	26,1	35,1
10^{-2}	40,2	60,5

Nous constatons que le taux de récupération du cuivre est relativement élevé en présence de l'extrait de la plante d'ortie. En effet, l'analyse MEB de l'état de surface des dépôts de cuivre sur le zinc obtenus pour une faible concentration initiale en ions cuivre de 10^{-4} M (figure III.14 (a) et (b)) montre que la quantité de cuivre déposée est relativement importante comparativement aux dépôts obtenus avec une concentration élevée (figure III.14 (c) et (d)). Dans ce cas aussi, nous confirmons que l'ajout de l'extrait vert améliore le rendement de la cinétique de cémentation de cuivre par le zinc avec formation d'un film de cuivre plus homogène et lisse sur la surface de l'électrode de travail.

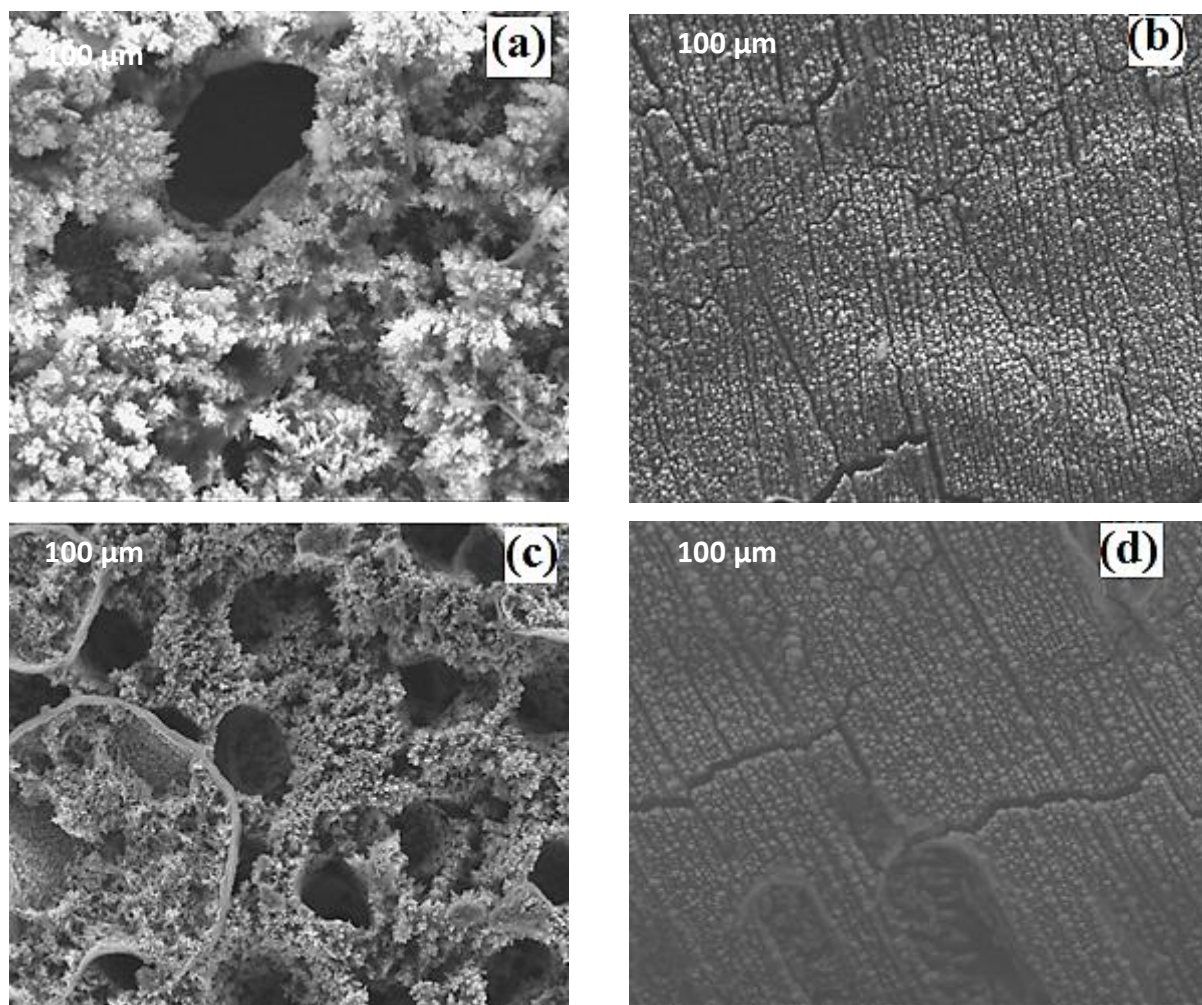


Figure III.14. Photos MEB de la morphologie des dépôts de cuivre sur le zinc obtenus par cémentation pendant 60 min dans la solution aqueuse contenant $ZnSO_4 10^{-3} M$, $Na_2SO_4 0,1 M$, H_2SO_4 ($pH=2$). (a) et (b) $10^{-4} M$ de $CuSO_4$, (c) et (d) $10^{-3} M$ de $CuSO_4$. (a) et (c) sans, (b) et (d) avec $1,5 g.L^{-1}$ de NE.

III.3.4. Effet du pH de la solution

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de la variation temporelle de la concentration des ions cuivre en fonction du pH de la solution initiale en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE et durant une période de cémentation de 60 min (figure III.15). Pour cela, les expériences sont effectuées dans une solution contenant initialement 10^{-3} M de CuSO_4 , 10^{-3} M de ZnSO_4 , 10^{-1} M de Na_2SO_4 et le pH de la solution est ajusté par ajout de H_2SO_4 .

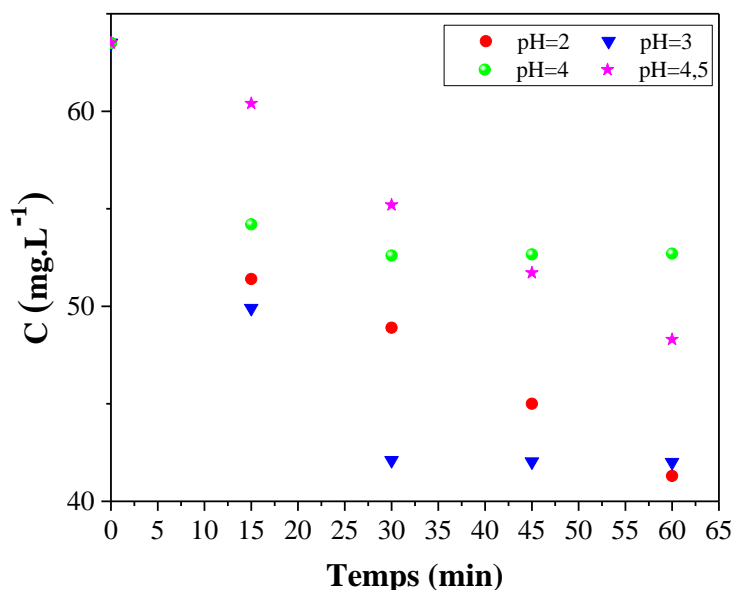


Figure III.15. Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction du pH initial pendant la cémentation par le zinc dans la solution aqueuse contenant 10^{-3} M de CuSO_4 , $\text{ZnSO}_4 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ M}$ et H_2SO_4 , en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de l'extrait vert.

Le tableau III.6 illustre les rendements de récupération de cuivre par le zinc après 60 min de cémentation à différents pH initiaux.

Tableau III.6. Rendement de récupération du cuivre sur l'électrode tournante de zinc en fonction du pH initial après 60 min de cémentation en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NE.

pH	Rendement (%)
2	35,1
3	33,86
4	17,01
4,5	23,94

D'après ces résultats, nous constatons que le rendement maximal est obtenu à $\text{pH} = 2$. Et par conséquent, le pH favorable pour une meilleure récupération de cuivre est de 2. Ce résultat est également relaté dans la littérature [142] où il a été montré l'effet favorable de l'augmentation de l'acidité sur la cinétique de cémentation, en général, par la dissolution rapide du film d'oxydes présents à la surface du métal sacrificiel. Ceci conduit à la libération des sites actifs supplémentaires favorisant ainsi la cémentation.

III.4. Conclusion

Nous avons montré dans cette étude que la cémentation de cuivre par le zinc peut être réalisée en présence de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica L.*).

Ce travail nous a permis de mettre en évidence le rôle à la fois de cet extrait vert sur la morphologie des films métalliques et celui de l'inhibition des réactions parasites (réduction des protons et de l'oxygène dissous) qui accompagnent le processus de cémentation. Ainsi, il apparaît que la cinétique de cémentation croît en présence de NE. En effet, les rendements en cuivre sont plus élevés dans ce cas.

Enfin, nous avons montré que l'ajout de NE induit un changement drastique de la morphologie des dépôts de cuivre pendant 60 minutes de cémentation. En effet, ceux-ci deviennent de plus en plus compacts, très adhérents et moins rugueux en augmentant la concentration de l'additif NE. Nous avons montré aussi que la cinétique de la réaction de cémentation obéit à une loi du premier ordre apparent contrôlée par la diffusion des ions Cu^{2+} en solution et cela en absence et en présence de l'extrait NE.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la réaction de cémentation du cuivre par une plaque de zinc dans une solution de sulfate de zinc acidifiée en présence de l'extrait de la plante d'ortie, en vue d'optimiser le rendement de récupération du cuivre et ceci en ralentissant la cinétique des réactions parasites qui accompagnent cette réaction, ainsi que la surconsommation de zinc.

Une étude préliminaire a été réalisée sur des plaques de zinc et de cuivre, dans le but de connaître leurs comportements cathodique et anodique dans le milieu de $ZnSO_4$ acidifié ($pH=2$) en absence et en présence de l'extrait de la plante d'ortie.

L'étude préliminaire a montré que la présence de l'extrait dans le milieu d'étude inhibe la réaction de réduction de proton dans le domaine cathodique tout en vérifiant qu'il ne bloque pas la réaction anodique de dissolution du zinc nécessaire au fonctionnement du processus de cémentation. Ces résultats nous laissent penser que cet inhibiteur vert suit un mécanisme d'action cathodique. Le mode d'action de cet inhibiteur vert sur le cuivre est plutôt mixte avec une prédominance cathodique. Ces expériences préliminaires démontrent que la présence de l'inhibiteur vert peut contribuer à améliorer les rendements du processus de cémentation et à favoriser la croissance du dépôt de cuivre sur la surface de zinc.

Le mode d'action de l'extrait d'ortie ainsi que l'effet de sa concentration sur la cinétique de la réaction de cémentation du cuivre par le zinc ont été étudiés. Ceci a été réalisé en utilisant plusieurs méthodes électrochimiques telles que : la chronopotentiométrie et la voltampérométrie. Cette étude a été approfondie en associant, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX. Afin de vérifier l'efficacité de cet extrait vis-à-vis de la cémentation du cuivre sur le zinc, quelques paramètres ont été étudiés (le pH de la solution, la température et la concentration initiale en ion cuivre).

Ainsi, il apparaît que la cinétique de cémentation croît en présence de NE. En effet, les rendements en cuivre sont plus élevés avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur vert. Nous notons qu'une concentration seuil de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ en inhibiteur agit de manière efficace.

La cinétique de la réaction de cémentation étudiée, en suivant la variation des concentrations en ions métalliques en solution, obéit à une loi du premier ordre apparent contrôlée par la diffusion des ions Cu^{2+} en solution en absence et en présence de NE. En effet, l'étude de l'effet de la température nous a permis de conclure que les valeurs de l'énergie d'activation sont inférieures à $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Et par conséquent, le processus de cémentation obéit à une loi du premier ordre apparent contrôlée par la diffusion des ions Cu^{2+} en solution et cela en absence et en présence de l'extrait NE.

L'analyse des courbes $E=f(t)$ donnant l'évolution de la tension mixte en fonction du temps de cémentation pour les différents paramètres opératoires conforte nos résultats cinétiques.

Les conditions expérimentales jouent un rôle important dans le dépôt de cuivre métallique. Les investigations effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) mettent en évidence que l'ajout de l'inhibiteur vert induit un changement drastique de la morphologie des dépôts de cuivre pendant 60 minutes de cémentation. En effet, ceux-ci deviennent de plus en plus compacts, très adhérents et moins rigoureux en augmentant la concentration en inhibiteur. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par l'analyse EDX.

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant de déterminer la composition de l'extrait d'ortie en exploitant des techniques complémentaires plus sophistiquées (RMN, Spectroscopie de masse, CPG-SM, XPS, etc.) en vue d'une meilleure connaissance de la molécule qui agit en tant qu'inhibiteur des réactions cathodiques. Il est également souhaitable d'étendre cette étude à d'autres réactions de cémentation des métaux nobles (Or, Ag, Pt, etc.). Enfin, il serait possible de tester cet inhibiteur vert qui montre son effet sur les réactions de réduction de proton et de l'oxygène dissous dans l'électrolyse des métaux en général.

- [1] J. E. Fergusson “The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects”. Pergamon Press, Oxford, (1990).
- [2] B. J. Alloway “Ayres, D. C., Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall”, London, (1997).
- [3] G. P. Power, I. M. Ritchie, “Modern aspect of electrochemistry”, vol. 11, éd. R.E.White, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Plenum Press, New York, (1975).
- [4] C. A. Fleming, *Hydrometallurgy*, 30(1992) 127.
- [5] D. J. MacKinnon, T. R. Ingraham, R. Kerby, *Can. Met. Quart.*, 10 (1971) 165.
- [6] S. Hassissene. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (1992).
- [7] T. Stefanowicz, M. Osinska, S. Napieraleska, *Hydrometallurgy*, 47 (1997) 69.
- [8] J. Hajdu, *Plat. and Surf. Finish.*, 29 (1996)
- [9] E. Guerra, D. B. Dreisinger, *Hydrometallurgy*, 51 (1999) 155.
- [10] H. H. Nguyen, T. Tran, P. L. M. Wong, *Hydrometallurgy*, 46 (1997) 55.
- [11] Y. J. Hsu, M. J. Kim, T. Tran, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 1617
- [12] G. Puvvada, T. Tran, *Hydrometallurgy*, 37 (1995) 193.
- [13] Y. C. Guan, K.N. Han, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1139.
- [14] A. Berkani. Thèse de doctorat, I.N.P.G, Grenoble, France, (1992).
- [15] P. Ozoil, J. C. Delachaume, W. G. Long. Actes de la deuxième conférence Maghrébine de génie des procédés, (1996) 688.
- [16] M. Fouletier, J. B. Mathieu et P. Noual. Ed, pluralis, Paris (1980).
- [17] J. W. Patterson, W. A. Jancuk. Proceeding of 32nd industrial waste conference, La Fayette (Ind, USA) 10-12 may (1977) 853.
- [18] T. Agelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis. *Environmental pollution*, 50, (1988) 243.
- [19] O. K. Abiola, J. O. E. Otaigbe, O. J. Kio, *Corros. Sci.*, 51 (2009)1879.
- [20] Kieu An NGO « Étude d'un système multi capteur pour la détection sélective des gaz » Thèse de doctorat, université Paul Cezanne Aix-Marseille III, France (2006).
- [21] Dinitto M. ((Dossier SAM –les métaux lourds)) école nationale supérieure des mines de saint Etienne (1997).
- [22] R. Jeannet et B. Chiron « Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués » éd. BRGM.
- [23] N. Akou « Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la côte de Bejaia » Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2010).

- [24] Y. Andrès, C. Faur-brasquet, C. Gérente et P. Le Cloirec « Elimination des ions métallique et des metalloïdes dans l'eau » *Technique de l'ingénieur w8000* (2007).
- [25] N. Babakhouya « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels » *Mémoire de magister, Université de Boumerdés* (2009).
- [26] *Journal officiel. décret exécutif N^o 93-160 V, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 juillet 1993.*
- [27] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka et D. D. Adrian "A Review of potentially low-cost sorbent for heavy metals". *Water Res.* 33 (1999) 2469.
- [28] B. H. Mahan, *Quimica. Curso Universitario. Fondo Educativo Inter americano S. A.* 1987.
- [29] R.J. Lantzy, F.T. Mc Kenzie, "Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (1979) 511.
- [30] J. M Phelan, D. L. Finnegan, D. S. Ballantine, W. H. Zoller, M. A. Hart et J. Moyers « Air borne aerosols measurements in the quiescent plume of Mount St. Helen » *Journal of Geophysics Research*, 90 (1980) 1093.
- [31] A. Horowitz "A primer on Trace Metal Sediment Chemistry", *United States Geological Survey* (1985).
- [32] J. O. Nriagu "A History of Global metal Pollution" *Science* 272 (1996) 223.
- [33] L. Sigg, P. Behra, et W. Stumm « *Chimie des Milieux aquatiques* » éd. Dunod, Paris, (2000) pp. 592.
- [34] M. Foster, P. Petocz, S. Samman, « Effects of zinc on plasma lipoprotein cholesterol concentrations in humans: A meta-analysis of randomized controlled trials » *Atherosclerosis* 210 (2010) 344.
- [35] P. S. Gilmour, A. Nyska, C. Mette, J. K. Schladweiler, J. McGee, G. Wallenborn, H. Judy, U. Richards, P. Kodavanti "Cardiovascular and blood coagulative effects of pulmonary zinc exposure" *Toxicology and Applied Pharmacology* 211 (2006) 41.
- [36] D. Pérez-Quintanilla, A. Sanchez, I. del Hierro, M. Fajardo, M., Sierra « Preparation, characterization, and Zn(2+) adsorption behavior of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole » *J Colloid Interface Sci.* 313(2) (2007) 551.
- [37] F. O. Johnson. E. T. Gilbreath, L. Ogden, T. C. Graham, S. Gorham "Reproductive and developmental toxicities of zinc supplemented rats" *Reproductive Toxicology* 31 (2011) 134.

- [38] J. Olugbenga, J. Owojori, J. A. Reinecke, A. B. Rozanov “Effects of salinity on partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*” *Soil Biology & Biochemistry* 40 (2008) 2385.
- [39] M. Wei-Chun, L. T.C. Bonten “Bioavailability pathways underlying zinc-induced avoidance behavior and reproduction toxicity in Lubricous *Rubellus* earthworms” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74 (2011) 1721.
- [40] K. Matsuzaki “Validation trial of Japan’s zinc water quality standard for aquatic life using field data” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74 (2011) 1808.
- [41] P. M. Giordano, J. J. Mortvedt, D. A. Mays “Effect of municipal wastes on crop yields and uptake of heavy metals” *Journal of Environmental Quality* 4(3) (1975) 394.
- [42] T. D. Hinesly, R. L. Jones, E. L. Ziegler et J. J. Tyler “Effects of annual and accumulative applications of sewage sludge on assimilation of zinc and cadmium by corn (*Zea mays* L.)” *Environmental Science and Technology* 11(2) (1977) 182.
- [43] I. K. McGrath et K. E. Giller “Mycorrhizal infection of clover is delayed in soils contaminated with heavy metals from past sewage sludge applications” *Soil Biology & Biochemistry* 22 (1990) 871.
- [44] A. C. Chang, T. C. Granato “A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sledges” *Journal of Environmental Quality* 21(4) (1992) 521.
- [45] A. H. L. Probst et B. Liao “Metal contamination of soils and crops affected by the Changzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)”. *Science of the Total Environment* 339(1-3) (2005) 153.
- [46] J. R. Hurlbut et C. Klein «*Manual de Mineralogia de Dana*”. Éd. Reverté, Barcelona (1985) 564.
- [47] H. K. Wedephl “The composition of the confinement crust” *Geochimica et cosmochimica Acta* 59(7) (1995) 1217.
- [48] E. Callender “*Heavy Metals in the Environment-Historical Trends*” Pergamon, Oxford (2003) 67.
- [49] *Britannica Encyclopedia*. Societal Commercial y Editorial Santiago Ltda, Lima, (2007) 2800.
- [50] L. Sigg, Behra, P. et W. Stumm, *Chimie des Milieux aquatiques*. éd. Dunod, Paris (2000) 592.
- [51] J. E. Fergusson “*The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and*

Health Effects” Pergamum Press, Oxford, (1990) 614.

[52] B. J. Alloway, D. C. Ayres “Chemical Principles of Environmental Pollution” Blackie Academia and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London, (1997) 394.

[53] G. S. Plumlee et T. L. Ziegler “The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials” Pergamon, Oxford, (2003)264.

[54] K. H. Summera, J. Lichtmaneggera, N. Bandowb, D. W. Choib, A. A. Dispiritob, B. Michalke “The biogenic methanobactin is an effective chelator for copper in a rat model for Wilson disease” Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 25 (2011) 36.

[55] M. C. Lim, A. M. C. Julian, F. B. Mercer, S. La Fontaine “Copper dependent interaction of glutaredoxin with the N termini of the copper- ATPases (ATP7A and ATP7B) defective in Menkes and Wilson diseases” Biochemical and Biophysical Research Communications 348 (2006) 428.

[56] A. Pichard « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés » INERIS.11 (2003) 66.

[57] L. D. Benefield & Morgan, J. M. Chemical precipitation. Dans R. D. Letterman (Ed) Water quality and treatment A Handbook of Community water Supplies (éd. 5th Edition, pp. 10.1-10.60). McGraw-HILL, INC. (1999).

[58] B. Levasseur. J. F. Blais. et G. Mercier «Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators» Environ. Technol. 26(4) (2005) 421.

[59] K. A. Baltpurvins, R. C. Burns et G. A. Lawrance «Heavy metals in wastewater: modelling the hydroxide precipitation of copper (II) from wastewater using lime as the precipitation». Waste Manage 1 (1996) 717.

[60] O. L. Sarrazin, M. J. Persin, M. M. Sniessen «Couplage complexation électrolyse-technique membranaire pour la récupération de métaux difficilement électrodéposables ». Congrès Int. : Technologies propres et Tech. Electriques de dépollution. Paris (1993) 149.

[61] B. C. Mondai et A. K. Das «Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview». J. Indian Chem. Soc. (2004) 95.

[62] R. S. Juang Lin, S. H. et T. Y. Wang «Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin». Chemosphere (2003) 122.

[63] S. H. Lin, S. L. Lai et H. G. Leo, «Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process». J. Hazard. Mater. 76 (2000) 139.

- [64] C. N. Mazidji, B. Koopman, G. Bitton "Chelating resin versus ion-exchange resin for heavy metal removal in toxicity fractionation" *Wat. Sci. Rech.* 33 (1992) 189.
- [65] V. Laforest, J. Bourgois, R. Hausler, «Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides». *Techniques de l'ingénieur* (2010).
- [66] Y. Andrés, C. Faur Brasquet, C. Gérente, P. Le Cloirec « Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau» *Techniques de l'ingénieur* (2007).
- [67] Z. Djedidi Drogui P. R. Ben Cheikh, G. Mercier et J. F. Blais «Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery». *J. Environ. Eng. Div. ASCE* (2005) 305.
- [68] N. Meunier, P. Drogui, C. Gourvenec, G. Mercier, R. Hausler et J. F. Blais «Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology». *Environ. Technol.* (2004) 235.
- [69] C. L. Lai et K. S. Lin «Sludge conditioning characteristics of copper Chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation». *J. Hazard. Mater.* (2006) 183.
- [70] C. Wingenfelder, G. H. Furrer et R. Schulin «Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites». *Environ. Sci. Technol* 5 (2005) 4606.
- [71] V. Inglezakis, H. Grigoropoulou «Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors». *Journal of Hazardous Materials* 10 (2004) 37.
- [72] A. Demirbas, « Heavy metal adsorption on to agro-based waste materials: A review». *Journal of Hazardous Materials* 10 (2008) 220.
- [73] G. Crini, E. Guibal, M. Morcellet, G. Torri, Badot, P.M..«Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications». Dans G. Crini, P.M. Badot, E. Guibal (Eds) *Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application* . Presses universitaires de Franche-comté. (2009).
- [74] J. Roussy, M. V. Vooren, B. A. Dempsey, E. Guibal «Influence of chitosane characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions». *Water Research* 39 (2005) 3247.
- [75] H. B. Bradl « Heavy metals in the environment» *Interface science and technology.* 6 (2005) 1.
- [76] G. P. Power, I. M. Ritchie « Modern aspect of electrochemistry », vol. 11, éd. R.E. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, Plenum Press, New york, (1975).
- [77] C. A. Fleming, *Hydrometallurgy* 30 (1992) 127.
- [78] D. J. MacKinnon, T. R. Ingraham, R. Kerby, *Can. Met. Quart.* 10 (1971) 165.

- [79] J. Hajdu, *Plat. and Surf. Finish.* 29 (1996).
- [80] R. Wiart, C. Bozhkov, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 73.
- [81] C. Bozhkov, M. Petrova, ST. Rashkov, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 1009.
- [82] A. Fontana, R. Winand, *Metallurgie XI-3-* (1971) 162.
- [83] O. Bockman, T. Ostvold, G. A. Voyiatzis, G. N. Papatheodorou, *Hydrometallurgy* 55 (2000) 93.
- [84] A. Berkani « Etude de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc en réacteur agité » Thèse de Doctorat, I.N.P. de Grenoble, France (1992).
- [85] E. Guerra, D. B. Dreisinger, *Hydrometallurgy* 51 (1999) 155.
- [86] H. H. Nguyen, T. Tran, P. L. M. Wong, *Hydrometallurgy* 46 (1997) 55.
- [87] Y. J. Hsu, M. J. Kim, T. Tran, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1617.
- [88] Y. C. Guan, K. N. Han, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1139.
- [89] M. Pourbaix, "Atlas d'Equilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars & Cie, Paris (1963).
- [90] M. Fouletier, J. B. Mathieu, P. Noual, « Les applications de l'électrochimie à l'hydrometallurgie » éd. Pluralis, Paris (1980).
- [91] G. Milazzo, S. Caroli « Tables of Standard Electrode Potentials » John Wiley & Sons, New York (1978).
- [92] J. W. Patterson, W. A. Jancuk « Cementation treatment of copper in wastewater » Proceeding of 32nd industrial waste conference, Lafayette (Ind, USA) 10-12 may, (1977), p. 853.
- [93] T. Agelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis, *Environmental pollution* 50 (1988) 243.
- [94] T. Agelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis, *Chemosphere* 14 (1985) 1001.
- [95] F. Lawson, Le ThiNhan, *Hydrometallurgy* 81 (1981) G4/1.
- [96] G. Puvvada, T. Tran, *Hydrometallurgy* 37 (1995) 193.
- [97] K. Zaghbi « Analyse de la cinétique de cémentation du cuivre par le zinc en milieu sulfate » Thèse de Doctorat, I.N.P. de Grenoble, France (1990).
- [98] C. C. Kenna, I. M. Ritchie, P. Singh, *hydrometallurgy* 23 (1990) 263.
- [99] L. Duval « Les Huiles Essentielles à l'officine » Thèse de Doctorat, Université de Médecine et de Pharmacie de Rouen, France (2012).
- [100] J. Brunechon « Pharmacognosie » Ecole technique de documentation, éd. Ravoilie (1987).
- [101] H. Bennar, L. Delbasse, C. Leseq, J. Bensaid, M. Fournier, P. Vadooren, C. Carnoy, L. Guyer et W. Werquin « Les différentes visions des arômes alimentaires » Projet DESS Qualimapa (USTL-Lille) (2001 – 2002).

- [102] C. J. Guy, J. F. Ida, D. Lord « Essential oils and microwave, extracts of cultivated plants » *Perfumer and Flavorist* 17 (1992) 34.
- [103] E. Jardé « Composition organique de boues résiduaire de stations d'épuration lorraines: caractérisation moléculaires et effets de la biodégradation » Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France (2002).
- [104] P. I. Penchev « Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2010).
- [105] J. E. Chrubasik, B. D. Roufogalis, H. Wagner, S. A. Chrubasik « A comprehensive review on nettle effect and efficacy profiles, Part I: Herbaurticae » *Phytomedicine* 14 (2007) 423.
- [106] J. M. Bisang, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 379.
- [107] R. S. Rickard, M. C. Feurstenau, *Transaction of the metallurgical Society of Aime* 242 (1968) 1487.
- [108] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, M. Saadawy « The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by Lupine extract » *Corros. Sci.* 51 (2009) 1038.
- [109] A. ZAABAR « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica L.*). Application de l'extrait à la corrosion » Thèse de doctorat, Université de Bejaia (2015).
- [110] L. Makhloufi, S. Bourouina, S. Haddad, *Electrochim. Acta* 37(10) (1992) 1779.
- [111] G.P. Power, I.M. Ritchie « Modern aspect of electrochemistry », vol. 11, éd. R. E. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, Plenum Press, New york, (1975).
- [112] L. Makhloufi, B. Saidani, C. Cachet, R. Wiart, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3159.
- [113] L. Makhloufi, B. Nguyen, *J. Soc. Alger. Chim.* 8 (1998) 141.
- [114] M. E. Wadsworth, J. D. Miller, hydrometallurgical process in: Sohn, H.Y and M.E. Wadsworth (Eds). Plenum press, N.Y. (1979)197.
- [115] E.E. Oguzie « Studies on the inhibitive effect of *Occimumviridis* extract on the acid corrosion of mild steel » *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 441.
- [116] C. Bozhkov, M. Petrova, ST. Rashkov, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 1009.
- [114] A. Fontana, R. Winand, *Metallurgie XI-3-* (1971) 162.
- [118] L. Makhloufi, S. Bourouina, S. Haddad, *Electrochim. Acta* 37(10) (1992) 1779.
- [119] L. Makhloufi, B. Saidani, C. Cachet, R. Wiart, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3159.
- [120] L. Makhloufi, B. Nguyen, *J. Soc. Alger. Chim.* 8 (1998) 141.

- [121] M. E. Wadsworth, J. D. Miller, hydrometallurgical process in: Sohn, H.Y and M.E. Wadsworth (Eds). Plenum press, N.Y. (1979)197.
- [122] R. M. Morrison, D. J. Mackinnon, J. M. Brannen, Hydrometallurgy 18 (1987)207.
- [123] E. C. Lee, F. Lawson, K. N.Han, Hydrometalurgy 3 (1978) 7.
- [124] G. P. Power, I. M. Ritchie, Aust. J. Chem. 29 (1976) 699.
- [125] W. W. Fisher, Hydrometallurgy **16** (1986) 55.
- [126] K. Zaghib, E. Chainet, B. Nguyen, J. Electrochem. Soc. 144(11)(1997) 3772.
- [127] G. Puvvada, T.Tran, Hydrometallurgy 37 (1995) 193.
- [128] K. Zaghib, E. Chainet, B. Nguyen « Potentialities of electrolysis aided cementation: Cu/Zn/SO₄²⁻ system» Electrochim. Acta 35(3) (1990) 657.
- [129] L. Makhloufi, B.Saidani, H. Hammache«Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron» Water Res. 34(9) (2000) 2517.
- [130] G. P. Power, I.M. Ritchie «Metal displacement (cementation) reactions: The mercury (II)/copper system» Electrochim. Acta 22 (1997) 365.
- [131] H. H. Nguyen, T. Tran, P. L. M. Wong, Hydrometallurgy 46 (1997) 55
- [132] L. Makhloufi, B. Saidani, H. Hammache « Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron » Water Res. 34(9) (2000) 2517.
- [133] M. El-Batouti « Removal of copper metal by cementation using a rotating iron cylinder » J. Colloid Interface Sci. 283 (2005) 123.
- [134] F. Gros, S. Baup, M. Arousseau « Copper cementation on zinc and iron mixtures: Part 1: Results on rotating disc electrode » Hydrometallurgy 106 (2011) 127.
- [135] C. C. Kenna, I. M. Ritchie, P. Singh, hydromettalurgy 23 (1990) 263.
- [136] L. Makhloufi, B. Saidani, C. Cachet, R. Wiart, Electrochim. Acta 43 (1998) 3159.
- [137] L. Makhloufi, B. Saidani, H. Hammache « Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron » Water Res. 34(9) (2000) 2517.
- [138] L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, N. Akilal, Y. Maloum, J. Appl. Electrochem. 30(10) (2000) 1143.
- [139] L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, Electrochem. Commun. **2**(8) (2000) 552.
- [140] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, Synth. Met. 123 (2001) 515.
- [141] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, Corros. Sci. 45 (2003) 2031
- [142] Z. Wang, D. Chen, L. Chen, Minerals Engineering 20 (2007) 581.

Résumé

Ce travail porte sur l'utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica L.*), non toxique, biodégradable et respectueux de l'environnement comme additif dans le processus de la cémentation du cuivre par le zinc en milieu sulfate acide. Cette démarche est préconisée pour limiter la réaction de réduction de l'hydrogène qui présente un effet néfaste sur la structure, la morphologie et le rendement du cuivre ainsi obtenu.

Les résultats obtenus ont montré que cet extrait inhibe de manière satisfaisante la réaction de réduction des protons. Cette étude nous a permis de mettre en évidence le rôle à la fois de cet extrait vert sur la morphologie du cuivre déposé sur la plaque de zinc et celui de l'inhibition des réactions parasites qui accompagnent le processus de cémentation.

Mots clés : zinc, cuivre, inhibiteur de corrosion, ortie, cémentation.